

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

# PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

"Estudio de la cinética electródica bajo la influencia de algunos compuestos hidrotrópicos sobre la reacción redox de la 2,6-DHAQ, para su posible aplicación en baterías de flujo redox"

# TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

# MAESTRO EN CIENCIAS

# PRESENTA

Q. Oscar Eduardo Nava Rivera

Tutor Principal: Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, abril 2025



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.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

# PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

"Estudio de la cinética electródica bajo la influencia de algunos compuestos hidrotrópicos sobre la reacción redox de la 2,6-DHAQ, para su posible aplicación en baterías de flujo redox"

# T E S I S PARA OPTAR POR EL GRADO DE

# **MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Oscar Eduardo Nava Rivera



Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2025

# Tabla de contenido

AGRADEC	IMIENTOS	i
LISTA DE /	ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	ii
INTRODU	CCIÓN	1
OBJETIVO	GENERAL	3
OBJETIVO	S PARTICULARES	3
HIPÓTESI	S	3
1. MAR	CO TEÓRICO	4
1.1.	Baterías de flujo redox	4
1.2.	Parámetros que afectan el desempeño de una batería de flujo redox	6
1.2.1	Electrodos	6
1.2.2	2. Solventes	7
1.2.3	Sustancias electroactivas	7
1.2.4	l. Concentración de las sustancias electroactivas	8
1.2.5	;. pH	8
1.2.6	. Membranas semipermeables	8
1.2.7	'. Temperatura	10
1.3.	Parámetros de evaluación del desempeño de una batería de flujo redox	11
1.4.	Baterías de flujo redox orgánicas acuosas	12
1.4.1	Generalidades del sistema Viológeno-TEMPO	12
1.4.2	Generalidades del sistema ACA-Ferrocianuro de potasio	12
1.4.3	Generalidades del sistema DHPS-Ferrocianuro de potasio	13
1.4.4	Generalidades del sistema 2,6-DHAQ-Ferrocianuro de potasio	13
1.4.5	Generalidades del sistema 1,4-CDHAQ -Ferrocianuro de potasio	14
1.5.	Hidrótropos	16
1.6.	Hidrótropos usados en baterías de flujo redox orgánicas acuosas	18
1.6.1	Generalidades del sistema FMN-Na + nicotinamida-Ferrocianuro de potasio	18
1.6.2 pota	<ol> <li>Generalidades del sistema 1,8-DHAQ + Hidróxido de colina-Ferrocianuro de</li> <li>18</li> </ol>	
1.6.3	Generalidades en el estudio de la solubilidad de sustancias electroactivas con	
hidro	útropos	19
1.6.4	Generalidades del sistema AlCl <sub>3</sub> -Hidroquinona + urea	20
1.7.	Método de Nicholson: determinación de la constante cinética heterogénea	22
2. MET	ODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25

2.1.	. De	eterminación del área electroactiva del electrodo2	6
2	2.1.1.	Gráfico <i>i vs E</i> de corriente muestreada2	6
2	.1.2.	Cronoamperometría2	6
2.2.	. Vo	oltamperometrías cíclicas	7
2	.2.1.	Determinación de los parámetros cinéticos y de los coeficientes de difusión 2	8
2.3.	. Pr	uebas en la batería de flujo redox2	9
3. R	RESULTA	ADOS Y DISCUSIÓN	2
3.1.	. De	eterminación del área electroactiva del electrodo	2
3.2. coe	. M	étodo de Nicholson: Determinación de la constante cinética heterogénea y de los es de difusión	6
3	.2.1.	Voltamperometrías cíclicas	6
3	.2.2.	Método de Nicholson: Determinación de la constante cinética heterogénea 4	2
3	.2.3.	Influencia de las variables de estudio sobre los coeficientes de difusión4	8
3.3.	. Pr	uebas en la batería de flujo redox4	9
4. C	ONCLU	JSIONES	8
5. R	REFEREN	NCIAS	9
6. A	NEXOS	б б	5
6.1.	. Vo	oltamperogramas cíclicos (Método de Nicholson)6	5
6.2.	. Pr	uebas estadísticas	3
6.3.	. Di	agramas de Pourbaix	6
6.4.	. Di	agrama de Nyquist	7
6.5.	. Fig	guras	8
6.6.	. M	edidas de los componentes del reactor8	9
6.7.	. Cá	ilculos	9

# AGRADECIMIENTOS

A mi madre, por su apoyo.

Al CONAHCyT por el financiamiento al proyecto 292862 del Fondo sectorial CONAHCyT-SENER, sustentabilidad energética, actualmente Programa F003. También, al CONAHCyT por la beca mensual brindada a lo largo de dos años para el desarrollo de este proyecto, CVU: 1270390.

A mi asesor de maestría, el Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez, por el tiempo invertido, por sus consejos y la asesoría brindada para la elaboración de este trabajo.

A mis sinodales en este trabajo, el Dr. Juan Manuel Aceves Hernández, el Dr. Eugenio Octavio Reyes Salas, la Dra. Margarita Miranda Hernández, el Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe y al Dr. Arturo de Jesús García Mendoza por el tiempo invertido, por sus observaciones, críticas y correcciones acerca de este trabajo.

A la Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez, al Dr. Rodrigo Mayén Mondragón, al Dr. Gustavo Aparicio Mauricio, al Dr. Isidro Juvenal González Panzo y al Dr. Martín Rogelio Cruz Díaz por el tiempo invertido, por sus consejos, observaciones, críticas y correcciones acerca de este trabajo.

Al Dr. Julio Cesar Morales Mejía, al Dr. Enrique Ramón Ángeles Anguiano y al Dr. Pablo Arturo Martínez Soriano por el apoyo y las facilidades en la parte experimental brindadas para la elaboración de este trabajo.

A mis compañeros y amigos, Isaac Rodríguez Hernández, Yunuen Rosas Torres, Sandra Gachuz Serrano y Karina del Castillo por apoyarme a lo largo del desarrollo del proyecto.

	,	/
I IOTA D		
		Y SIMBOLOS
	,	

AC	CRÓNIMOS	ABRE	VIATURAS
2,6-DHAQ	2.6-dihidroxiantraquinona	CF	Cafeína
RFB	Redox Flow Battery	NA	Nicotinamida
VRFB	Vanadium Redox Flow	UR	Urea
	Battery		
ARFB	Aqueous Redox Flow	Viol.	Viológeno
	Battery		Ũ
OARFB	Organic Aqueous Redox	AQ	Antraquinona
	Flow Battery		-
CstC	Constant Current	MeV	Metilviológeno
PAQS	Poly(anthraquinonylsulfide)	PPy	Polypyrrole
PTCDA	Perylene-3,4,9,10-	K <sub>2</sub> TP	Tereftalato de
	tetracarboxylic dianhydride		dipotasio
SoC	State of Charge		
OCP	Open Circuit Potential		
CV	Cyclic Voltammetry		
LSV	Linear Sweep Voltammetry		
ACA	Ácido 7,8-carboxílico de		
	aloxazina		
DFT	Density Functional Theory		
DHPS	7,8-dihydroxyphenazine-2-		
	sulfonic acid		
DHPC	7,8-dihydroxyphenazine-2-		
	carboxylic acid		
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-		
4.4.00	1-yl)oxyl		
1,4-CDHAQ	1,4-ainyaroxy-2-		
	carboxymethyl-9,10-		
EMNI-No	Sodium flavin		
i wiin-ina	mononucleotide		
1 8-DHAO	1 8-dihidroxiantraquinona		
CHO	Choline hydroxide		
4-OH-TEMPO	4-bydroxy-2.2.6.6-		
	tetramethylpiperidin-1-oxyl		
AQDS	Anthraquinone-2.7-		
	disulfonate		
BDS	4,5-dihydroxy-1,3-		
	benzenedisulfonate		
NaXS	Sodium xylenesulfonate		
NapTS	Sodium para-		
	toluenesulfonate		
TBA	Ter-butanol		
NMR	Nuclear Magnetic		
	Resonance		
MII	Membrana de intercambio		
	iónico		
GO	Graphene oxide		
EC	Ethylene carbonate		
PC	Propylene carbonate		
DEC	Diethvl carbonate		

ENH	Electrodo normal de hidrógeno	
PEIS	Potentiostatic electrochemical impedance	
	spectroscopy	
PANI	Polyaniline	
DHBQDS	2,5-dihydroxy-1,4-	
	benzoquinone disodium salt	
NARFB	Non Aqueous Redox Flow	
	Battery	

Símbolos					
Nombre	Símbolo	Unidades			
Coeficiente de difusión	$D_x$	$\frac{cm^2}{s}$			
Desviación estándar	σ	Las mismas que los datos			
Potencial formal	$E^{\circ}$	V			
Constante de Faraday	F	$\frac{c}{mol \ e^{-}}$			
Constante cinética heterogénea	k	$\frac{cm}{s}$			
Constante universal de los gases	R	$\frac{J}{K mol}$			
Temperatura	Т	°K, °C			
Coeficiente de transferencia de carga	α	Adimensional			
Diferencia entre los potenciales de pico catódico y anódico	$\Delta E_p$	mV			

# INTRODUCCIÓN

El presente trabajo hace referencia a las baterías de flujo redox (RFB por sus siglas en inglés), éstas, son un tipo de baterías que contienen a las sustancias electroactivas en estado líquido y almacenadas fuera de la batería. El diseño general de las RFB consta de dos celdas separadas por una membrana de intercambio iónico, se tienen dos electrodos de un material conductor en cada celda, el ánodo y el cátodo, en los cuales se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción dependiendo de si la batería se encuentra en un proceso de carga o de descarga.

Las RFB están pensadas principalmente para:

- Almacenar energía de fuentes intermitentes como la energía solar y la eólica.
- Proporcionar energía de respaldo.
- Fuentes de alimentación remota, aplicaciones fuera de la red.

El desarrollo del primer modelo de batería de flujo redox, fue la batería de flujo redox de vanadio (VRFB por sus siglas en inglés), y se llevaron a cabo en la universidad de Nueva Gales del Sur en Sydney, Australia, esto fue realizado por Skillas-Kazakos y su equipo de trabajo en 1984.

Las principales ventajas del sistema de vanadio son la vida indefinida de los electrolitos y la minimización de residuos, sin embargo, los electrolitos de vanadio son sustancias tóxicas y altamente corrosivas por el medio ácido en que se utilizan lo que las hace peligrosas para las personas que interactúen con ellas. Otro inconveniente de las VRFB es que cuando se trabaja por encima de los 50°C, el ion VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (vanadio V) precipita fácilmente en forma de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el cuál es un proceso endotérmico, acelerado y favorecido por el aumento de temperatura (Trevethan, 2020 y Laguna, 2022), esto limita la posibilidad de conseguir mejores desempeños en una RFB de la mano del aumento de temperatura.

En la actualidad la investigación y desarrollo de las baterías de flujo redox orgánicas acuosas (AORFB por sus siglas en inglés) se encuentran en auge, estas, son un tipo de RFB que tienen como característica principal el uso de compuestos orgánicos como sustancias electroactivas disueltas en agua. En solución acuosa, la mayoría de las sustancias electroactivas presentan solubilidades >0.5 M, mientras que algunas otras llegan a presentar solubilidades en agua de hasta 4.3 M, además, muchas sustancias electroactivas pueden desempeñarse a temperaturas elevadas, debido a estas características se tiene especial interés en el desarrollo de las AORFB. (Li *et al.*, 2022)

Los materiales orgánicos suelen ser más abundantes y menos tóxicos que los materiales inorgánicos, esto trae consigo mayor accesibilidad a las materias primas y más seguridad para el usuario de las RFB, además, estos materiales pueden conducir a menores costos generales del sistema. Una gran ventaja de las sustancias electroactivas orgánicas sobre las inorgánicas es que su estructura se puede modificar y con esto cambiar sus potenciales redox, solubilidades y estabilidades específicas.

En la figura 1 se muestran ejemplos de algunas de las estructuras de las sustancias electroactivas comúnmente usadas en las AORFB.



**Figura 1**. Algunas moléculas orgánicas empleadas como sustancias electroactivas en baterías. Imagen tomada de *Li et al.*, 2022. Los acrónimos y abreviaturas se refieren a AQ-Antraquinona, PANI-Polyaniline, PPy-Polypyrrole, PAQS-Poly(anthraquinonylsulfide), K<sub>2</sub>TP-Tereftalato de dipotasio, DHBQDS-2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone disodium salt y PTCDA-Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride.

Hasta ahora hemos mencionado que uno de los principales atractivos de las AORFB son las altas concentraciones que pueden alcanzar sus especies electroactivas, sin embargo, ésta característica aún puede mejorar, justamente en este trabajo nos enfocaremos en ese respecto, con el uso de sustancias hidrotrópicas o hidrótropos, éstos, son compuestos anfifílicos, que poseen en su estructura una fracción mayormente hidrofílica y por ende son solubles en agua, aunque también están compuestos por una pequeña fracción hidrofóbica. En general los hidrótropos actúan alterando las interacciones del solvente con el soluto. (Zakharova *et al.*, 2023)

La pretención de este trabajo es explorar el uso de algunas sustancias hidrotrópicas para mejorar la solubilidad de una sustancia electroactiva de interés. la 2.6dihidroxiantraquinona, mejorar la solubilidad de la 2,6-DHAQ tiene como finalidad intentar conseguir mayores densidades de corriente al utilizar esta sustancia electroactiva en una batería de flujo redox acoplada con el ferrocianuro de potasio como anolito. Además, se determinará por medio del método de Nicholson la constante cinética heterogénea de la reducción de la 2,6-DHAQ, método que se basa en el aumento de la velocidad de barrido en función del parámetro  $\Psi$ , así, la pendiente de la relación lineal entre  $\Psi$  vs.  $\frac{1}{v^{0.5}}$ , proporciona el valor de la constante cinética heterogénea, con lo anterior se tratará de elucidar cómo interactúa la 2,6-DHAQ con las sustancias hidrotrópicas.

# **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar cómo afecta la adición de algunos hidrótropos a la cinética de reducción de la 2,6dihidroxiantraquinona por medio del método de Nicholson, determinando la variación de la constante cinética heterogénea con cada una de las variables de estudio.

# **OBJETIVOS PARTICULARES**

Evaluar si la adición de la urea, la cafeína, la nicotinamida, así como la variación en la temperatura tienen un impacto significativo sobre la constante cinética heterogénea y el coeficiente de difusión en la reducción de la 2,6-DHAQ, aumentando o disminuyendo sus valores.

Valorar si la adición de la urea, la cafeína o la nicotinamida promueven la solubilidad de una solución saturada de 2,6-DHAQ, y al probarse este electrolito en una BFR se logran conseguir mayores densidades de corriente comparado con el blanco en las curvas de polarización.

# **HIPÓTESIS**

Si se determina la constante cinética heterogénea de la 2,6-DHAQ en presencia de los hidrótropos el valor de la constante cinética disminuirá, por otro lado, si la determinación se realiza en presencia de temperatura elevada, la constante cinética heterogénea aumentará. Las mismas tendencias se esperan si se evalúa el coeficiente de difusión de la 2,6-DHAQ en función de los hidrótropos y de la temperatura.

Si se adiciona urea, cafeína o nicotinamida a una solución saturada de 2,6-DHAQ, estas sustancias solubilizarán la fracción insoluble de la 2,6-DHAQ, entonces, si se prueban en una RFB las soluciones ya solubilizadas se obtendrán mayores densidades de corriente al momento de obtener curvas de polarización para cada tratamiento.

# 1. MARCO TEÓRICO

# 1.1. Baterías de flujo redox

Las baterías de flujo redox son una tecnología de interés para resolver el problema del almacenamiento de las energías limpias. El mayor atractivo de las RFB es que utilizan electrolitos líquidos almacenados fuera de la batería (así, si se deseara escalar la cantidad de energía total únicamente bastaría con proveer tanques de mayor capacidad para guardar mayores cantidades de electrolito), además, la descarga de energía es de mayor duración, haciendo este proceso mucho más económico y su diseño es más flexible en comparación con otro tipo de baterías.

El diseño general de una RFB consta de dos celdas separadas por una membrana de intercambio iónico, en cada una de las celdas se produce una semirreacción redox, y los iones que mantienen el balance de materia y carga pasan a través de la membrana. Se tienen dos electrodos de un material conductor, el ánodo y el cátodo, en los cuales se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción dependiendo de si la batería se encuentra en un proceso de carga o de descarga. Las soluciones líquidas de electrolitos se almacenan en tanques externos y estos son bombeados hacia las celdas por una bomba de flujo cuando se desea cargar o descargar la batería. En la figura 2 se observa el esquema general de una RFB.





Las RFB tienen ventajas muy específicas de acuerdo con Laguna, 2022, estas son:

- Las reacciones electroquímicas son reversibles, lo que permite que el sistema de almacenamiento lleve a cabo transformaciones electroquímicas y así se genere energía eléctrica y viceversa.
- El área del electrodo y el número de celdas apiladas ("stacks") en la batería determinan la potencia del sistema.

- La capacidad de la batería está determinada por el volumen y la concentración de las especies electroactivas almacenadas en tanques externos.
- La conversión de energía está separada del almacenamiento de energía, lo que permite un dimensionamiento independiente de la potencia y la capacidad.
- No se producen autodescargas, ya que los dos electrolitos se almacenan en tanques diferentes y las celdas pueden dejarse descargadas durante largos periodos de tiempo sin efectos negativos.
- Requieren poco mantenimiento.

En una RFB se debe evitar en la medida de lo posible la descomposición química de las especies electroactivas, por ello, se buscan electrolitos que sean estables en solución después de llevar a cabo procesos óxido-reducción continuamente. También se busca evitar que haya un cruzamiento de los electrolitos o sus fragmentos de descomposición a través de la membrana, evitando en gran medida la contaminación del cátodo o el ánodo, y como consecuencia una baja eficiencia de la celda y la pérdida de capacidad de la batería.

Un punto importante que se debe cuidar en las RFB es evitar las fugas de los electrolitos a través del sistema de bombeo, esto debido al hecho de que si las especies electroactivas son tóxicas o corrosivas se corre un riesgo a la salud de los seres humanos que estén en contacto con ellos.

Para reducir el manejo de sustancias tóxicas o peligrosas para la salud humana se prefieren las baterías de flujo redox acuosas (ARFB) sobre sus contrapartes no acuosas que suelen usar solventes orgánicos dañinos para la salud humana y que su manipulación es riesgosa. Las ARFB presentan ciertas ventajas sobre las RFB no acuosas, por ejemplo:

- Mayor conductividad iónica (tanto de los electrolitos como del separador).
- Poseen mayor versatilidad al desempeñarse a altas temperaturas.
- Son más seguras de operar.

Sin embargo, las ARFB tienen también algunas limitaciones, la principal es la baja ventana electroquímica del agua, (1.23 V *vs. ENH* a condiciones estándar (Li *et al.*, 2022, Ma *et al.*, 2023 y Peljo & Girault, 2018)), así como los problemas de solubilidad que presentan algunos electrolitos en solución acuosa, lo que dificulta alcanzar concentraciones elevadas para aplicaciones en ARFB.

# 1.2. Parámetros que afectan el desempeño de una batería de flujo redox

De acuerdo con Li *et al.*, 2022, la variación de los parámetros enlistados a continuación impacta de manera individual o en conjunto el desempeño de una RFB, y pueden afectar directamente la densidad de energía producida, la cinética y la reversibilidad de las reacciones electroquímicas de los electrolitos y la eficiencia de los ciclos de trabajo, etc.

# 1.2.1. Electrodos

De acuerdo con Laguna, 2022 y Leuaa *et al.*, 2020, los electrodos son los conductores que se utilizan para mantener en contacto el sistema de medida con el electrolito y se conocen como ánodo y cátodo.

- Ánodo: En él se lleva a cabo la oxidación (durante el proceso de carga de la RFB), se encuentra a un potencial mayor respecto al cátodo.
- Cátodo: En él se lleva a cabo la reducción (durante el proceso de carga de la RFB), se encuentra a un potencial menor respecto al ánodo.

Cabe mencionar que la polarización de los electrodos se invierte durante el proceso de descarga de la batería, y por ende las especies cargadas cambian de dirección cuando cambia el proceso.

El carbono fibroso es el material más socorrido como electrodo en baterías debido a su alta conductividad eléctrica y buena estabilidad química, se suele usar en diversas presentaciones: granular, de malla, fieltro, nanotubo de carbono, papel grafito, telas de carbono, así como también carbono en forma de grafeno y óxido de grafeno. El diseño de electrodos sobre estructuras porosas o geométricas con una alta superficie promueven las reacciones electroquímicas rápidas y de excelente transporte de electrones, que es la clave para impulsar la rapidez de las reacciones redox y la eficiencia de las RFB.

La porosidad de los electrodos, el tamaño de los poros y su forma determinan la humectabilidad del electrodo, afectando el transporte de masa de las especies activas de forma significativa.

Una de las maneras para modificar los electrodos a base de carbono es introduciendo sobre ellos metales (Ir, Bi, Pt) u óxidos metálicos (SnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) como catalizadores para acelerar la cinética de las reacciones redox de los electrolitos. También, la funcionalización directa de los electrodos a base de carbono con grupos que contienen oxígeno mediante tratamientos térmicos, químicos y electroquímicos es una buena manera de dopar y mejorar estos electrodos, esto con el fin de aumentar la hidrofilicidad superficial, además de catalizar las reacciones redox.

Aunado a lo anterior, de acuerdo con Trevethan, 2020, el electrodo ideal debe cumplir los siguientes puntos:

- Poseer un área altamente electroactiva.
- Poseer una baja resistividad eléctrica.
- Ser resistente a la oxidación.

- Poseer la capacidad de operar a altas densidades de corriente.
- Poseer alta resistencia mecánica.
- Poseer una larga vida útil.

### 1.2.2. Solventes

Los solventes por utilizar deben cumplir algunas características:

- Poseer una baja viscosidad, además de solvatar adecuadamente al electrolito para alcanzar un rápido transporte de iones en el proceso de carga y descarga de la batería.
- Poseer una alta conductividad iónica, para hacer más eficiente la transferencia iónica entre los electrodos.
- Poseer una alta estabilidad electroquímica, además de que su ventana electroquímica debe encontrarse dentro del intervalo de operación de la batería o por encima del mismo.
- Poseer una alta estabilidad térmica, ya que, según lo reportado por Li *et al.*, 2022 a temperaturas elevadas se genera una mayor densidad de energía producida por la batería.
- Poseer baja toxicidad, ser de fácil acceso y de una preparación simple.

### 1.2.3. Sustancias electroactivas

El par de sustancias electroactivas a elegir juega un rol muy importante, ya que afecta directamente la densidad de energía producida por la batería, los ciclos de trabajo, los posibles fenómenos de entrecruzamiento de sustancias del cátodo al ánodo o viceversa, etc.

Las sustancias electroactivas deben cumplir una serie de especificaciones para un buen desempeño de la batería. Se deben seleccionar en función de una cinética rápida en la interfase electrodo-electrolito, deben presentar un OCP relativamente grande, la materia prima de la que proviene debe ser abundante, se debe tener fácil acceso a dichas sustancias y de preferencia ser sustancias amigables con el medio ambiente o de muy baja toxicidad.

Las reacciones redox de muchas sustancias electroactivas orgánicas a menudo están acompañadas de cambios estructurales mínimos y rearreglos de sus enlaces que son altamente reversibles, dando como resultado cinéticas rápidas, por esto el interés actual acerca del uso de sustancias electroactivas orgánicas sobre las inorgánicas. Una opción que ayuda a conseguir reacciones redox rápidas es la de aportar a la estructura de la molécula orgánica una alta conjugación.

# 1.2.4. Concentración de las sustancias electroactivas

La concentración de las sustancias electroactivas a estudiar es importante porque puede impactar positiva o negativamente en el desempeño de la batería, mencionaremos algunas ventajas y desventajas de utilizar sustancias electroactivas en altas concentraciones.

Ventajas de usar sustancias electroactivas en bajas concentraciones: menor viscosidad, mejora en la humectabilidad interfacial en el electrodo, poseen mayores conductividades iónicas y bajas impedancias interfaciales electrolito/electrodo.

Ventajas de usar sustancias electroactivas concentrados: se obtienen especies electroactivas térmicamente más estables y de menor volatilidad, presentan una disminución del efecto de entrecruzamiento a través de la membrana de intercambio iónico, reducen en menor medida el fenómeno de la disolución y generan mayores densidades de corriente en el proceso de descarga de la batería. Además, las sustancias electroactivas altamente concentradas pueden ayudar a suprimir las reacciones electroquímicas del solvente en la superficie del electrodo y por ende su descomposición.

Desventajas de usar sustancias electroactivas concentradas: Generación de una alta viscosidad de la solución, bajo desempeño dinámico, cinéticas más lentas de las reacciones redox, reducción de la movilidad y de la conductividad iónica.

## 1.2.5. pH

El valor de pH de los electrolitos en solución juega un papel importante en el desempeño de una batería, este parámetro afecta directamente la solubilidad del electrolito, y puede definir la carga que presentará el mismo, ayudando a predecir el tipo de interacciones que tendrá con el solvente u otros componentes de la batería. Otro aspecto interesante es que, de acuerdo con el valor de pH de la solución de trabajo, se debe considerar el uso de una membrana de intercambio catiónico o aniónico, según el tipo de iones que se desee atraviesen la membrana semipermeable.

En el caso específico de las RFB, el pH de trabajo afecta directamente el tipo de materiales de construcción de la batería, se debe considerar este factor para evitar fenómenos de corrosión en la estructura de esta.

La mayoría de los electrolitos orgánicos y en específico los derivados de las quinonas, tienen la ventaja y versatilidad de que pueden desempeñarse en condiciones ácidas, neutras o básicas, según convenga.

#### **1.2.6.** Membranas semipermeables

De acuerdo con lo descrito por Trevethan, 2020, las membranas semipermeables en las RFB son fundamentales para el transporte de los iones soporte y para el balance de cargas entre las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en los electrodos, cuando las membranas contienen grupos cargados, se llaman "membranas de intercambio iónico" y se subdividen en:

• Membranas de intercambio catiónico

- Membranas de intercambio aniónico
- Membranas de intercambio anfóteras

Las membranas de intercambio iónico (MII) constan de una estructura porosa (generalmente cadenas de polímeros entrelazadas) que contienen cargas fijas neutralizadas con cargas opuestas móviles, la función de las cargas fijas es repeler iones de la misma carga mientras que la membrana permanece permeable a iones de carga opuesta.

Según Laguna, 2022, la membrana ideal debe cumplir los siguientes requisitos:

- Alta conductividad iónica.
- Alta selectividad de iones.
- Estabilidad química y mecánica.
- Larga vida útil.

El reto principal por superar para las membranas de intercambio iónico usadas en baterías es la disminución del fenómeno de cruzamiento de los electrolitos del compartimento anódico al catódico o viceversa, después de cierto número de ciclos de trabajo. Algunos de los métodos en los que se basan las membranas para evitar el cruzamiento de especies son:

- La repulsión de cargas.
- El confinamiento de los electrolitos por efecto estérico.

Actualmente se estudian y proponen métodos para eficientizar a las membranas comerciales, por ejemplo, modificando sus grupos funcionales vía una reacción química, ya sea, cambiando la carga de las moléculas por la modificación del pH, adicionando grupos estratégicamente activos a la matriz de la membrana, oxidando o reduciendo grupos funcionales dentro de la membrana, entre otras.

Algunas de las membranas comerciales más utilizadas en el estudio de RFB son:

- Nafion
- Óxido de grafeno (GO)
- Celgard
- Nepem
- Neospeta
- Daramic
- S-Radel®
- Selemion

# 1.2.7. Temperatura

La importancia de la temperatura en el desempeño de una RFB afecta directamente la densidad de energía producida (aumentándola), favoreciendo la cinética de las reacciones redox y disminuyendo la viscosidad de las soluciones, así como también contribuyendo con la disminución la resistencia interfacial que afecta directamente la difusión de los iones. Como ejemplo de las ventajas de desempeñar una batería a altas temperaturas, Lin *et al.,* 2015, reporta que la RFB basada en el sistema de 2,6-DHAQ<sup>2-/4-</sup>||Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> a temperatura ambiente produjo una densidad de energía >0.45 W cm<sup>-2</sup>, y el mismo sistema a 45°C produjo una densidad de energía de 0.7 W cm<sup>-2</sup>.

En general solventes con alto punto de ebullición son adecuados para baterías proyectadas para trabajar a altas temperaturas. Ésteres tales como, carbonato de etileno (EC por sus siglas en inglés), carbonato de propileno (PC por sus siglas en inglés) y carbonato de dietilo (DEC por sus siglas en inglés) con altos puntos de ebullición son estudiados para procesos en baterías arriba de 60°C.

Es importante considerar que a mayores temperaturas de trabajo el fenómeno de disolución del electrolito y cruzamiento de este se acrecienta, además del posible riesgo de evaporación del solvente, si no se elige adecuadamente.

# 1.3. Parámetros de evaluación del desempeño de una batería de flujo redox

Algunos parámetros de evaluación del desempeño de las RFB según Zhang *et al.,* 2014 son los siguientes:

#### Eficiencia coulómbica

$$CE = \frac{I_D t_D}{I_C t_C} * 100\%$$

 $I_D e I_C$  son las corrientes de descarga y carga de la celda,  $t_D y t_C$  son los tiempos de descarga y carga respectivamente.

#### Eficiencia voltaica

$$VE = \frac{V_D}{V_C} * 100\%$$

 $V_{\rm D}$  e  $V_{\rm C}$  son los voltajes promedio de descarga y carga de la celda durante su funcionamiento.

#### Eficiencia energética

$$EE = \frac{I_D V_D}{I_C V_C} * 100\%$$

 $I_D V_D e I_C V_C$  son los voltajes promedio y las corrientes de descarga y carga de la celda.

# 1.4. Baterías de flujo redox orgánicas acuosas

La característica principal de las baterías orgánicas acuosas es, como su nombre indica, que éstas se componen de electrolitos orgánicos disueltos en un medio acuoso, ya sea a pH ácido, básico o neutro. Las baterías de flujo redox orgánicas acuosas suelen exhibir capacidades más altas (>15 Ah/L) que sus contrapartes orgánicas no acuosas. (Li *et al.,* 2022)

A continuación, se describen de manera general algunas de las AORFB. Al final de la sección, en la tabla 4, se muestra información acerca del desempeño de las baterías mencionadas.

# 1.4.1. Generalidades del sistema Viológeno-TEMPO

Los polímeros orgánicos como materiales activos para las baterías de flujo redox acuosas fueron propuestos por Janoschka y colaboradores. Este modelo de batería en la semicelda negativa contiene viológeno (derivado de 4,4'-bipiridina - yoduro de N-metilpiridinio) y en la semicelda positiva, compuesta por TEMPO (2,2,6,6,-tetrametilpiperidiniloxilo). Sistema Viol<sup>2+</sup>/Viol<sup>+\*</sup>||TEMPO/TEMPO<sup>+</sup>.

Al cargar la batería, el catión viológeno divalente (Viol<sup>2+</sup>) se reduce a un catión radical monovalente (Viol<sup>+\*</sup>) en el cátodo, mientras que el TEMPO se oxida y forma un catión oxamonio (TEMPO<sup>+</sup>) en el ánodo. Esto se acompaña de un fuerte cambio de color, de ocre a azul y de naranja a amarillo para Viol<sup>2+</sup>/Viol<sup>+\*</sup> y TEMPO/TEMPO<sup>+</sup>, respectivamente.

Lo antes descrito se puede visualizar en las semirreacciones involucradas en la carga de la batería:

Reducción en el cátodo (polo negativo):

 $1e^{-} + Viol^{2+} = -0.30 \vee vs. ENH$ 

Oxidación en el ánodo (polo positivo):

TEMPO  $\checkmark$  TEMPO<sup>+</sup> + 1e<sup>-</sup> .....( $E^{\circ}$  = 0.90 V vs. ENH)

El principal desafío de investigación para este sistema es el cómo disminuir el aumento de la viscosidad del electrolito causado por la disolución de una cantidad considerable de especies poliméricas. Además, la densidad de energía de este sistema (10 Wh dm<sup>-3</sup>) es ligeramente inferior a las VRFB (20-35 Wh dm<sup>-3</sup>), sin embargo, este sistema puede mejorarse con la adición de especies activas que impliquen la transferencia de más de un electrón. (Leung *et al.*, 2017)

## 1.4.2. Generalidades del sistema ACA-Ferrocianuro de potasio

Lin *et al.*, 2016 sintetizó el ácido 7,8-carboxílico de aloxazina (ACA) a partir de la reacción entre el ácido o-fenilendiamina-4-carboxílico y la aloxana en ácido acético y bórico, la funcionalización de la aloxazina con grupos de ácido carboxílicos hace a la molécula altamente soluble en medio alcalino.

Las reacciones involucradas en la carga de la batería son:

Reducción en el cátodo (polo negativo):

2e<sup>-</sup> + ACA<sup>3-</sup> ACA<sup>5-</sup>.....(*E*° = -0.62 V vs. ENH)

Oxidación en el ánodo (polo positivo):

FeCN<sub>6</sub><sup>4-</sup>  $\leftarrow$  FeCN<sub>6</sub><sup>3-</sup> + 1e<sup>-</sup> ....( $E^{\circ}$  = 0.49 V vs. ENH)

Por medio de un estudio de disco rotatorio se determinó la constante cinética de reducción del ACA, obteniéndose un valor de 1.2x10<sup>-5</sup> cm/s.

#### 1.4.3. Generalidades del sistema DHPS-Ferrocianuro de potasio

Hollas *et al.*, 2018 sintetizó dos derivados de la fenacina como sustancias electroactivas basándose en un análisis de DFT (Density Functional Theory), el ácido 7,8dihidroxifenazina-2-sulfónico (DHPS) y el ácido 7,8-dihidroxifenazina-2-carboxílico (DHPC), ambas sustancias en 1 M de NaOH aumentaron su solubilidad hasta 1.45 M y 0.95 M respectivamente. El DHPS y el DHPC presentaron potenciales formales de -0.863 V y - 0.883 V (*vs. ENH*) respectivamente, determinados mediante voltamperometría cíclica. Debido a su alta solubilidad el DHPS fue elegido la especie electroactiva en una RFB acoplada al ferrocianuro de potasio.

Las reacciones involucradas en la carga de la batería son:

Reducción en el cátodo (polo negativo):

2e<sup>-</sup> + DHPS<sup>3-</sup> DHPS<sup>5-</sup>.....(E<sup>°</sup> = -0.883 V vs. ENH)

Oxidación en el ánodo (polo positivo):

FeCN<sub>6</sub><sup>4-</sup>  $\leftarrow$  FeCN<sub>6</sub><sup>3-</sup> + 1e<sup>-</sup> .....( $E^{\circ}$  = 0.49 V vs. ENH)

## 1.4.4. Generalidades del sistema 2,6-DHAQ-Ferrocianuro de potasio

Una de las propuestas actuales más prometedoras en el desarrollo de AORFB es el sistema 2,6-DHAQ-ferrocianuro de potasio, desarrollado por Lin *et al.*, 2015, por un lado, el uso de la 2,6-DHAQ, un derivado de la antraquinona de relativa fácil adquisición, el cual puede ser adaptado en medio ácido o básico según convenga. Por otro lado, el uso de un compuesto organometálico, el ferrocianuro de potasio, un aditivo de alimentos, que no es tóxico, no es volátil, no es corrosivo y de relativa fácil adquisición.

Trabajar con la 2,6-DHAQ además de las ventajas antes mencionadas tiene una ventaja sobre otros electrolitos orgánicos, como explican Cao *et al.*, 2018 y Trevethan, 2020, y es que, los derivados de la antraquinona (y otras moléculas con enlaces C-C altamente conjugados con el grupo cetona) muestran las cinéticas redox más rápidas en soluciones acuosas, esto a causa de la inter-conversión reversible de su forma ceto/enol. Las semirreacciones involucradas en la carga de la batería son las siguientes:

Reducción en el cátodo (polo negativo):

2e<sup>-</sup>+ 2,6-DHAQ<sup>2-</sup> **C**,6-DHAQ<sup>4-</sup> (medio básico).....(*E*° = -0.705 V vs. *ENH*)

Oxidación en el ánodo (polo positivo):

FeCN<sub>6</sub><sup>4-</sup> 
$$\leftarrow$$
 FeCN<sub>6</sub><sup>3-</sup> + 1e<sup>-</sup> .....( $E^{\circ}$  = 0.49 V vs. ENH)

El uso de compuestos derivados de la antraquinona tiene como beneficio que se pueden cambiar sus potenciales óxido-reducción según convenga, esto debido a que su semirreacción de reducción depende del pH. En solución alcalina los grupos hidroxilo introducidos en la AQ son desprotonados, lo cual reduce su potencial redox, debido a su alta capacidad de donación de electrones, además, promueve su solubilidad por medio de puentes de hidrógeno con el agua y/u otras moléculas orgánicas.





Sustituyentes en posiciones alfa (1,4,5 y 8) Figura 3. Molécula de la antraquinona (AQ) con sustituyentes en posiciones α y β.

En la figura 3 se exponen los derivados de la AQ con sustituyentes en las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$ , en aplicaciones en baterías se busca que el potencial formal de las especies que constituyen el catolito sea lo más catódico posible, para así lograr un  $\Delta E_{cell}$  más amplio, particularmente para el caso de los derivados de la AQ, las DHAQ con sustituyentes  $\beta$ -OH reducen significativamente el potencial comparado con los derivados sustituidos con  $\alpha$ -OH. Además, los  $\beta$ -OH incrementan la solubilidad de los isómeros de AQ en comparación con los  $\alpha$ -OH, esto debido al efecto electro atractor de los grupos carbonilo en la AQ, el átomo de oxígeno de los  $\beta$ -OH posee una menor densidad electrónica en comparación con  $\alpha$ -OH, resultando en una mejor disociación del protón y mayor acidez, lo cual, contribuye a una mayor solubilidad en el medio alcalino. La baja solubilidad de  $\alpha$ -OH puede ser originada debido a la interacción por puentes de hidrógeno entre los carbonilos centrales de la AQ y los  $\alpha$ -OH adyacentes.

#### 1.4.5. Generalidades del sistema 1,4-CDHAQ -Ferrocianuro de potasio

Ozouf *et al.* 2023 realizó experimentos en una RFB con la 1,4-dihidroxi-2-carboximetil-9,10antraquinona (1,4-CDHAQ), sintetizada a partir de la leucoquinizarina. La 1,4-CDHAQ a pH=13 mostró una solubilidad >0.4 M en 1.4 M KOH.

Las semirreacciones involucradas en la carga de la batería son las siguientes:

Reducción en el cátodo (polo negativo):

2e<sup>-</sup> +1,4-CDHAQ<sup>2-</sup> 1,4-CDHAQ<sup>4-</sup> .....(*E*° = -0.523 V vs. *ENH*)

Oxidación en el ánodo (polo positivo):

FeCN<sub>6</sub><sup>4-</sup>  $\longrightarrow$  FeCN<sub>6</sub><sup>3-</sup> + 1e<sup>-</sup> .....( $E^{\circ}$  = 0.49 V vs. ENH)

Se calculó el coeficiente de difusión de la 1,4-CDHAQ por el método de voltamperometría de barrido lineal con disco rotatorio y se obtuvo un valor de  $2.5 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, y la constante cinética heterogénea se estimó en  $9.6 \times 10^{-4}$  cm/s por el método de Tafel.

# 1.5. Hidrótropos

Los hidrótropos son compuestos anfifílicos, poseen en su estructura una fracción mayormente hidrofílica y por ende son solubles en agua, están compuestos por una pequeña fracción hidrofóbica a diferencia de los surfactantes, por lo que se considera que no forman micelas. El fenómeno de hidrotropía está relacionado con el incremento en la solubilidad de compuestos no polares en agua bajo la acción de los hidrótropos, en la figura 4 se esquematiza la acción solubilizante de los hidrótropos. (Zakharova *et al.,* 2023 y Kumar *et al.,* 2013)



Figura 4. Ejemplo de la acción solubilizante de la cafeína sobre la 2,6-DHAQ. Imagen extraída de este experimento.

Las interacciones hidrótropo-soluto se llevarían a cabo por la formación de agregados moleculares, la asociación de las moléculas de hidrótropo-soluto se deben a interacciones  $\pi$ - $\pi$  (aceptor-donador), ion-dipolo o dipolo-dipolo. Los hidrótropos no sólo interactúan con el soluto, si no que, en general actúan alterando las interacciones del solvente con el soluto, facilitando la solubilización por medio del hidrótropo, entonces, las interacciones con el solvente pasarían a darse en mayor medida entre el hidrótropo y el solvente favoreciendo de esa manera el proceso de solubilización. (Dhapte & Mehta, 2015, Kumar *et al.,* 2013, Zakharova *et al.,* 2023 y Cheng *et al.,* 2021)

En la tabla 1 se enlistan algunos mecanismos de acción reportados de los hidrótropos utilizados en este experimento.

Tabla 1. Antecedentes de mecanismos de acción propuestos para los hidrótropos usados en este experimento.

Hidrótropo	Urea	Nicotinamida	Cafeína
Mecanismo de	-Formación de	-Formación de	-Formación de
solubilización	agregados moleculares, vía alteración de las interacciones del solvente con el	agregados moleculares. <sup>1</sup> -Formación de agregados moleculares. <sup>2</sup>	agregados paralelos. <sup>1</sup> -Formación de agregados paralelos. <sup>3</sup>

(Dhapte & Mehta, 2015<sup>1</sup>, Zakharova *et al.*, 2023<sup>2</sup> y Cui, 2010<sup>3</sup>)

Los hidrótropos se pueden dividir en tres categorías, como se muestra en la tabla 2.

Hidrotropos					
Aniónicos Catiónicos Neutros					
Acetatos, propionatos,	Sales de amonio,	Nicotinamida, urea,			
benzoatos, tosilatos,	fosfonios, derivados	resorcinol, catecol,			
salicilatos, etc.	de la colina, derivados	etc.			
	de clorhidratos de				
	anilina, etc.				

 Hidrótropos
 Hidrótropos
 Tomado de Zakharova et al., 2023
 Automatica et al., 2023

## 1.6. Hidrótropos usados en baterías de flujo redox orgánicas acuosas

A continuación, se exponen de manera general algunos sistemas de AORFB que han utilizado hidrótropos para solubilizar alguna de las sustancias electroactivas buscando mejorar el desempeño o alguna característica de la RFB.

# 1.6.1. Generalidades del sistema FMN-Na + nicotinamida-Ferrocianuro de potasio

Orita *et al.*, 2016 utilizó la nicotinamida (NA, vitamina B3) como agente hidrotrópico para mejorar la solubilidad en agua de la sal de sodio del mononucleotido de flavina (FMN-Na) en una RFB acoplada al ferrocianuro de potasio y KOH 1 M como electrolito soporte. Las reacciones llevadas a cabo en la BFR para un proceso de carga son:

Reducción en el cátodo (polo negativo):

FMN<sup>3-</sup> +  $2e^-$  FMN<sup>5-</sup> (pH=13) .....( $E^\circ$  = -0.517 V vs. ENH)

Oxidación en el ánodo (polo positivo):

FeCN<sub>6</sub><sup>4-</sup> 
$$\leftarrow$$
 FeCN<sub>6</sub><sup>3-</sup> + 1e<sup>-</sup> ....( $E^{\circ}$  = 0.49 V vs. ENH)

Con el fin de mejorar la solubilidad de la FMN-Na en agua (0.1 M sin aditivo), se adicionó NA, con la adición de 3M de NA se alcanzó una solubilidad máxima de ~1.5 M de FMN-Na en 1 M KOH, aumentando la viscosidad de la disolución a 3.2 mPa\*s (de 1.2 mPa\*s a partir de una solución 0.06M FMN-Na). Se realizó una VC a una solución 10 mM de FMN-Na + 10 mM de NA en 1 M KOH, confirmando que los picos y la forma del voltamperograma no cambiaron, por lo que la NA no tuvo efecto alguno en la reacción redox.

En este experimento también se determinó el coeficiente de difusión y la constante cinética de la FMN-Na, los cuales resultaron  $(1.3 \pm 0.1)x10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s y  $(5.3 \pm 0.5)x10^{-3}$  cm/s respectivamente. La constante cinética de la FMN-Na resultó mayor a las obtenidas para los electrolitos de vanadio, V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup> (5.3x10<sup>-4</sup> cm/s) y VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (2.8x10<sup>-6</sup> cm/s).

#### 1.6.2. Generalidades del sistema 1,8-DHAQ + Hidróxido de colina-Ferrocianuro de potasio

Cao *et al.*, 2018 realizó experimentos en una BFR con la 1,8-dihidroxiantraquinona y el ferrocianuro de potasio como sustancias electroactivas en una RFB.

Las reacciones llevadas a cabo en la RFB para un proceso de carga son:

Reducción en el cátodo (polo negativo):

Oxidación en el ánodo (polo positivo):

FeCN<sub>6</sub><sup>4-</sup> 
$$\leftarrow$$
 FeCN<sub>6</sub><sup>3-</sup> + 1e<sup>-</sup> .....( $E^{\circ}$  = 0.49 V vs. ENH)

Se determinaron los parámetros cinéticos  $k^{\circ}y \alpha$  por el método de voltamperometría lineal con disco rotatorio, además del coeficiente de difusión  $D_o$  para la 1,8-DHAQ. Los valores obtenidos fueron  $k^{\circ}$ =1.69x10<sup>-2</sup> cm/s,  $\alpha$ =0.492 y  $D_o$ =8.43x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s.

Se usó hidróxido de colina (CHO) como hidrótropo sobre la 1,8-DHAQ y se determinó que adicionando 4 M de CHO en 1 M KOH se alcanza una solubilidad en agua de 3 M de 1,8-DHAQ. La adición del hidrótropo formó una suspensión estable, pero de alta viscosidad (1000 mPa\*s) a temperatura ambiente.

# 1.6.3. Generalidades en el estudio de la solubilidad de sustancias electroactivas con hidrótropos

Cheng et al. 2021 estudió cinco compuestos comúnmente usados en RFB:

- Metilviológeno (MeV)
- 4-OH-TEMPO
- Antraquinona-2,7-disulfonato (AQDS)
- 4,5-dihidroxi-1,3-bencenodisulfonato (BDS)
- Monofosfato-5'-rivoflavina (FMN)

en presencia de cinco hidrótropos:

- Xilensulfonato de sodio (NaXS)
- Para-toluensulfonato de sodio (NapTS)
- Prolina
- Urea
- Ter-butanol (TBA)

Los hidrótropos se eligieron basándose en sus diversas estructuras, el hecho de no contener grupos funcionales electroquímicamente activos y sus antecedentes de haber promovido la solubilidad en agua de compuestos hidrófóbicos. Se realizaron pruebas de solubilidad de las sustancias electroactivas con los hidrótropos en distintas condiciones (diversos intervalos de pH y en presencia de diferentes electrolitos soporte), se obtuvieron diversos resultados de las combinaciones hidrótropo-sustancias electroactiva, donde los aditivos aumentaban, disminuían o no alteraban la solubilidad de las sustancias electroactivas, se estudió con especial atención al sistema 4-OH-TEMPO en presencia del NaXS, Na*p*TS y la urea como hidrótropos, y a la BDS en presencia de la prolina como hidrótropo como se observa en la tabla 3.

Sustancia electroactiva	Concentración de la sustancia electroactiva en agua	Hidrótropo	Concentración de sustancia electroactiva (en agua) máxima alcanzada con la adición del hidrótropo (20% peso)	
		NaXS	1.99 M	
4-OH-TEMPO	1.18 M	Na <i>p</i> TS	~1.6 M	
		urea	~1.75 M	
BDS 0.52 M		prolina	0.88 M	

Tabla 3. Variación de las concentraciones de 4-OH-TEMPO y BDS con la adición de los hidrótropos. (Cheng *et al.*, 2021)

Para el estudio del 4-OH-TEMPO en 1 M KCl, se determinó mediante CV que los hidrótropos no llevaban a cabo reacciones redox en el intervalo de potencial estudiado, tampoco cambiaron el  $E^{\circ}$ , ni modificaron el  $\Delta E_p$  del 4-OH-TEMPO cuando se adicionaron en un 20% p/p. El 4-OH-TEMPO no interaccionó fuertemente con los hidrótropos y por ello los valores de  $k^{\circ}$ ,  $D_x$  y  $E^{\circ}$  variaron de manera mínima.

Para el estudio del BDS en 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se determinó mediante CV que la prolina cuando esta se adicionó en un 15% p/p no llevó a cabo reacciones redox en el intervalo de potencial estudiado, tampoco cambió el  $E^{\circ}$ , pero sí aumentó el  $\Delta E_p$  del BDS, y disminuyó el valor de la corriente de pico en los voltamperogramas comparado con el tratamiento sin prolina. De manera similar al caso descrito antes, la prolina no interaccionó fuertemente con los hidrótropos y por ello los valores de  $k^{\circ}$ ,  $D_x$  y  $E^{\circ}$  variaron de manera mínima.

El autor concluye que la adición de hidrótropos es una manera efectiva para mejorar la solubilidad de las especies electroactivas de interés sin modificar significativamente sus propiedades redox, sin embargo, se debe considerar el aumento de la viscosidad de las soluciones cuando se adiciona un hidrótropo, ya que esto implicaría un incremento en la capacidad de bombeo en una RFB.

## 1.6.4. Generalidades del sistema AICI<sub>3</sub>-Hidroquinona + urea

Ding *et al.*, 2018 realizó experimentos en una RFB híbrida usando AlCl<sub>3</sub> (1,2-dicloroetano) como anolito, e hidroquinona (acuoso) como catolito.

Se realizó un estudio de NMR H<sup>1</sup> al anolito de aluminio, el cual no mostró cambios en las señales antes y después de los ciclos de trabajo, evidencia de que no hubo contaminación de agua desde el catolito. La comprobación anterior apoya la confianza en el uso de las RFB híbridas.

La urea se eligió como hidrótropo e incrementó la solubilidad de la hidroquinona de 0.5 M a  $\sim$  1.4 M con la adición de 4 M de urea. Además, se estudiaron por medio de espectrofotometría ultravioleta-visible soluciones de hidroquinona, urea e hidroquinona-urea de la siguiente manera:

- 10µM hidroquinona
- 30µM urea

- $10\mu M$  hidroquinona +  $30\mu M$  urea
- $10\mu M$  hidroquinona + 1 mM urea

El resultado obtenido fue que no hubo variación en la posición de las bandas de la hidroquinona con la adición de la urea, esto sugirió que no existe una interacción fuerte entre la hidroquinona y la urea.

Sección.								
Sistema	Cátodo	Ánodo	Medio	OCP (V)	Número de ciclos	Capacidad (Ah/L)	Densidad de potencia (W/cm <sup>2</sup> )	Eficiencia energética (%)
Viológeno- TEMPO	Viol <sup>2+</sup>	TEMPO	Neutral	1.1	10,000	10	-	75-85
ACA- Ferrocianuro de potasio	ACA <sup>3-</sup>	FeCN <sub>6</sub> 4-	Básico	1.2	400	54	0.35	74
DHPS- Ferrocianuro de potasio	DHPS <sup>3-</sup>	FeCN <sub>6</sub> 4-	Básico	1.4	500	67.4	-	99.98
2,6-DHAQ- Ferrocianuro de potasio	2,6- DHAQ <sup>2-</sup>	FeCN <sub>6</sub> 4-	Básico	1.2	100	27	0.45	84
1,4-CDHAQ- Ferrocianuro de potasio	1,4- CDHAQ <sup>2-</sup>	FeCN <sub>6</sub> 4-	Básico	1	2500	27	0.17	84
FMN-Na + NA- Ferrocianuro de potasio	FMN <sup>3-</sup>	FeCN <sub>6</sub> 4-	Básico	1.3	100	81	0.16	-
1,8-DHAQ + CHO- Ferrocianuro de potasio	1,8- DHAQ <sup>2-</sup>	FeCN6 <sup>4-</sup>	Básico	1.1	100	-	0.011	77
AICl <sub>3</sub> - Hidroquinona + UR	AQ	AICI₃	-	1.5	100	-	1.5x10 <sup>-3</sup>	89

Tabla 4. Compilación de algunos de los resultados del desempeño las baterías mencionadas en est
sección

#### 1.7. Método de Nicholson: determinación de la constante cinética heterogénea

El método de Nicholson fue elegido para la determinación de la constante cinética heterogénea sobre algunos otros métodos más socorridos en la literatura, debido a que facilita el uso del electrodo de tela de carbono, el cual, se tiene pensado como el electrodo a usarse en la proyección industrial del modelo de RFB a estudiar en este experimento, y que, algunos otros métodos para determinar parámetros cinéticos no posibilitarían su uso.

A continuación, se expone de manera general la teoría en qué está basada la metodología propuesta por Nicholson.

Para un sistema electroquímico quasireversible del tipo:

$$0 + ne^- \leftrightarrow R$$

y una velocidad de barrido v aplicada en la técnica de voltamperometría cíclica, la constante cinética heterogénea ( $k^{\circ}$ ) puede ser determinada por medio de la siguiente relación:

donde  $f = \frac{F}{RT}$ 

Para  $0.3 < \alpha < 0.7$ , los valores de  $\Delta E_p$  se vuelven cercanamente independientes de  $\alpha$ , y dependen solamente de  $\Psi$ . Si se consideran los coeficientes de difusión de la especie oxidada y reducida iguales y un valor de  $\alpha$  comprendido entre el intervalo antes mencionado, se llega a:

$$\Psi = \frac{k^{\circ}}{(\pi D f v)^{\frac{1}{2}}}\dots\dots\dots(2)$$

De donde un gráfico  $\Psi$  vs.  $v^{-0.5}$  proporciona una línea recta con pendiente  $m = \frac{k^{\circ}}{(\pi D f)^{\frac{1}{2}}}$ , de

donde se extrae el parámetro  $k^{\circ}$ . (Bard & Faulkner, 2001)

Al pasar de grandes valores de  $\Psi$  ( $\Psi$  = 7) a valores suficientemente pequeños ( $\Psi$  = 0.1) la forma de la curva *i* – *E* varían marcadamente, lo que muestra una dependencia de las separaciones de potencial de pico en el valor de  $\Psi$ .

Los sistemas caracterizados por valores que varían hasta aproximadamente  $\Psi = 0.1$ , son los sistemas quasireversibles y presentan valores de  $\Delta Ep \ x \ n$  que no exceden los 200 mV aproximadamente.

La determinación del parámetro adimensional Ψ, está definido por la siguiente ecuación:

Donde "X", representa la separación entre el pico catódico y anódico  $\Delta E = (E_{pc} - E_{pa})$ , expresado en mV. (Lavagnini *et al.*, 2004)

El parámetro adimensional indica la reversibilidad electroquímica (donde  $\Psi$ =20 representa el sistema reversible; donde  $\Psi$ = 7 representa el sistema quasireversible) y se ajusta al  $\Delta Ep$  para analizar sistemas electroquímicos.



Figura 5. Voltamperogramas cíclicos de 5 mM de 2,6-DHAQ en 1 M NaOH. En la imagen se ilustra el aumento del  $\Delta Ep$  en función del aumento de la velocidad de barrido.

En electroquímica, la caída óhmica indica el potencial inducido por el flujo de corriente a través del electrolito (con una resistencia inherente) o cualquier otro componente resistivo, por ejemplo, capas sobre la superficie del electrodo o conectores, y su influencia puede no ser despreciable en las determinaciones electroquímicas.

La caída óhmica de la celda puede influir significativamente en la forma de las curvas *i-E*, lo cual, puede traer como consecuencia resultados erróneos de los experimentos electroquímicos realizados. Un ejemplo del comportamiento antes mencionado es el desplazamiento de los picos de corriente en un experimento de CV (figura 6). El desplazamiento de los picos de corriente debido a la caída óhmica se observa similar al desplazamiento de los picos de corriente en función de la velocidad de barrido en CV, (figuras 5), sin embargo, estos dos comportamientos no deben confundirse, y para ello se recomienda el uso de una técnica de corrección de la caída óhmica antes de la realización de la técnica electroquímica deseada, los métodos de corrección de la caída óhmica pueden llevarse a cabo vía software o hardware, y ya se encuentran incluidas en la mayoría de los potenciostatos o cicladores de baterías de acuerdo con lo descrito en página web de BioLogic, 2024.



**Figura 6**. Voltamperograma cíclico de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 0.6 mM, 0.1 M KCI. En la imagen se ilustra el desplazamiento de los picos anódico y catódico debido a la caída óhmica. Tomado de BioLogic, 2024, (página web).

Además de los métodos de corrección de la caída óhmica mencionados arriba, Elgrishi. *et al,* 2018, menciona tres prácticas por medio de las cuales la caída óhmica puede ser mitigada y hacer que su efecto pueda llegar a ser despreciable.

- Disminuyendo las corrientes de respuesta, esto, reduciendo el tamaño del electrodo de trabajo o trabajando a velocidades de barrido bajas.
- Reduciendo la resistencia de la solución, esto, aumentando la conductividad de la solución con electrolitos soporte altamente concentrados.
- Disminuyendo la distancia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

# 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## Materiales y equipos

- Cristalería general de laboratorio.
- Electrodo de referencia Ag/AgCl (E°=0.197 V vs. ENH).
- Balanza semianalítica (Explorer<sup>™</sup> Pro Precision, Modelo: EP413C).
- Potenciostato (BioLogic, Modelo: SP-150).
- Booster (BioLogic, Modelo: BSTR10).
- Mufla.
- Agitador magnético (Thermo Scientific, Modelo: SP131325).
- Electrodo de tela de carbono (Fuel Cell Store, Plain carbon cloth-1071 HCB). Cuatro electrodos de tela de carbono de 5cm<sup>2</sup> cada uno.
- Electrodo de grafito (contraelectrodo).
- Baño de agua con control de temperatura (Julabo 201F).
- Torquímetro (Westward, Modelo: 39WE18).
- Bombas peristálticas.
- Batería de flujo redox (2 campos de flujo de grafito y 2 colectores de corriente de cobre).
- Membrana Nafion NR-212 (grosor 50 micrones).

## Reactivos

- Ferricianuro de potasio (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, MEYER, >99%).
- Ferrocianuro de potasio trihidratado (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>\*3H<sub>2</sub>O, MEYER, 99%).
- Ácido antraflávico (2,6-DHAQ) (SIGMA-ALDRICH, 90%).
- Hidróxido de sodio (MEYER, 97%).
- Hidróxido de potasio ACS (FERMONT, 87.2%)..
- Agua desionizada AR (FERMONT, 1.5x10<sup>-6</sup> Ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)
- Nitrógeno comprimido (Praxair).
- Cafeína (Sigma Aldrich, >99.5%).
- Nicotinamida (Sigma Aldrich, >99.5% HPLC).
- Urea (Baker Analyzed, 98%).

## NOTAS:

- Antes de realizar cualquier determinación electroquímica el electrodo de trabajo se debe activar, esto se realiza introduciendo el electrodo en la mufla por 24 horas a 400°C. Este procedimiento se realiza sólo una vez, antes de iniciar las determinaciones.
- Todos los experimentos se realizan por duplicado.
- Los resultados se presentan vs. EHN.

# 2.1. Determinación del área electroactiva del electrodo

# 2.1.1. Gráfico i vs E de corriente muestreada

Realizar un gráfico *i vs E* de la reacción de reducción del ferricianuro de potasio 5mM en 1 M de NaOH, esto se lleva a cabo por medio de una serie de experimentos puntuales de cronoamperometría. Se preparan nueve disoluciones de ferricianuro de potasio y a cada una de ellas se le aplica una perturbación de potencial de acuerdo con la tabla 5, esto se realiza con la finalidad de conocer qué magnitud del escalón de potencial es necesaria para alcanzar la corriente límite de difusión.

3. Gene de los escalones de potencial propuestos para realizar la v					
Solución de ferricianuro de potasio 5mM en 1 M NaOH.	Magnitud de la perturbación (V) ( <i>vs. ENH</i> )				
1	0.697				
2	0.597				
3	0.497				
4	0.447				
5	0.347				
6	0.197				
7	0.097				
8	-0.003				
9	-0.103				

#### Tabla 5. Serie de los escalones de potencial propuestos para realizar la VCM.

**NOTA**: La duración de la perturbación aplicada en todos los casos es de 10 segundos, y las determinaciones se realizan por duplicado.

## 2.1.2. Cronoamperometría

Con la finalidad de conocer el área electroactiva del electrodo de trabajo se aplica la técnica de cronoamperometría a una solución 5 mM de ferricianuro de potasio en 1 M de NaOH. Se realizan dos experimentos de cronoamperometría de acuerdo las condiciones descritas en la tabla 6.

Tabla 6. Magnitud de los escalones de potencial aplicados en la técnica de cronoamperometría.

Solución de ferricianuro de potasio 5mM en 1M NaOH.	Magnitud de la perturbación (V) ( <i>vs. ENH</i> )	
1	-0.003	
1D (duplicado)	-0.003	

**NOTAS**: La duración de la perturbación aplicada en ambos casos es de 10 segundos. El área geométrica medida del electrodo utilizado es de 0.5 x 0.5 cm.

# 2.2. Voltamperometrías cíclicas

Con el fin de comprobar que los hidrótropos a utilizar no interfieren en los procesos óxidoreducción de la 2,6-DHAQ, se realiza una serie de voltamperogramas cíclicos de los tratamientos descritos en la tabla 7. Preparar 25 mL de los siguientes tratamientos:

Tratamiento	2,6-DHAQ	Ferrocianuro de potasio	NaOH	Hidrótropo
2,6-DHAQ	2 mM	-	1 M	-
(Blanco)				
2,6-DHAQ -CF	2 mM	-	1 M	6 mM [CF]
2,6-DHAQ -NC	2 mM	-	1 M	6 mM [NC]
2,6-DHAQ -UR	2 mM	-	1 M	6 mM [UR]

Tabla 7. Tratamientos para las determinaciones de las VC 2,6-DHAQ con hidrótropos.

#### Tratamiento de 2,6-DHAQ y tratamientos de 2,6-DHAQ-hidrótropos

Una vez preparados los tratamientos descritos en la tabla 7, montar el sistema experimental de acuerdo con la figura 7, posteriormente burbujear nitrógeno a la solución durante 20 minutos e inmediatamente después de haber retirado el nitrógeno, realizar una VC al tratamiento de 2,6-DHAQ (blanco), barrer el potencial de OCP a -1.15 V (*vs. ENH*) a 100 mV/s. (Cao *et al.,* 2018, Orita *et al.,* 2016, Lin *et al.,* 2015 y Oseguera, 2013)

Repetir el procedimiento anterior para los tratamientos de 2,6-DHAQ-hidrótropos, barrer el potencial del valor de OCP a -1.15 V (*vs. ENH*) a 100 mV/s. (Cao *et al.,* 2018, Orita *et al.,* 2016, Lin *et al.,* 2015 y Oseguera, 2013)



Figura 7. Montaje experimental para la celda electroquímica (configuración de tres electrodos); WE-Electrodo de trabajo, CE-Contraelectrodo y Ref-Electrodo de referencia.
# 2.2.1. Determinación de los parámetros cinéticos y de los coeficientes de difusión.

Preparar los tratamientos mostrados en la tabla 8 los cuales se estudiarán los procesos de reducción de la 2,6-DHAQ y el ferrocianuro de potasio.

Tratamiento	2,6-DHAQ	Ferrocianuro de potasio	NaOH	Compuesto hidrotrópico
2,6-DHAQ (Blanco)	5 mM	-	1 M	-
2,6-DHAQ -CF	5 mM	-	1 M	0.01 M [CF]
2,6-DHAQ -NC	5 mM	-	1 M	0.01 M [NC]
2,6-DHAQ -UR	5 mM	-	1 M	0.01 M [UR]
Ferrocianuro de potasio	-	5 mM	1 M	-

#### Tabla 8. Tratamientos para la determinación de parámetros cinéticos por el método de Nicholson.

#### Tabla 9. Diseño fraccional factorial $2^{4-1}$ (media fracción), para los tratamientos de 2,6-DHAQ.

Tratamiento	Temperatura (T)	Cafeína (CF)	Nicotinamida (NA)	Urea (UR)
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+
1 R	-	-	-	-
2 R	+	-	-	+
3 R	-	+	-	+
4 R	+	+	-	-
5 R	-	-	+	+
6 R	+	-	+	-
7 R	-	+	+	-
8 R	+	+	+	+

"+" corresponde al nivel alto, cuando el hidrótropo está presente en la solución (0.01 M), y "-" corresponde al nivel bajo, cuando el hidrótropo no está presente en la solución.

Tabla 10. Diseño fraccional factorial 2 <sup>4-1</sup> (media fracción	, para los tratamientos de ferrocianuro de
notasio	

potasio.							
Tratamiento	Temperatura (T)						
1	-						
2	+						
1 R	-						
2 R	+						

En la tabla 9 se muestra la media fracción de un diseño fraccional factorial  $2^{4-1}$  (cuatro factores), los tratamientos marcados en azul corresponden a los duplicados de la media fracción del experimento. El nivel alto corresponde en el caso de la cafeína, la nicotinamida y la urea a la adición del hidrótropo 0.01 M en la solución y el nivel bajo corresponde a la ausencia del hidrótropo en la solución. En el caso de la temperatura, el nivel alto

corresponde a 45°C y el nivel bajo a 25°C, el patrón de confusión para  $UR=(T^*CF^*NA)$ . En la tabla 10 se muestran los tratamientos de ferrocianuro de potasio, en los cuales sólo se varía la temperatura.

Para cada uno de los tratamientos mostrados en las tablas 9 y 10, preparar los tratamientos de estudio con las condiciones descritas en la tabla 8, una vez preparados los tratamientos, montar el sistema experimental de acuerdo con la figura 7, posteriormente burbujear nitrógeno a la solución durante 20 minutos e inmediatamente después de haber retirado el nitrógeno, realizar la VC correspondiente a cada tratamiento. En el caso de los tratamientos de 2,6-DHAQ, el barrido de potencial se realiza del valor de OCP a -0.903 V (*vs. ENH*); para el caso del ferrocianuro de potasio el barrido de potencial se realiza de 0.302 V a 0.612 V (*vs. ENH*) (Wang *et al.*, 2022). Tanto para los tratamientos de 2,6-DHAQ como para los tratamientos de ferrocianuro de potasio, se realizan siete barridos cíclicos de 150 a 300 mV/s, en intervalos crecientes de 25 mV cada uno. (Cao *et al.*, 2018, Lin *et al.*, 2015 y Masood *et al.*, 2024)

### 2.3. Pruebas en la batería de flujo redox

Calibrar las bombas peristálticas a 60 mL/min, se realiza midiendo en 1 minuto el flujo de una solución 1 M KOH y modificando la velocidad de flujo hasta que pasaran 60 mL en 1 minuto. Los experimentos en la BFR se realizan a temperatura ambiente.

Ensamblar la BFR de acuerdo con la figura 8, usando dos electrodos de tela de carbono (5 x 5 cm) por semicelda y apretar los tornillos de la batería a 2.5 Nm de torque, una vez armada la celda, por medio de las dos bombas peristálticas hacer fluir a través de la celda la solución del electrolito soporte 1 M KOH a un flujo constante de 60 mL/min, por 30 minutos, cerciorarse de que no existan fugas en el sistema. Una vez transcurridos los 30 minutos realizar un experimento de espectroscopia de impedancia electroquímica potenciostática (PEIS), este experimento únicamente se realizó para conocer el valor de la resistencia interna de la celda, y no se estudió ningún otro parámetro mediante esta técnica. Las condiciones experimentales son las siguientes de acuerdo con Chen *et al.*, 2021:

- Magnitud de la perturbación: 5 mV.
- Intervalo de frecuencias: de 1 Hz a 100 kHz.
- 10 puntos por década en el gráfico logarítmico.



**Figura 8. Montaje de la BFR.** En la figura se esquematiza el orden en que se acomodan y ensamblan los componentes de la RFB. Coraza/colector de corriente (placa de cobre) / campo de flujo/junta/electrodo/membrana. Los caimanes no forman parte de la BFR y sólo ayudan a esquematizar la posición de los electrodos, la membrana de intercambio iónico se sitúa entre los dos electrodos una vez ensamblada la BFR.

Una vez determinada la resistencia interna de la celda, se procede a preparar las soluciones de 2,6-DHAQ 0.5 y 0.7 M (10 mL) y ferrocianuro de potasio 0.4 M (25 y 35 mL respectivamente), ambas especies electroactivas disueltas en 1 M KOH. En el caso de las soluciones 0.7 M de 2,6-DHAQ, se realiza la adición de los hidrótropos, para esto, a la solución de 2,6-DHAQ se agregan consecutivamente pequeñas cantidades de hidrótropo hasta que la 2,6-DHAQ sólida se disuelve por completo (verificación cualitativa), manteniendo agitación vigorosa en todo momento.

Teniendo ensamblada la batería y antes de comenzar el proceso de carga, se colocan los electrolitos en solución en dos recipientes, cada uno se purga con nitrógeno durante 40 minutos. Transcurridos los 40 minutos, se hacen fluir los electrolitos por la celda durante 10 minutos sin detener el flujo de nitrógeno en ningún momento. Posterior a los 10 minutos se comienza el proceso de carga de la batería con el siguiente programa:

- OCP (30 s)
- CstC (Carga a corriente constante, con 500 mA, 23 minutos a partir de un EDC <10%)</li>
- OCP (30 s)

 LSV (Voltamperometría de barrido lineal, a 100 mV/s, desde 0.2 V (vs. Ref) hasta 1.4 V (vs. E<sub>inicial</sub>))

De acuerdo con Lin *et al.*, 2015, el proceso de carga se detiene cuando el potencial alcanza 1.5 V (para evitar descomposición del solvente) y se verifica el SoC en un 100%, este es el objetivo del segundo OCP en el programa antes mencionado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Determinación del área electroactiva del electrodo

Se realizó la determinación de la corriente límite de difusión usando el ferricianuro de potasio como especie electroactiva, ya que es un sistema que se ha estudiado ampliamente y es relativamente conocido. La finalidad de esta determinación es posteriormente realizar una cronoamperometría y determinar el área electroactiva del electrodo de trabajo.



Figura 9. Gráfico *i vs. E* de corriente muestreada del ferricianuro de potasio 5 mM en 1 M NaOH (electrolito soporte). El valor de los escalones de potencial aplicados para determinar la zona de control por transporte de masa fueron 0.697 V, 0.597 V, 0.497 V, 0.447 V, 0.347 V, 0.197 V, 0.097 V, -0.003 V y -0.103 V (*vs. ENH*), y todos se aplicaron por 10 s.

De la figura 9, se determinó que una perturbación de -0.003 V (*vs. ENH*) es adecuado para llevar a cabo el proceso de reducción y llevar al sistema a la región de control por transporte de masa, además de asegurar que el proceso de transferencia de carga se encuentra activado, por esto, fue elegido ese valor de potencial para la cronoamperometría.

En la figura 10 se muestran los cronoamperogramas del ferricianuro de potasio obtenidos del experimento y su réplica, se observa que las curvas siguen el comportamiento típico de las curvas *i vs E* en cronoamperometría, resultado de la perturbación potenciostática, pasando de un potencial  $E_0$  (OCP, en el cual no hay corriente y que está dado por la interfase electrodo-solución) a un potencial  $E_1$  resultado de la perturbación de magnitud - 0.003 V (*vs. ENH*) que propicia el proceso de reducción del ferricianuro de potasio (Fe<sup>3+</sup>) a ferrocianuro de potasio (Fe<sup>2+</sup>). En la figura 9 se aprecia que la corriente al llegar a  $E_1$  (~2.45 y ~2.9 mA) alcanza su valor máximo, esto debido a que el ferricianuro se reduce rápidamente a ferrocianuro en la superficie del electrodo, lo cual provoca un gradiente de concentración desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo; la concentración del ferricianuro en la superficie del electrodo y la corriente que generó su reducción decaen con el tiempo prácticamente a cero, llegando al control por transporte de masa.



Figura 10. Cronoamperogramas ferricianuro de potasio. Concentración del electrolito 5 mM en 1 M NaOH (electrolito soporte), la magnitud de la perturbación fue de -0.003 V (vs ENH) y el tiempo de la perturbación fue de 10 s.

Es importante aclarar que a pesar de que el electrodo de trabajo no es plano (como sugiere la aplicación del modelo teórico), los resultados muestran un comportamiento asociado a la ecuación de Cottrell (que está representado por la relación lineal entre la corriente y el inverso de la raíz del tiempo), como se observa en la figura 11. Este comportamiento es descrito por Bard & Faulkner, 2001 y Coelho *et al.*, 2021, y está asociado con el tiempo al cuál se llevó a cabo el experimento, al haber trabajado con un tiempo relativamente largo (10 s), se provocaría que el ancho de la capa de difusión formada alrededor de la superficie del electrodo rondara el orden de los micrómetros, siendo esta distancia mayor a la que podría presentar la rugosidad en la superficie del electrodo, y como consecuencia, a nivel de la capa de difusión el electrodo parecería plano e interaccionaría con concentraciones iguales del electrolito en la capa de difusión como lo esquematiza la figura 12. Por consiguiente, el área calculada debería tratarse como área geométrica del electrodo y no el área electroactiva.



**Figura 11**. **Gráfico I vs**  $\left(\frac{1}{t}\right)^{0.5}$ . En el gráfico se observan las ecuaciones lineales obtenidas con la ecuación de Cottrell, correspondientes a cada réplica de los tratamientos de ferricianuro de potasio 5mM en 1 M NaOH (electrolito soporte) con sus valores de pendiente, ordenada al origen y el valor del coeficiente R<sup>2</sup>.



Figura 12. Espesor de la capa de difusión en función del tiempo (1 ms a 10 s). Las líneas punteadas esquematizan superficies de igual concentración en la capa de difusión y las flechas la dirección del gradiente de concentración hacia la superficie del electrodo. Imagen tomada de (Bard & Faulkner, 2001).

Cabe mencionar que, para el tratamiento de los datos arrojados por los cronoamperogramas, se desecharon los primeros valores correspondientes a tiempos entre 0 a 2 segundos, esto debido a que esos valores de corriente usualmente se adjudican a procesos no faradaicos asociados a fenómenos de carga y descarga de la doble capa eléctrica. (Bard & Faulkner, 2001)

En la tabla 11 se muestran las áreas obtenidas con el tratamiento de los datos por medio de la ecuación de Cottrell, estos valores de área son mayores al área geométrica del electrodo de trabajo (0.5 x 0.5 cm), lo cual tiene sentido de acuerdo con lo descrito por Bard & Faulkner, 2001. Sin embargo, de acuerdo con lo anteriormente descrito acerca de las condiciones del experimento, se tiene la hipótesis que el área obtenida por los experimentos

de cronoamperometría (0.6772 cm<sup>2</sup>) correspondería al área geométrica total de la tela de carbono y no al área electroactiva. Un ejemplo del área geométrica total se esquematiza en la figura 13 y correspondería a cada una de las fibras que componen la tela de carbono que entran en contacto con la solución. Resultados relacionados con este comportamiento son descritos por Coelho *et al.*, 2021, donde el área electroactiva obtenida por voltamperometría cíclica y cronoamperometría corresponde prácticamente al mismo valor del área geométrica del electrodo de trabajo, además este autor asocia al ferri/ferro cianuro de potasio (también usado en nuestro experimento) con un proceso redox de esfera externa, el cual tendría una mínima interacción con la superficie del electrodo, y por tanto las corrientes límite de difusión obtenidas en la cronoamperometría serían función sólo del área geométrica y no del área electroactiva.

Área (cm²)	Área (cm²)	Área (cm²)
Repetición 1	Repetición 2	Promedio
0.6445	0.7100	0.6772

Tabla 11. Áreas geométricas obtenidas por el método de cronoamperometría



Figura 13. Imagen de un electrodo de tela de carbono (AvCarb HCB1071, 356 µm de grosor y 50% de porosidad) determinado vía espectroscopía de barrido electrónico (voltaje de aceleración 20 kV y distancia de trabajo 10 mm). Imagen tomada de Trudgeon & Li, 2022.

# 3.2. Método de Nicholson: Determinación de la constante cinética heterogénea y de los coeficientes de difusión

### 3.2.1. Voltamperometrías cíclicas

Para caracterizar cualitativamente las especies electroactivas que forman parte de la RFB se realizaron experimentos de CV de cada especie (figura 15) y se trabajó con el sistema experimental mostrado en la figura 14. En la celda electroquímica con arreglo de tres electrodos, se tuvo especial cuidado en el posicionamiento del electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, ambos se colocaron lo más cercanos posible (sin tocarse y aproximadamente a la misma distancia) en todos los experimentos, el objetivo de lo anterior fue minimizar el efecto de la caída óhmica en el sistema de trabajo.



Figura 14. Montaje experimental de la celda electroquímica para la determinación de los parámetros cinéticos. En la imagen se muestra la celda usada en la experimentación para la técnica de voltamperometría cíclica.



**Figura 15. Voltamperogramas cíclicos de las especies electroactivas que constituyen la BFR**. Potenciales formales experimentales de los electrolitos:  $E_{exp}^{\circ}$ . (2,6-DHAQ) = -0.7209 V vs. *ENH* y  $E_{exp}^{\circ}$ . (ferrocianuro de potasio) = 0.4513 V vs. *ENH*. Potencial experimental de la celda:  $\Delta E$ =1.1721 V. Los OCP de la 2,6-DHAQ y del ferricianuro de potasio se midieron durante 2 minutos y se obtuvieron valores de -0.0309 V y 0.0505 V (vs. *ENH*) respectivamente. La concentración de 2,6-DHAQ y del ferrocianuro de potasio fue 2 mM en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C y la velocidad de barrido del experimento fue de 100 mV/s. El potencial se barrió del valor de OCP a 0.65 V (vs. *ENH*) para el caso del ferrocianuro de potasio y para el caso de la 2,6-DHAQ el potencial se barrió del valor de OCP a -1.2 V (vs. *ENH*). Las flechas en cada voltamperograma indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha en cada caso.

En las tablas 12 y 13 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos de CV. Los resultados concernientes a la 2,6-DHAQ (tabla 12) muestran que el sistema barrido a 100 mV/s (figura 15) tuvo un comportamiento quasireversible, desviándose de los valores teóricos, su relación de picos  $\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$  fue muy cercana a la unidad, lo cual indica que el producto de la reacción electroquímica (reducción) es estable y no se presentan complicaciones cinéticas asociadas en el proceso, de acuerdo con lo descrito por Pingarrón & Sánchez, 2003. El potencial formal ( $E^{\circ'}$ ) de los pares redox 2,6-DHAQ y del ferrocianuro de potasio fueron -0.7209 V y 0.4513 V (*vs. ENH*) respectivamente, estos valores no se asemejan del todo a los reportados en la literatura por Lin *et al.*, 2015, sin embargo, las variaciones en el  $\Delta Ep$  y el  $E^{\circ'}$  son de esperarse y se adjudican al tipo de electrodo utilizado y las condiciones experimentales diferentes de este experimento, entonces, es lógico pensar que haya variación de estos valores que son característicos de cada sistema experimental.

Por otra parte, los resultados del ferrocianuro de potasio (tabla 13) muestran que el sistema barrido a 100 mV/s (figura 15) también presentó un comportamiento quasireversible. Su relación de picos  $\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$  fue muy cercana a la unidad, como en el caso anterior, esto, de igual forma indica que el producto de la reacción electroquímica (reducción) es estable y no se presentan complicaciones cinéticas asociadas en el proceso como se explicó antes.

Tabla 12. Parámetros electroquímicos experimentales obtenidos de las VC a distintas velocidades de
barrido, sistema de estudio 2,6-DHAQ 2 mM 1M NaOH.

Velocidad de barrido $(\frac{mV}{s})$	$\Delta \mathbf{E}\mathbf{p} = \mathbf{E}_{\mathbf{pc}} - \mathbf{E}_{\mathbf{pa}} \left( \mathbf{mV} \right)$	<b>E</b> °′( <b>V</b> )vs ENH	I <sub>pa</sub> I <sub>pc</sub>
100	123.9	-0.7209	1.0932

 $rac{I_{pa}}{I_{pc}}$  fue determinado trazando las líneas base en los picos anódico y catódico.

## Tabla 13. Parámetros electroquímicos experimentales obtenidos de las VC a distintas velocidades de barrido, sistema de estudio ferricianuro de potasio 2 mM 1M NaOH.

Velocidad de barrido $(\frac{mV}{s})$	$\Delta \mathbf{E}\mathbf{p} = \mathbf{E}_{\mathbf{pc}} - \mathbf{E}_{\mathbf{pa}} \left( \mathbf{mV} \right)$	$\mathbf{E}^{\circ'}(\mathbf{V})$ vs ENH	I <sub>pa</sub> I <sub>pc</sub>
100	103.2	0.4513	0.9329

<sup>1</sup>pa fue determinado trazando las líneas base en los picos anódico y catódico.

Es común en estudios electroquímicos trabajar con altas concentraciones de electrolito soporte para asegurar una alta conductividad iónica y reducir al mínimo la caída de resistencia no compensada, sin embargo, de acuerdo con los estudios de Z. Ding *et al.*, 2001 y Pearson *et al.*, 2017, quienes analizaron la constante cinética heterogénea en función de la fuerza iónica, obteniendo resultados en los que la constante cinética heterogénea se vio disminuida con el aumento de la fuerza iónica de la solución, este comportamiento se atribuyó a fenómenos tales como la adsorción especifica o no especifica sobre la superficie del electrodo y al efecto "salting-out", representados en la figura 16.

La adsorción de los iones del electrolito en la interfase podría aumentar la distancia entre las especies electroactivas y dificultar el intercambio electrónico, disminuyendo la constante cinética heterogénea, este efecto se volvería más notorio cuando aumenta la concentración de electrolito soporte. Por su parte, el efecto "salting-out", que se refiere a la disminución de la solubilidad de una sustancia debido a la introducción de otra sustancia, causaría un decremento en las interacciones soluto-solvente, favoreciendo las interacciones ion-soluto, iones provenientes del electrolito soporte altamente concentrado, así, mayor número de moléculas de solvente interaccionarían con los iones, disminuyendo sus interacciones con la especie electroactiva, esto decrementaría su solubilidad y su movilidad a través de la solución.



Figura 16. Fenómeno de adsorción de iones en la superficie del electrodo (izquierda) y fenómeno de "salting-out" (derecha). En la adsorción los iones adsorbidos sobre el electrodo se impediría la interacción efectiva de la sustancia electroactiva para llevar a cabo el intercambio electrónico, por otra parte, el fenómeno de "salting-out" reduciría el número de interacciones soluto-solvente, e incrementaría las interacciones ionsolvente.

Antes de la determinación de los parámetros cinéticos se realizaron CV de las mezclas 2,6-DHAQ con los aditivos urea, nicotinamida y cafeína para cerciorarse de que los aditivos no interfirieran en el proceso óxido-reducción de la 2,6-DHAQ. Los CV obtenidos se muestran en la figura 17. Los aditivos sólo se estudiaron en el catolito, basándonos en que la finalidad de los hidrótropos es promover la solubilización de moléculas orgánicas, en este caso la 2,6-DHAQ, por otro lado, en el caso del anolito, el ferrocianuro de potasio no es una molécula orgánica, se trata de un organometal, y no se contaba con referencias que apoyarán la idea de que los hidrótropos tuvieran un efecto sobre esta especie, ese fue el motivo de no haber estudiado a los hidrótropos en el anolito.



**Figura 17**. **Voltamperogramas cíclicos de los sistemas de estudio 2,6-DHAQ + aditivos**. Los OCP de la 2,6-DHAQ, 2,6-DHAQ-UR, 2,6-DHAQ-NA y 2,6-DHAQ-CF fueron 0.069 V, 0.020 V, 0.054 V y 0.068 V ((*vs. ENH*) respectivamente. La concentración de 2,6-DHAQ en todos los tratamientos fue 2 mM y la de los aditivos fue de 6 mM en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C y la velocidad de barrido del experimento fue de 100 mV/s en todos los tratamientos. El potencial se barrió del valor de OCP a -1.15 V (*vs. ENH*) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.

En la figura 17 se observa un desplazamiento catódico del voltamperograma cíclico correspondiente al tratamiento 2,6-DHAQ-CF, un resultado similar fue observado por Orita *et al.*, 2016, quien trabajó con una BFR que contenía FMN-Na en el catolito, y atribuyó el desplazamiento catódico a la interacción dipolo-dipolo de los monómeros que conforman los dímeros de FMN acoplados en forma de "stacks", el autor indica que estas interacciones generalmente disminuyen los estados de energía de las moléculas, y como consecuencia se obtienen mayores energías de reducción.

En nuestro caso, el desplazamiento catódico debe ser causado por la interacción de monómeros de cafeína, que cuando se agregan para formar dímeros propician una mayor energía de reducción al momento de formar agregados moleculares con la 2,6-DHAQ. David B. Davis *et al.*, 2001 indica que la constante de dimerización de la cafeína es más grande que las constantes de formación de agregados moleculares de orden superior.

Además, en sus estudios de NMR H<sup>1</sup> observó que el desplazamiento químico era proporcional al aumento de la concentración y de la temperatura, y a su vez, ese aumento era consistente con el aumento en la agregación de "stacks" de moléculas aromáticas en solución. Los agregados de 2,6-DHAQ-CF formados serían más estables y requerirían más energía para ser reducidos, el aumento en la altura de los picos de reducción y de oxidación en el voltamperograma cíclico en la mezcla 2,6-DHAQ-CF se tiene la hipótesis se puede deber a corrientes no faradaicas provenientes del solapamiento de las nubes electrónicas de los anillos aromáticos en los "stacks" formados.

Evstigneev *et al.*, 2006 estudiaron el efecto de la cafeína y la nicotinamida y determinaron que en un sistema de dos componentes se debe prestar especial atención a la concentración de hidrótropo en el sistema. Los investigadores obtuvieron que, con la adición de altas concentraciones de CF en la mezcla, obtuvieron que la fracción de complejos hetero asociados en el sistema disminuyó, sin embargo, con el aumento en la concentración de NA la fracción de complejos hetero asociados incrementó. Por otro lado, a bajas concentraciones de hidrótropo, en las mezclas FMN-CF y FMN-NA la concentración de especies auto asociadas de cafeína fue menor que las especies auto asociadas de nicotinamida respectivamente.

Además, los autores indican que la diferencia en el comportamiento hidrotrópico entre la cafeína y la nicotinamida se determina por la diferencia de sus constantes de auto asociación (constantes un orden de magnitud más altas para la cafeína), lo cual explica por qué en mezclas con FMN, la auto asociación de la cafeína domina y no la de nicotinamida.

En nuestro caso la concentración de hidrótropo fue tres veces mayor a la de la 2,6-DHAQ, de acuerdo con lo descrito por Evstigneev *et al.*, 2006 al trabajar con relativamente altas concentraciones con respecto al soluto, la fracción de complejos hetero asociados de 2,6-DHAQ-CF estaría disminuyendo, favoreciendo la formación de agregados auto asociados CF-CF, lo anterior coincidiría con el comportamiento observado en la figura 17 y con descrito por Orita *et al.*, 2016.



Figura 18. Esquema de la interacción de los complejos hetero asociados de la proflavina y el yoduro de propidio con la cafeína, los anillos aromáticos de las moléculas son paralelas una a la otra y existe un extenso solapamiento de los anillos aromáticos. Tomado de David B. Davis *et al.*, 2001.

Los agregados moleculares que se forman entre los hidrótropos y el soluto se esquematizan en las figuras 19, 20 y 21, y son propuestos basándose en lo reportado por David B. Davis *et al.*, 2001 y Grajek *et al.*, 1986 (Figura 18).



Figura 19. Esquematización hipotética de la interacción 2,6-DHAQ, cafeína y agua. Las manchas moradas representan la interacción por puentes de hidrógeno entre las especies donadoras de electrones y los hidrógenos del solvente. La representación anterior es sólo una capa (de varias) que formarían los agregados moleculares formados como resultado de la adición de los hidrótropos.



Figura 20. Esquematización hipotética de la interacción 2,6-DHAQ, nicotinamida y agua. Las manchas moradas representan la interacción por puentes de hidrógeno entre las especies donadoras de electrones y los hidrógenos del solvente. La representación anterior es sólo una capa (de varias) que formarían los agregados moleculares formados como resultado de la adición de los hidrótropos.



Figura 21. Esquematización hipotética de la interacción 2,6-DHAQ, urea y agua. Las manchas moradas representan la interacción por puentes de hidrógeno entre las especies donadoras de electrones y los hidrógenos del solvente. La representación anterior es sólo una capa (de varias) que formarían los agregados moleculares formados como resultado de la adición de los hidrótropos.

## 3.2.2. Método de Nicholson: Determinación de la constante cinética heterogénea

En las figuras 22 y 24 se observan los CV del ferrocianuro de potasio y de la 2,6-DHAQ respectivamente, barridos a distintas velocidades (de 150 a 300 mV/s, de 25 en 25 mV, de acuerdo con lo descrito por Masood *et al.*, 2024). Las figuras 23 y 25 muestran la tendencia lineal ( $\Psi vs \frac{1}{v^{0.5}}$ ) esperada del método de Nicholson para ambas especies, y concuerda con los resultados obtenidos por Randviir, 2018 y Masood *et al.*, 2024, quienes hicieron uso del método de Nicholson para determinar la constante cinética de sus sistemas. En las tablas 14 y 15 se exponen los valores de constantes cinéticas obtenidas por el método de Nicholson (duplicados, promedio y desviación estándar).



**Figura 22**. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 1 ferrocianuro de potasio, método de Nicholson. La concentración del ferrocianuro de potasio fue 5 mM en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los VC fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.5301 (*vs. ENH*). El potencial (a partir de la referencia 0.197 V) se barrió de 0.302 V a 0.612 V (*vs. ENH*) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura 23. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{v}\right)^{0.5}$ , tratamiento 1 ferrocianuro de potasio. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura 24**. **Voltamperogramas cíclicos tratamiento 1, 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los VC fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0177 V (*vs. ENH*). El potencial se barrió del valor de OCV a –0.953 V (*vs. ENH*) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura 25. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 1, 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.

Tabla 14. Valores de las constantes cinéticas calculadas por el método de Nicholson, tratamientos de. 2,6-DHAQ. Se muestran los valores obtenidos de las dos repeticiones para cada tratamiento, así como el promedio y la desviación estándar ( $\sigma$ ) correspondiente a cada par de valores.

		k	Desviación
TRATAMIENTO	<i>k</i> (cm/s)	(cm/s)(Promedio)	estándar (σ)
1	1.57x10 <sup>-3</sup>		
1 R	1.44 x10 <sup>-3</sup>	1.51x10⁻³	9.19x10⁻⁵
2	2.08x10 <sup>-3</sup>		
2 R	2.43x10 <sup>-3</sup>	2.26x10 <sup>-3</sup>	2.47x10 <sup>-4</sup>
3	2.16x10 <sup>-3</sup>		
3 R	1.86x10 <sup>-3</sup>	2.01x10 <sup>-3</sup>	2.12x10 <sup>-4</sup>
4	2.05x10 <sup>-3</sup>		
4 R	1.55x10 <sup>-3</sup>	1.80x10 <sup>-3</sup>	3.54x10⁻⁴
5	2.63x10 <sup>-3</sup>		
5 R	2.36x10 <sup>-3</sup>	2.50x10 <sup>-3</sup>	1.91x10⁻⁴
6	2.38x10 <sup>-3</sup>		
6 R	1.94x10 <sup>-3</sup>	2.16x10 <sup>-3</sup>	3.11x10⁻⁴
7	1.83x10 <sup>-3</sup>		
7 R	1.64x10 <sup>-3</sup>	1.74x10 <sup>-3</sup>	1.34x10 <sup>-4</sup>
8	1.92x10 <sup>-3</sup>		
8 R	2.26x10 <sup>-3</sup>	2.09x10 <sup>-3</sup>	2.40x10 <sup>-4</sup>

Tabla 15. Valores de las constantes cinéticas calculadas por el método de Nicholson, tratamientos de ferrocianuro de potasio. Se muestran los valores obtenidos de las dos repeticiones para cada tratamiento, así como el promedio y la desviación estándar (σ) correspondiente a cada par de valores.

TRATAMIENTO	<i>k</i> (cm/s)	k (cm/s)(Promedio)	Desviación estándar (σ)
1	1.24x10 <sup>-2</sup>		
1 R	1.17x10 <sup>-2</sup>	1.21x10 <sup>-2</sup>	4.95x10 <sup>-4</sup>
2	1.52x10 <sup>-2</sup>		
2 R	1.53x10 <sup>-2</sup>	1.53x10 <sup>-2</sup>	7.07x10⁻⁵

Las constantes cinéticas heterogéneas de las tablas 14 y 15 se analizaron mediante el software "Statgraphics", dicho análisis arrojó que la variable que impactó significativamente a la constante cinética heterogénea fue la urea como se observa en la figura 26, este resultado coincide con las conclusiones de Dhapte & Mehta, 2015 y Cheng *et al.,* 2021 acerca de que los hidrotropos pueden alterar la cinética de reacción. Con respecto al ferrocianuro de potasio, las constantes obtenidas se analizaron mediante una prueba t (ver ANEXO 6.2, figura A44) confirmado que la temperatura afecta significativamente a la constante cinética heterogénea.



Figura 26. Gráfico de Pareto (Constante cinética heterogénea) derivado del análisis estadístico realizado con el software "Statgraphics".

La urea en el nivel alto (cuando está presente en el sistema) resultó ser la variable que afectó significativamente a la constante cinética, aumentándola, se tiene la hipótesis de que la 2,6-DHAQ se adsorbe en el electrodo de tela de carbono, de acuerdo con lo descrito por Moreno-Castilla, 2004, quien explica que los compuestos aromáticos se adsorben en las superficies de carbono mediante un mecanismo complejo donador-aceptor de electrones, los oxígenos de la superficie del carbono actuarían como donantes de electrones y el anillo aromático de las moléculas orgánicas actuaría como aceptor de electrones, así, una vez que se ocupan todos los átomos de oxígeno de la superficie, los compuestos aromáticos formarían complejos donador-aceptor de electrones con los anillos aromáticos de la superficie de carbono. El mecanismo para explicar este comportamiento son las interacciones por fuerzas de dispersión  $\pi$ - $\pi$ , donador-aceptor de electrones. Qi *et al.*, 2018

asimismo menciona que la adsorción de moléculas aromáticas hexagonales se prefiere por apilamiento de sus anillos aromáticos e interacciones  $\pi$ - $\pi$ , lo cual coincide con lo descrito por Moreno-Castilla, 2004 y podría apoyar lo explicado arriba.

Aunado a lo anterior, Qi *et al.*, 2018 mediante simulaciones obtuvo que los compuestos orgánicos aromáticos se adsorben más fácilmente que los alifáticos sobre superficies de carbono, además, se observó que las moléculas forman una monocapa sobre la superficie de las nanopartículas de carbono antes de apilarse en agregados. Las moléculas aromáticas de benceno y tolueno exhibieron altos valores de energías de adsorción, mientras que las moléculas lineales propano y hexano se caracterizaron por poseer energías de adsorción más bajas. Además, mediante el cálculo de la energía potencial de las interacciones molécula-molécula, se obtuvo que la magnitud de energía de la interacción molécula-molécula fue menor que la de la interacción molécula-nanopartícula, entonces, cuando se adsorbió un pequeño número de moléculas, se observó que se distribuyeron homogéneamente en la superficie de carbono, formando una monocapa delgada. Después de que la superficie de la nanopartícula estuvo a punto de cubrirse por completo con moléculas adsorbidas, las moléculas añadidas comenzaron a acumularse para formar agregados moleculares.

Entonces, se tiene la hipótesis de que al adicionar los hidrótropos a la solución, la interacción de la 2,6-DHAQ con el electrodo se alteraría, sobre todo por la presencia de anillos aromáticos en el caso de la cafeína y de la nicotinamida, y que, en el caso de la urea no hay anillos aromáticos presentes. Se piensa que el tipo de la disposición espacial que exhiben los agregados moleculares de 2,6-DHAQ-UR, así como las interacciones que presentan con el electrodo y el medio son más afines y favorecen el intercambio electrónico comparado con los agregados moleculares formados con los otros hidrótropos. La ausencia de anillos aromáticos en la urea se piensa es la causa principal de este comportamiento de acuerdo con lo antes descrito. Además, los agregados moleculares que contienen anillos aromáticos podrían formar más fácilmente monocapas de agregados moleculares sobre el electrodo, y esto desfavorecería el proceso de transferencia de electrones.

Por otro lado, la superficie del electrodo pudiese no contener muchos heteroátomos y esto haría a la superficie más hidrófoba, lo cual favorecería las interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  entre la superficie del electrodo y los anillos aromáticos de las moléculas adsorbidas en él. La adición de grupos funcionales que hagan más hidrofílicas las superficies de carbono podrían dar lugar a mayores interacciones por puentes de hidrógeno con el solvente, esto, puede reducir eficazmente la adsorción de las moléculas en la superficie del electrodo. (Moreno-Castilla, 2004)

Los valores de la constante cinética para los tratamientos blanco del ferrocianuro de potasio y la 2,6-DHAQ comparados con algunos valores obtenidos por otros autores resultaron en el mismo orden de magnitud, aunque en valores más bajos como se expone en la tabla 16. La variación en los valores de la constante cinética se atribuye principalmente al método de determinación utilizado, siendo el método de Nicholson para nuestro experimento, el más adecuado, sin embargo, este asume un valor  $\alpha$ , en nuestro caso se asumió  $\alpha = 0.5$  según lo descrito por Lin *et al.*, 2015, esto supone que los requerimientos energéticos para que se lleven a cabo la oxidación y la reducción de la 2,6-DHAQ son simétricos, además, los coeficientes de difusión de la especie oxidada y reducida se asumen iguales. Aunado a lo antes descrito, las condiciones experimentales distintas en cada experimento y el material

del electrodo se consideran variables importantes que afectan los valores de las constantes cinéticas heterogéneas obtenidas.

Tabla	16.	Comparad	ción de	los	valores	obtenidos	experimentalmente	de la	constante	cinética	con
algunos valores reportados en la literatura.											

Referencia	Sistema de estudio Anolito / Catolito	Condiciones	<i>k</i> (cm/s)
Lin <i>et al.,</i> 2015		Simulación. Condiciones	7x10 <sup>-3</sup>
	2,6-DHAQ* / K4Fe(CN)6	experimentales: 1 mM 2,6-DHAQ	
		en 1 M KOH, electrodo de carbón	
		vítreo, método de Koutecky-Levich.	
Cao et al., 2018	1,8-DHAQ* / K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1 mM 2,6-DHAQ EN 1 M KOH,	9.03x10 <sup>-3</sup>
		electrodo de carbón vítreo, método	
		de Koutecky-Levich.	
Este trabajo	2,6-DHAQ* / K4Fe(CN)6	2 mM 2,6-DHAQ EN 1 M NaOH,	1.51x10 <sup>-3</sup>
-		electrodo de tela de carbono,	
		método de Nicholson.	
Zhaohui et al.,		1 mM ferricianuro de potasio en 1	9x10 <sup>-2</sup>
1989 y Orita	K₃Fe(CN)6*	M KCI, microelectrodo de disco de	
<i>et al</i> ., 2016		platino, método:	
		cronoamperometría.	
Seri, 2019		Alambre de platino, 2x10 <sup>-3</sup> M ferri y	5.01x10 <sup>-2</sup>
	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> * / K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> *	2x10 <sup>-3</sup> M ferro cianuro de potasio	
		en 1 M KCl, método de Tafel.	
Este trabajo	2,6-DHAQ / K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> *	2 mM ferrocianuro de potasio en 1	1.21x10 <sup>-2</sup>
		M NaOH, electrodo de tela de	
		carbono, método de Nicholson.	

\* compuestos a los que se les estudió la cinética en cada sistema.

Fernández Domene *et al.*, 2020, indica que la transferencia electrónica de los compuestos de esfera externa, como lo es el ferrocianuro de potasio, tiene lugar a partir de sus envolturas electrónicas externas, sólo se produce un cambio en la carga del ion a partir de un salto electrónico y no experimentan cambios estructurales ni en su capa de solvatación. En cambio, la transferencia electrónica en compuestos de esfera interna (como es el caso de la 2,6-DHAQ) ocurre a través de un intermediario (complejo activado), donde se forman y rompen enlaces con lo que se producen cambios significativos en la primera capa de solvatación. Los valores obtenidos de las constantes cinéticas heterogéneas para el ferrocianuro de potasio y la 2,6-DHAQ (1.21x10<sup>-2</sup> y 1.51x10<sup>-3</sup> cm/s respectivamente) son lógicos de acuerdo con los mecanismos de transferencia de electrones antes descritos para cada caso, y con esto se entendería por qué el ferrocianuro de potasio obtuvo un mayor valor que la 2,6-DHAQ en la constante cinética heterogénea.

Como se observa en la tabla 17 y de acuerdo con Masood *et al.,* 2024 las constantes cinéticas obtenidas para ambas especies se encuentran en la categoría de reacciones quasireversibles.

Tabla 17. Categorías y límites en los valores de constantes cinéticas	. Valores tomados de Masood et al.,
2024	

Categoría de la reacción de acuerdo con su constante cinética	Valores de la constante cinética (cm/s)
Reversible	<i>k</i> °>2x10⁻²
Quasireversible	<i>k</i> ° de 2x10 <sup>-2</sup> a 3x10 <sup>-5</sup>
Irreversible	<i>k</i> °<3x10⁻⁵

## 3.2.3. Influencia de las variables de estudio sobre los coeficientes de difusión

Con la finalidad de conocer la influencia de los aditivos en la variación de los coeficientes de difusión de la 2,6-DHAQ en el experimento, se calculó el área electroactiva experimental, derivada de los voltamperogramas cíclicos del tratamiento 1 (blanco, sección 3.2.2.). El cálculo se realizó por medio de la ecuación de Randles-Sevcik (*ecuación 5*), para la determinación del área electroactiva se utilizaron los coeficientes de difusión teóricos de cada especie (reportados por Lin *et al.*, 2015 y Aparicio-Mauricio *et al.*, 2023), una vez extraído el valor del área electroactiva ( $A_{electroact} = 3.9194 \text{ cm}^2$ ), se utilizó este valor para el cálculo de los coeficientes de difusión experimentales de los tratamientos de la 2,6-DHAQ-hidrótropos. Este procedimiento se realizó debido a la imprecisión en los resultados obtenidos en la determinación del área del electrodo en la sección 3.1. y para poder estudiar el efecto de las variables sobre los coeficientes de difusión. Los valores experimentales de Do obtenidos en este experimento se muestran en la tabla 18.

Cabe mencionar que Lin *et al.*, 2015 determinó el valor del coeficiente de difusión de la 2,6-DHAQ mediante un disco rotatorio y un electrodo de carbón vitreo, bajo las mismas condiciones que en este experimento, esa fue la razón de haber utilizado en este experimento el valor de coeficiente de difusión que el autor obtuvo.

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT}\right)^{0.5} n^{3/2} A Do^{0.5} Co^* v^{0.5} \dots (5)$$

Tabla 18. Valores de los coeficientes de difusión (*Do*) de los tratamientos de 2,6-DHAQ-hidrótropo, calculados por medio de la ecuación de Randles-Sevcik. Se muestran los valores obtenidos de las dos repeticiones para cada tratamiento, así como el promedio y la desviación estándar ( $\sigma$ ) correspondiente a cada par de valores.

			Desviación
Tratamiento	<i>Do</i> (cm²/s)	<i>Do</i> (Promedio) (cm²/s)	estándar (σ)
1	4.62x10 <sup>-6</sup>		
1R	4.99x10 <sup>-6</sup>	4.81x10 <sup>-6</sup>	2.62x10 <sup>-7</sup>
2	8.49x10 <sup>-6</sup>		
2R	9.11x10 <sup>-6</sup>	8.80x10 <sup>-6</sup>	4.38x10 <sup>-7</sup>
3	4.76x10 <sup>-6</sup>		
3R	4.76x10 <sup>-6</sup>	4.76x10⁻ <sup>6</sup>	0.00
4	7.04x10 <sup>-6</sup>		
4R	6.59x10 <sup>-6</sup>	6.82x10 <sup>-6</sup>	3.18x10 <sup>-7</sup>
5	4.99x10 <sup>-6</sup>		
5R	5.14x10 <sup>-6</sup>	5.07x10 <sup>-6</sup>	1.06x10 <sup>-7</sup>
6	9.74x10 <sup>-6</sup>		
6R	7.58x10 <sup>-6</sup>	8.66x10 <sup>-6</sup>	1.53x10 <sup>-6</sup>
7	3.73x10 <sup>-6</sup>		
7R	3.23x10 <sup>-6</sup>	3.48x10⁻ <sup>6</sup>	3.54x10 <sup>-7</sup>
8	6.86x10 <sup>-6</sup>		
8R	7.04x10 <sup>-6</sup>	6.95x10⁻ <sup>6</sup>	1.27x10 <sup>-7</sup>

En la figura 27 se puede observar que las variables que afectaron significativamente al Do fueron la temperatura y la cafeína, el impacto del aumento de la temperatura sobre el Do es de esperarse y cumple con lo descrito en la literatura (Cheng *et al.*, 2021), la cafeína por su parte impactó significativamente al Do en su nivel bajo (cuando no está presente en el sistema). Se tiene la hipótesis de que la cafeína afecta al Do debido a un posible aumento en la viscosidad de la solución como consecuencia de la formación de agregados moleculares 2,6-DHAQ-CF voluminosos y poco móviles comparados con los formados entre la 2,6-DHAQ y los otros hidrótropos (Cheng *et al.*, 2021). Al haberse trabajado con el doble de la concentración de hidrótropos con respecto a la del soluto, se tiene la idea de que la formación una baja movilidad de especies, así como un efecto estérico constante entre las moléculas en la solución.



Figura 27. Gráfico de Pareto (Coeficiente de difusión, Do) derivado del análisis estadístico realizado con el software "Statgraphics".

Derivado de sus experimentos con hidrótropos Cheng *et al.*, 2021 obtuvo que el Do del 4-OH-TEMPO disminuyó en presencia de los hidrótropos NaXS, NapTS y urea en 1 M KCl, también disminuyó el Do del BDS (4,5-dihidroxi-1,3-bencendisulfonato) en presencia de prolina como hidrótropo, estos comportamientos se adjudicaron a que los hidrótropos causaron un aumento en la viscosidad de las soluciones de estudio.

La misma tendencia de la disminución del Do en presencia de hidrótropos fue obtenida mediante simulaciones por Cui, 2013, esto coincide con lo descrito por Cheng *et al.*, 2021 y con la hipótesis planteada en este trabajo, de acuerdo con los resultados obtenidos.

### 3.3. Pruebas en la batería de flujo redox

Se prepararon 2 soluciones de 2,6-DHAQ 0.7 M (solución saturada, figuras 28 y 29), a una de ellas se adicionó urea (la variable que fue significativamente diferente sobre la constante cinética), a la otra solución se adicionó cafeína, debido al fenómeno observado en la figura 17 y discutido en la sección 3.2.1. Los hidrótropos se agregaron en la concentración mínima para lograr la solubilización de la 2,6-DHAQ, con esto, se esperó que el comportamiento de los hidrótropos en la solución cambiara debido a que, en el estudio cinético, los hidrótropos se agregaron al doble de la concentración de la 2,6-DHAQ, y en las pruebas en la RFB se

adicionaron concentraciones muy bajas de cada hidrótropo con respecto a la 2,6-DHAQ con el fin de solubilizar a la fracción insoluble de la 2,6-DHAQ.



Figura 28. Disolución 2,6-DHAQ 0.7 M en 1 M KOH (izquierda) y disolución 2,6-DHAQ 0.7 M en 1 M KOH + urea 7.2x10<sup>-2</sup> M (derecha).



Figura 29. Disolución 2,6-DHAQ 0.7 M en 1 M KOH (izquierda) y disolución 2,6-DHAQ 0.7 M en 1 M KOH + cafeína 3.3x10<sup>-2</sup> M (derecha).

Una vez solubilizadas las dos soluciones de estudios 0.7 M de 2,6-DHAQ + hidrótropos, se armó la RFB (figura 30), se cargó al 100% de SoC y se obtuvieron curvas de polarización de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.3. En la figura 31, se observan las curvas de polarización obtenidas para las dos soluciones con hidrótropo, ambas soluciones tuvieron el comportamiento esperado, resultando en mayores densidades de corriente que el blanco, sin embargo, la solución 0.7 M de 2,6-DHAQ-CF 3.3x10<sup>-2</sup> M de cafeína, mostró el mejor rendimiento, alcanzando aproximadamente 0.25 A/cm<sup>2</sup>, la solución blanco (0.5 M de 2,6-DHAQ) alcanzó aproximadamente 0.11 A/cm<sup>2</sup> y la solución de 2,6-DHAQ-UR 7.2x10<sup>-2</sup> M de urea alcanzó aproximadamente 0.14 A/cm<sup>2</sup>, superando al blanco, pero estando por debajo del valor obtenido con respecto al sistema con cafeína.

Se debe hacer mención de que los procesos de solubilización se siguieron de manera

visual, así como la adición de los hidrótropos, la cual se realizó de manera cualitativa, esto pudo haber tenido como consecuencia errores experimentales.

Una posible causa de que la curva de 2,6-DHAQ-UR haya arrojado un rendimiento mucho más bajo que la curva 2,6-DHAQ-CF (figura 31) se podría deber a lo descrito por Evstigneev *et al.*, 2006, quien menciona que el grado de aromaticidad del hidrótropo va de la mano con su poder solubilizante. En sus experimentos él comparó a la cafeína con la nicotinamida, concluyendo que la cafeína es mejor solubilizante que la nicotinamida debido a que es una molécula que contiene dos anillos aromáticos, y la nicotinamida sólo contiene un anillo aromático, así, las interacciones con el soluto por parte de la cafeína serían mayores, y por ende un mejor proceso de solubilización. Si lo anterior lo extrapolamos a nuestro caso, tendría sentido pensar que la cafeína solubilice mucho mejor que la urea, ya que la urea no posee ningún anillo aromático en su estructura, y el proceso de solubilización no se estaría dando de la manera más eficiente con este hidrótropo, reflejándose este comportamiento en la curva de polarización. Estudios más profundos se deben realizar para poder estudiar los fenómenos que se dan entre la 2,6-DHAQ y los hidrótropos.

Lo anterior concuerda con lo descrito por Lim & Go, 2000, quienes realizaron estudios de solubilidad de la halofantrina, y concluyeron que la solubilidad de este compuesto incrementó de mejor manera con la cafeína que con la nicotinamida, además, la cafeína mejoró el proceso de solubilización en un intervalo de concentraciones menor (de 12.5 a 125 mM) comparado con la nicotinamida (de 125 mM a 2 M). En esta sección del experimento se trabajó con concentraciones bajas de hidrótropos (cafeína en específico), por ello se podría suponer que no hay formación de dímeros en la solución, y, por ende, no hay cambios en el  $E^{\sigma}$  de la cafeína (tampoco en el  $\Delta E_{cel}$ ), como se observa en los valores de OCP de la figura 31.



Figura 30. Batería de flujo redox.

La figura 32 muestra el comportamiento típico de la pérdida por activación cinética, óhmica y por concentración o de transporte en una curva de polarización, de acuerdo con Aaron *et al.*, 2011, Lourenssen *et al.*, 2019 y Saha *et al.*, 2014, las curvas de polarización obtenidas experimentalmente (figura 31) no muestran pérdidas por activación cinética, (primeros valores positivos de J, enseguida del OCP), lo que indica que la transferencia de carga en las semiceldas no está limitando el desempeño de la batería y tampoco se ve afectada significativamente por la adición de los hidrótropos (en parte por las bajas concentraciones en que se adicionaron).

En las curvas no se observan pérdidas por concentración o de transporte, a pesar de trabajar con soluciones muy concentradas, la alta tasa de flujo del electrolito a través de la celda ayudaría a remover calor de dentro de la celda y a evitar precipitaciones en el campo de flujo y así evitar pérdidas por concentración en la batería; la alta tasa de flujo del electrolito es benéfica de cierta manera, pero también causa mayores caídas de presión dentro de la celda a causa de la resistencia hidráulica. (Chang *et al.,* 2019 y Lourenssen *et al.,* 2019)



**Figura 31. Curvas de polarización (Potencial de celda vs Densidad de corriente).** Determinaciones realizadas al 100% del SoC en todos los casos, a un flujo constante de 60 mL/min en ambos electrolitos, la polarización se realizó por medio de una VBL a 100 mV/s de 0.2 V a 1.4 V. La línea azul corresponde a una disolución 0.5 M de 2,6-DHAQ (10 mL de 2,6-DHAQ 0.5 M y 25 mL de ferrocianuro de potasio 0.4 M), la línea anaranjada corresponde a una disolución 0.7 M de 2,6-DHAQ + urea 7.2x10<sup>-2</sup> M (10 mL de 2,6-DHAQ-UR 0.7 M / 7.2X10<sup>-2</sup> M y 36 mL de ferrocianuro de potasio 0.4 M) y la línea gris corresponde a una disolución 0.7 M de 2,6-DHAQ + 3.3x10<sup>-2</sup> M (10 mL de 2,6-DHAQ-CF 0.7 M / 3.3X10<sup>-2</sup> M y 36 mL de ferrocianuro de potasio 0.4 M). Valor experimental obtenido de la resistencia interna de la celda fue 77.97 m $\Omega$  por medio del método PEIS.



Figura 32. Curva de polarización (Potencial de celda vs Densidad de corriente) exponiendo los principales tipos de pérdidas asociados a una RFB. Imagen tomada de Aaron *et al.*, 2011.

Con respecto a la resistencia óhmica mencionada arriba, una opción para disminuir la resistencia eléctrica entre los componentes de la celda sería aumentar el torque con que se ajusta la celda, según Aaron *et al.*, 2011 la resistencia por contacto eléctrico puede presentarse principalmente entre los electrodos-campo de flujo-colectores de corriente. Además, Onyu *et al.*, 2022 indica que utilizar varias capas de electrodo aumenta la resistencia por contacto entre las capas, entonces, para disminuir la resistencia por contacto se debería comprimir los electrodos, disminuyendo su porosidad y permeabilidad, aunque, un exceso en la compresión de los electrodos también podría causar distribuciones no uniformes del electrolito. En nuestro experimento se usaron dos electrodos de tela de carbono por semicelda (4 electrodos en total), esto podría ser la causa de la resistencia óhmica referida en la figura 32.

La caída óhmica (o resistencia interna de la celda) de una batería se determina por medio de un estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), de acuerdo con lo descrito por BioLogic en su página web: <u>Ohmic Drop Part II: Intro.</u> to Ohmic Drop measurement techniques (Ohmic drop measurement) Battery - Application <u>Note 28 – BioLogic</u>; en este experimento la resistencia interna de la batería se determinó por EIS y resultó de 77.97 m $\Omega$ , de acuerdo con el diagrama de Nyquist mostrado en el ANEXO 6.4. Sheraz & Choi, 2023, determinaron por el mismo método la resistencia interna de una celda modelo Samsung INR18650, con OCP de 3.65 V, capacidad 2.75 Ah y de composición química LiNiMnCoO<sub>2</sub>, el valor de resistencia interna obtenido fue de 51.12 m $\Omega$ , valor relativamente cercano al obtenido en este experimento.

Kasper *et al.*, 2023 indica que un decremento en la resistencia interna de una batería puede ser un indicativo de un incremento en la humectabilidad de la interfase electrodo/electrolito, este es un punto clave a desarrollar en el pretratamiento del electrodo con el fin de reducir en mayor medida la resistencia interna de la batería y obtener el mejor desempeño posible de la misma.

Utilizar diferentes campos de flujo puede ayudar a disminuir la caída de presión dentro de la celda, distribuyendo más eficientemente al electrolito y por ende mejorando el desempeño de la batería. Lourenssen *et al.*, 2019 presenta un ejemplo en el que el campo de flujo serpentín resultó en menores caídas de presión que un campo de flujo interdigitado, pero un campo de flujo interdigitado mejoró la superficie activa del electrodo, El comportamiento entre campos de flujo no es general, ya que, según el autor antes mencionado, la distribución del electrolito en el campo de flujo dependerá de las dimensiones de este, el número de canales y la permeabilidad del electrodo. En nuestro caso el campo de flujo utilizado es un modelo que se encuentra en proceso de ser patentado y por ello no se puede detallar acerca del mismo.



Figura 33. Esquema general de la RFB trabajada experimentalmente para un proceso de carga. En la imagen se observa el cátodo (reservorio rojo con la 2,6-DHAQ oxidada y reducida) y ánodo (reservorio amarillo con el ferro/ferricianuro de potasio), bombas de flujo, membrana de intercambio catiónico, electrodos, campos de flujo y colectores de corriente, así como las fuentes limpias pensadas para su carga (energía solar y eólica).

La figura 33 muestra la RFB utilizada en este experimento, y los procesos que se llevan a cabo en el interior de la batería para el proceso de carga y descarga se presentan con mayor detalle en las figuras 34 y 35, los principales cambios entre el proceso de carga y de descarga de la batería son la polarización de los electrodos, y por ende el transporte de iones de una semicelda a otra, dependiendo de cómo estén polarizados los electrodos.



Figura 34. Fenómenos llevados a cabo al interior de la RFB para el proceso de carga.



## Proceso de descarga de la batería

Figura 35. Fenómenos llevados a cabo al interior de la RFB para el proceso de descarga.



Figura 36. Mecanismo de reacción propuesto para la electroreducción de la 2,6-DHAQ en 1 M KOH.

La figura 36 muestra una propuesta hipotética del mecanismo de reacción para la electroreducción de la 2,6-DHAQ, de acuerdo con lo descrito por Guin *et al.*, 2011,Quan *et al.*, 2007 y Frontana, 2006, se propone que la 2,6-DHAQ, por medio de uno de sus grupos

carbonilo recibe un electrón procedente de la superficie del electrodo (rica en electrones debido a la polarización), dicha transferencia rearreglaría el enlace oxígeno-carbono y generaría un radical terciario sobre el carbono (del carbonilo), el cuál es muy estable, y más aún por la estabilización por resonancia en la molécula de 2,6-DHAQ. Posteriormente el radical terciario sobre el carbono reaccionaría con un hidrógeno procedente del solvente, este proceso sucedería dos veces, dándose así la transferencia de dos electrones necesarios para la reducción de la 2,6-DHAQ.

### 4. CONCLUSIONES

Derivado del análisis realizado a los resultados obtenidos de este experimento, se concluye que:

- La adición de los hidrótropos a la solución de 2,6-DHAQ modificó el valor de la constante cinética en el proceso de reducción; la urea fue el único hidrótropo que causó significancia estadística en el nivel alto.
- Una solución de 2,6-DHAQ-Cafeína, 1:3 en concentración, exhibió en su voltamperograma cíclico una curva con una cinética más rápida y un desplazamiento a potenciales catódicos.
- Con respecto al coeficiente de difusión de la especie oxidada de la 2,6-DHAQ, se encontró que la temperatura y la cafeína tuvieron significancia estadística sobre este parámetro, la temperatura en su nivel alto y la cafeína impactó en su nivel bajo.
- Se requirió una menor concentración de cafeína que de urea para solubilizar una solución saturada 0.7 M de 2,6-DHAQ.
- Curvas de polarización de las soluciones 2,6-DHAQ-CF y 2,6-DHAQ-UR arrojaron mayores densidades de corriente en comparación con el tratamiento blanco, lo que indicó que los hidrótropos resultaron efectivos solubilizando a la 2,6-DHAQ.

### 5. REFERENCIAS

Aaron, D., Tang, Z., Papandrew, A. B., & Zawodzinski, T. A. (2011). Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, *41*(10), 1175–1182.

Aparicio-Mauricio, G., Jiménez-Lima, L., Rivero, E. P., & Cruz-Díaz, M. R. (2023). 3D modeling and simulation of an alkaline flow battery considering the tertiary current distribution on the electrodes: Anthraquinone-ferro/ferricyanide as organic electroactive species. *Journal of Power Sources*, *582*.

Bagotsky V.S. (2006). *FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMISTRY* (WILEY-INTERSCIENCIE, Ed.; 2nd ed.).

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (2°). John Wiley & Sons Inc.

BioLogic. (2023). Ohmic Drop Part II: Intro. to Ohmic Drop measurement techniques (Ohmic drop measurement) Battery – Application Note 28.

BioLogic. (2024). Ohmic drop correction: a means of improving measurement accuracy.

Birkin, P. R., & Silva-Martinez, S. (1997). *Determination of Heterogeneous Electron Transfer Kinetics in the Presence of Ultrasound at Microelectrodes Employing Sampled Voltammetry.* 

Blomgren E, & Bockris O'M. (1959). THE ADSORPTION OF AROMATIC AMINES AT THE INTERFACE: MERCURY AQUEOUS ACID SOLUTION. *The Journal of Physical Chemistry*, 1975.

Byeon, J., Ko, J., Lee, S., Kim, D. H., Kim, S. W., Kim, D., Oh, W., Hong, S., & Yoo, S. J. (2023). Solubility-Enhancing Hydrotrope Electrolyte with Tailor-Made Organic Redox-Active Species for Redox-Enhanced Electrochemical Capacitors. *ACS Energy Letters*, *8*(5), 2345–2355.

Cao, J., Tao, M., Chen, H., U, J., & Chen, Z. (2018). A highly reversible anthraquinonebased anolyte for alkaline aqueous redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, *386*, 40–46.

Charyton, M. (2021). Ion exchange coatings for porous separator membranes in RFB applications. *Chemical Sciences*.

Chen, X., Jia, Y., Le, Q., Wang, H., Zhou, X., Yu, F., & Atrens, A. (2021). Discharge properties and electrochemical behaviors of AZ80-La-Gd magnesium anode for Mg-air battery. *Journal of Magnesium and Alloys*, *9*(6), 2113–2121.

Cheng, Y., Hall, D. M., Boualavong, J., Hickey, R. J., Lvov, S. N., & Gorski, C. A. (2021). Influence of Hydrotropes on the Solubilities and Diffusivities of Redox-Active Organic Compounds for Aqueous Flow Batteries. *ACS Omega*, *6*(45), 30800–30810.

Coelho, D., Luiz, G. M., & Machado, S. A. S. (2021). Estimating the Electrochemically Active Area: Revisiting a Basic Concept in Electrochemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *32*(10), 1912–1917.

Coffman, R. E., & Kildsig, D. O. (1996). Effect of nicotinamide and urea on the solubility of riboflavin in various solvents. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, *85*(9), 951–954.

Cui, Y. (2010). Parallel stacking of caffeine with riboflavin in aqueous solutions: The potential mechanism for hydrotropic solubilization of riboflavin. *International Journal of Pharmaceutics*, 397(1–2), 36–43.

Cui, Y. (2013). Hydrotropic Solubilization by Urea Derivatives: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Journal of Pharmaceutics*, 2013, 1–15.

Daniel Claus, & Besenhard Jürgen O. (2011). *Electrochemical technologies for energy storage and conversion.* [Volume 1 & 2] (2°). John Wiley & Sons.

David B. Davis, Denis A. Veselkov, Leonid L. Dijimant, & Alexei N. Veselkov. (2001). Heteroassociation of caffeine and aromatic drugs and their competitive binding with a DNA oligomer. *European Biophysics Journal*, *30*(5), 354–366.

Dhapte, V., & Mehta, P. (2015). Advances in hydrotropic solutions: An updated review. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*, *1*(4), 424–435.

Ding, Z., Quinn, B. M., & Bard, A. J. (2001). Kinetics of heterogeneous electron transfer at liquid/liquid interfaces as studied by SECM. *Journal of Physical Chemistry B*, *105*(27), 6367–6374.

Ding, Y., Zhang, C., Zhang, L., Wei, H., Li, Y., & Yu, G. (2018). Insights into hydrotropic solubilization for hybrid ion redox flow batteries. *ACS Energy Letters*, *3*(11), 2641–2648.

Evstigneev, M. P., Evstigneev, V. P., Santiago, A. A. H., & Davies, D. B. (2006). Effect of a mixture of caffeine and nicotinamide on the solubility of vitamin (B2) in aqueous solution. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, *28*(1–2), 59–66.

Fernández Domene Ramón Manuel, Roselló Márquez Gemma, Batista Grau Patricia, Sánchez Tovar Rita, & García Antón José. (2020). *Fundamentos de teoría electroquímica*. Univesitat Politècnica de València.

Domiguez E. V., & Villareal S. B. (1971). *Fuentes electroquímicas de corriente: Teoría y práctica*. Limusa-Wiley.

Fan, H., Xu, H., & Song, J. (2023). Aqueous Organic Redox Flow Batteries. In *Green Energy and Technology: Vol. Part F1258* (pp. 91–145). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH.

Fry J. Albert. (1989). Synthetic organic electrochemistry (WILEY, Ed.; 2nd ed.).

Gerulskis, R., & Minteer, S. D. (2023). Reproducibly Defining Electrode Area of Carbon Paper Electrodes via Machine Cutting and High-Throughput Waxing. *ECS Advances*, *2*(3), 035501.

Gilabert-Oriol, G., Giamberini Marta, & García-Valls Ricard. (2012). *Membranes for artificial photosynthesis*.

Gileadi E., Kirowa-Eisner E., & Penciner J. (1975). *Interfacial Electrochemistry: An experimental approach* (INC. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, Ed.).

Grajek, H., Zurkowska, G., Drabent, R., & Bojarski, C. (1986). The structure of the flavomononucleotide dimer. In *Biochimica etBiophysica Acta* (Vol. 881).

Guttman, D. E. (1962). Complex formation influence on reaction rate I. Effect of caffeine on riboflavin base-catalyzed degradation rate. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, *51*(12), 1162–1166.

Hollas, A., Wei, X., Murugesan, V., Nie, Z., Li, B., Reed, D., Liu, J., Sprenkle, V., & Wang, W. (2018). A biomimetic high-capacity phenazine-based anolyte for aqueous organic redox flow batteries. *Nature Energy*, *3*(6), 508–514.

Holze Rudolf. (2009). Experimental Electrochemistry; A Laboratory Textbook. WILEY-VCH.

Hu, J., Zhang, H., Xu, W., Yuan, Z., & Li, X. (2018). Mechanism and transfer behavior of ions in Nafion membranes under alkaline media. *Journal of Membrane Science*, *566*, 8–14.

Jiang, H. R., Sun, J., Wei, L., Wu, M. C., Shyy, W., & Zhao, T. S. (2020). A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery. *Energy Storage Materials*, *24*, 529–540.

Jing, Y., Zhao, E. W., Goulet, M. A., Bahari, M., Fell, E. M., Jin, S., Davoodi, A., Jónsson, E., Wu, M., Grey, C. P., Gordon, R. G., & Aziz, M. J. (2022). In situ electrochemical recomposition of decomposed redox-active species in aqueous organic flow batteries. *Nature Chemistry*, *14*(10), 1103–1109.

Kasper, M., Moertelmaier, M., Ragulskis, M., Al-Zubaidi R-Smith, N., Angerer, J., Aufreiter, M., Romero, A., Krummacher, J., Xu, J., Root, D. E., & Kienberger, F. (2023). Calibrated Electrochemical Impedance Spectroscopy and Time-Domain Measurements of a 7 kWh Automotive Lithium-Ion Battery Module with 396 Cylindrical Cells. *Batteries and Supercaps*, *6*(2).

Kumar, V. S., Raja, C., & Jayakumar, C. (2013). A REVIEW ON SOLUBILITY ENHANCEMENT USING HYDROTROPIC PHENOMENA.

Kwabi, D. G., Lin, K., Ji, Y., Kerr, E. F., Goulet, M. A., de Porcellinis, D., Tabor, D. P., Pollack, D. A., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R. G., & Aziz, M. J. (2018). Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12. *Joule*, *2*(9), 1894–1906.

Laguna Urban Manuel Alejandro. (2022). Clasificación de las baterías de flujo redox y sus aplicaciones tecnológicas.

Lavagnini, I., Antiochia, R., & Magno, F. (2004). An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data. *Electroanalysis*, *16*(6), 505–506.

Leuaa, P., Priyadarshani, D., Tripathi, A. K., & Neergat, M. (2020). What decides the kinetics of  $V^{2+/}V^{3+}$  and  $VO^{2+/}VO_{2^{+}}$  redox reactions – Surface functional groups or roughness? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878.

Leung, P., Li, X., Ponce De León, C., Berlouis, L., Low, C. T. J., & Walsh, F. C. (2012). Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances*, *2*(27), 10125–10156.

Leung, P., Shah, A. A., Sanz, L., Flox, C., Morante, J. R., Xu, Q., Mohamed, M. R., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2017). Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review. In *Journal of Power Sources* (Vol. 360, pp. 243–283). Elsevier B.V.

Leung, P., Pijpers, J. J. H., & de León, C. P. (2022). Optimization in Redox Flow Batteries. In *Encyclopedia of Energy Storage: Volume 1-4* (Vols. 1–4, pp. 545–556). Elsevier.

Li, M., Hicks, R. P., Chen, Z., Luo, C., Guo, J., Wang, C., & Xu, Y. (2022). Electrolytes in Organic Batteries. In *Chemical Reviews*. American Chemical Society.

Lim, L.-Y., & Go, M.-L. (2000). Caffeine and nicotinamide enhances the aqueous solubility of the antimalarial agent halofantrine. In *European Journal of Pharmaceutical Sciences* (Vol. 10).

Lin, K., Chen, Q., Gerhardt, M. R., Tong, L., Kim, S. B., Eisenach, L., Valle, A. W., Hardee, D., Gordon, R. G., Aziz, M. J., & Marshak, M. P. (2015). Alkaline quinone flow battery. *Science*, *349*(6255), 1529–1532.

Lin, K., Gómez-Bombarelli, R., Beh, E. S., Tong, L., Chen, Q., Valle, A., Aspuru-Guzik, A., Aziz, M. J., & Gordon, R. G. (2016). A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. *Nature Energy*, *1*(9).

Lourenssen, K., Williams, J., Ahmadpour, F., Clemmer, R., & Tasnim, S. (2019). Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. In *Journal of Energy Storage* (Vol. 25). Elsevier Ltd.

Ma, J., Rong, S., Cai, Y., Wang, T., Han, Z., & Ji, Y. (2023). Aqueous Organic Redox-Targeting Flow Batteries with Advanced Solid Materials: Current Status and Future Perspective. In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 15, Issue 21). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).

Masood, Z., Muhammad, H., & Tahiri, I. A. (2024). Comparison of Different Electrochemical Methodologies for Electrode Reactions: A Case Study of Paracetamol. *Electrochem*, *5*(1), 57–69.

Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, *42*(1), 83–94.

Oseguera Amezcua Edwin Ramón. (2013). Estudio electroquímico y desempeño de una celda de combustible tipo PEM utilizando catalizador catódico Pt/C y Pt/WOX/C.

Pingarrón Carrazón José M., & Sánchez Batero Pedro. (2003). *QUÍMICA ELECTROANALÍTICA: FUNDAMENTOS Y APLICACIONES*. EDITORIAL SÍNTESIS S.A.

Pearson, A. K., Kao, P., O'Mullane, A. P., & Bhatt, A. I. (2017). Investigating the effect of ionic strength on the suppression of dendrite formation during metal electrodeposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(22), 14745–14760.

Peljo, P., & Girault, H. H. (2018). Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception. *Energy and Environmental Science*, *11*(9), 2306–2309.

Qi, H., Picaud, S., Devel, M., Liang, E., & Wang, Z. (2018). Adsorption of Organic Molecules on Onion-like Carbons: Insights on the Formation of Interstellar Hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, *867*(2), 133.

Randviir, E. P. (2018). A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy and cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, *286*, 179–186.

Ringbom Anders. (1979). Formación de complejos en química analítica. Alhambra.

Rhodes, Z., Cabrera-Pardo, J. R., Li, M., & Minteer, S. D. (2021). Electrochemical Advances in Non-Aqueous Redox Flow Batteries. *Israel Journal of Chemistry*, *61*(1–2), 101–112.

Rubio J. A., Ferrera E.P., & Marina M. J. (2001). *Aprovechamiento Electroquímico de la Energía*. La Laguna: Universidad de La Laguna, Secretariado de Publicaciones.

Sanghavi, B. J., & Srivastava, A. K. (2010). Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen, aspirin and caffeine using an in situ surfactant-modified multiwalled carbon nanotube paste electrode. *Electrochimica Acta*, *55*(28), 8638–8648.

Seri, O. (2019). Kinetic parameter determination of ferri/ferrocyanide redox reaction using differentiating polarization curve technique. *Electrochimica Acta*, *3*23.

Sheraz, M., & Choi, W. (2023). A Novel Technique for Fast Ohmic Resistance Measurement to Evaluate the Aging of Lithium-Ion xEVs Batteries. *Energies*, *16*(3).

Tadesse, Y., Tadese, A., Saini, R. C., & Pal, R. (2013). Cyclic Voltammetric Investigation of Caffeine at Anthraquinone Modified Carbon Paste Electrode. *International Journal of Electrochemistry*, 2013, 1–7.

Trasatti, S. (1992). ADSORPTION OF ORGANIC SUBSTANCES ELECTRODES: RECENT ADVANCES AT. In *Elecmckimica Ada* (Vol. 37, Issue 12).

Trevethan Pérez Mario Iván. (2020). Baterías de Flujo Redox de bajo costo con materiales orgánicos. Aspectos de Ingeniería Electroquímica.
Trudgeon, D. P., & Li, X. (2022). Enhanced Surface Area Carbon Cathodes for the Hydrogen–Bromine Redox Flow Battery. *Batteries*, *8*(12).

Vazquez J. (2012). Tablas de formación de complejos.

Wang, G., Zou, H., Xu, Z., Tang, A., Zhong, F., Zhu, X., Qin, C., Ding, M., You, W., & Jia, C. (2022). Unlocking the solubility limit of ferrocyanide for high energy density redox flow batteries. *Materials Today Energy*, *28*.

Wang Joseph. (2006). Analytical electrochemistry (3°). WILEY-VCH.

Zakharova, L. Y., Vasilieva, E. A., Mirgorodskaya, A. B., Zakharov, S. v., Pavlov, R. v., Kashapova, N. E., & Gaynanova, G. A. (2023). Hydrotropes: Solubilization of nonpolar compounds and modification of surfactant solutions. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 370). Elsevier B.V.

Zhang Huamin, Li Xianfeng, & Zhang Jiujun. (2018). *Redox Flow Batteries Fundamentals and Applications*.

Zhaohui, L., Zhenbin, J., & Dengping, G. (1989). Cronoamperometry for the determination of some electrode parameters using microelectrodes. In *J. Electroanal. Chem* (Vol. 259). Elsevier Sequoia S.A.

#### 6. ANEXOS



#### 6.1. Voltamperogramas cíclicos (Método de Nicholson)

**Figura A1. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 1 (réplica) ferrocianuro de potasio, método de Nicholson**. La concentración del ferrocianuro de potasio fue 5 mM en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.5026 (vs ENH). El potencial se barrió (desde la referencia 0.197 V) de 0.302 V a 0.612 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A2. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 1 (réplica) ferrocianuro de potasio. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A3**. **Voltamperogramas cíclicos tratamiento 2 ferrocianuro de potasio, método de Nicholson**. La concentración del ferrocianuro de potasio fue 5 mM en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.4901 (vs ENH). El potencial se barrió (desde la referencia 0.197 V) de 0.302 V a 0.612 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A4. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 2 ferrocianuro de potasio. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A5. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 2 (réplica) ferrocianuro de potasio, método de Nicholson**. La concentración del ferrocianuro de potasio fue 5 mM en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.4747 V (vs ENH). El potencial se barrió (desde la referencia 0.197 V) de 0.302 V a 0.612 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A6. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 2 (réplica) ferrocianuro de potasio. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A7. Voltamperogramas cíclcios tratamiento 1 (réplica), 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0225 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A8. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 1 (réplica), 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A9**. **Voltamperogramas cíclicos tratamiento 2, 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + UR 0.01 M en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0229 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A10. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 2, 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A11. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 2 (réplica), 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + UR 0.01 M en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0079 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A12. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 2 (réplica), 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A13. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 3, 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + UR y CF 0.01 M (ambos) en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0670 (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



**Figura A14**. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{v}\right)^{0.5}$ , tratamiento 3, 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A15**. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 3 (réplica), 2,6-DHAQ, método de Nicholson. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + UR y CF 0.01 M (ambos) en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0367 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A16. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 3 (réplica), 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A17. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 4, 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + CF 0.01 M en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0098 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



**Figura A18**. **Gráfico**  $\Psi$  **vs**  $\left(\frac{1}{v}\right)^{0.5}$ , **tratamiento 4, 2,6-DHAQ**. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A19**. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 4 (réplica), 2,6-DHAQ, método de Nicholson. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + CF 0.01 M en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0096 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A20. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 4 (réplica), 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A21. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 5, 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + UR y NA 0.01 M (ambos) en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0262 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



**Figura A22**. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{v}\right)^{0.5}$ , tratamiento 5, 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A23**. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 5 (réplica), 2,6-DHAQ, método de Nicholson. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + UR y NA 0.01 M (ambos) en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0400 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A24. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 5 (réplica), 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A25**. **Voltamperogramas cíclicos tratamiento 6, 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + NA 0.01 M en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0106 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



**Figura A26**. **Gráfico**  $\Psi$  **vs**  $\left(\frac{1}{v}\right)^{0.5}$ , **tratamiento 6, 2,6-DHAQ**. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A27**. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 6 (réplica), 2,6-DHAQ, método de Nicholson. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + NA 0.01 M en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0292 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A28. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 6 (réplica), 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A29. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 7, 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + NA y CF 0.01 M (ambos) en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0286 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



**Figura A30.** Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 7, 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A31. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 7 (réplica), 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + NA y CF 0.01 M (ambos) en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 25°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0252 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A32. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 7 (réplica), 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A33. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 8, 2,6-DHAQ, método de Nicholson**. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + UR, NA y CF 0.01 M (en los tres casos) en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0312 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



**Figura A34.** Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 8, 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.



**Figura A35**. Voltamperogramas cíclicos tratamiento 8 (réplica), 2,6-DHAQ, método de Nicholson. La concentración de la 2,6-DHAQ fue 5 mM + UR, NA y CF 0.01 M (en los tres casos) en 1 M de NaOH (electrolito soporte) a 45°C, los voltamperogramas cíclicos fueron barridos de 150 a 300 mV/s, cada medición realizada en intervalos de 25 mV/s. El OCP fue 0.0480 V (vs ENH). El potencial se barrió del valor de OCP a -0.953 V (vs ENH) en todos los casos, las flechas en los voltamperogramas indican la dirección del barrido de potencial e inicia desde la flecha más ancha.



Figura A36. Gráfico  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{\nu}\right)^{0.5}$ , tratamiento 8 (réplica), 2,6-DHAQ. La ecuación de la línea recta muestra el valor de la pendiente, la ordenada al origen y el valor de R<sup>2</sup>.

## 6.2. Pruebas estadísticas



Figura A37. Gráfico de efectos principales (Constante cinética) derivado del análisis estadístico realizado con el software "Statgraphics".



Figura A38. Gráfico de probabilidad normal (Constante cinética heterogénea) derivado del análisis estadístico realizado con el software "Statgraphics".



Figura A39. Gráfico de residuos (Constante cinética heterogénea) derivado del análisis estadístico realizado con el software "Statgraphics".



CF UR Figura A40. Gráfico de efectos principales (Coeficiente de difusión, *Do*) derivado del análisis estadístico realizado con el software "Statgraphics".



Figura A41. Gráfico de probabilidad normal (Coeficiente de difusión, Do) derivado del análisis estadístico realizado con el software "Statgraphics".



Figura A42. Gráfico de residuos (Coeficiente de difusión, Do) derivado del análisis estadístico realizado con el software "Statgraphics".

Prueba F para varianzas de dos mue	stras. Ferrocianuro d	e potasio				
	25°C (1)	45°C (2)				
Media	0.01205	0.01525	$H_1: \sigma_1 \neq \sigma_2$			
Varianza	2.45E-07	5E-09				
Observaciones	2	2				
Grados de libertad	1	1				
F	49					
P(F<=f) una cola	0.090334471					
Valor crítico para F (una cola)	161.4476					
El valor de $F < Fc$ , se acepto	a Ho, las varianzas	son iguales.				

Figura A43. Prueba F para los datos obtenidos de los experimentos de ferrocianuro de potasio a dos temperaturas distintas.

Prueba t para dos muestras, varianzas iguales (ł	nomocedásticas). Ferrociar	nuro de potasio.		
			<i>Ho</i> : $x_1 = x_2$	
	25°C (1)	45°C (2)		
Media	0.01205	0.01525	$H_1: x_1 \neq x_2$	
Varianza	2.45E-07	5E-09		
Observaciones	2	2		
Varianza agrupada	0.00000125			
Diferencia hipotética de las medias	0			
Grados de libertad	2			
Estadístico t	-9.0510			
P(T<=t) dos colas	0.0120			
Valor crítico de t (dos colas)	4.3027			

El valor del estadístico t < tc para dos colas (-4.30 y 4.30), se acepta  $H_1$ , las medias son significativamente diferentes.

Figura A44. Prueba t (varianzas iguales) para los datos obtenidos de los experimentos de ferrocianuro de potasio a dos temperaturas distintas.



Figura A45. Diagrama de Pourbaix de la 2,6-DHAQ. El diagrama muestra solamente el intervalo de pH de 10 a 14. Tomado de Lin *et al.,* 2015.



**Figura A46. Diagrama de Pourbaix del sistema H₂O/Fe<sup>3+/</sup>Fe<sup>2+/</sup>HCN, pCN=1**. Valores de log(β) tomados de Vázquez J., 2012 y Ringbom Anders, 1979.

# 6.4. Diagrama de Nyquist



Figura A47. Diagrama de Nyquist (acercamiento). Condiciones experimentales: Magnitud de la perturbación: 5 mV, intervalo de frecuencias: de 1 Hz a 100 kHz, 10 puntos por década en el gráfico logarítmico.

# 6.5. Figuras



Figura A48. Electrodos de tela de carbono.



Figura A49. Membrana de intercambio catiónico (NR-212) después de su uso en la RFB.

## 6.6. Medidas de los componentes del reactor



**Figura A50**. **Medidas de los componentes de RFB.** En la figura se muestra la longitud de los componentes de la celda, resaltados en color amarillo y sus unidades corresponden a cm (salvo que se indique otra unidad). Los electrodos de tela de carbono usados fueron de 5 x 5 cm.

# 6.7. Cálculos

A continuación, se muestran algunos ejemplos de los cálculos realizados para la determinación de los parámetros determinados en este trabajo.

En la figura A51 se muestra brevemente la metodología a seguir para determinar el potencial formal y la separación de potencial entre el pico anódico y catódico. Primero se determinaron el máximo y el mínimo de los valores de corriente (*Ic* e *Ia*), después se determinaron a qué valores de potencial correspondían (*Epc* y *Epa*), seguido del cálculo:  $\Delta E = Epc - Epa$ , el valor del potencial formal del par redox se calcula de la siguiente manera:  $E^{o'=} \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$ .

C:\Users\	UNAM\D	esktop\Ee	duardo Nava\Experim	nto tesis\V(	EXP OFICIAL	VC DHAQ-C	F (2 x 5 M)_	02_CV_C01.m	pr	
Ewe/V vs	. Ag/A <>>	/mA	E (vs ENH)							
	-0.13	-0.055	0.0649		Epc	-0.8016	Ic (mA)	-4.162		
	-0.13	-0.035	0.0630		Epa	-0.6992	la (mA)	2.158		
	-0.14	-0.037	0.0600							
	-0.14	-0.041	0.0569	N	∆E=Epc-Epa	0.1023			-	
	-0.14	-0.043	0.0538	<	E**=	-0.7504				
	-0.15	-0.043	0.0507						11.1	
	-0.15	-0.041	0.0477		Mezcla 2,6	mM, 1 M M	NaOH con a	ditivos 6 i	mM	
	-0.15	-0.038	0.0446				(100mV/	/s)		
	-0.16	-0.039	0.0414							2.500
	-0.16	-0.041	0.0383				0			
	-0.16	-0.043	0.0353							1.500
	-0.16	-0.045	0.0323							0.500
	-0.17	-0.044	0.0292							
	-0.17	-0.042	0.0260	-1.20	-1.10 -1.00	-0.90 -08	0 -0.70 -0	60 0.50 -0.	40 -0.30	-0.20.0.208.
	-0.17	-0.040	0.0230	1 A		-	11			-1.500
	-0.18	-0.042	0.0200	2 (		-	11			-2.500
	-0.18	-0.045	0.0168				V			
	-0.18	-0.048	0.0137				1			-3.500
	-0.19	-0.049	0.0107			Y				-4,500
	-0.19	-0.048	0.0077				E (V) vs El	NH		

Figura A51. Determinación del E°' y el ∆E para el tratamiento 2,6-DHAQ-CF (línea roja).

En la figura A52 se muestra brevemente la metodología a seguir para determinar la constante cinética heterogénea por el método de Nicholson, primero se extraen los valores de la separación de potencial entre el pico anódico y catódico ( $\Delta E$ ) para cada velocidad de barrido de los voltamperogramas cíclicos. Para obtener el valor de  $\Delta E$ , previamente se extrajeron los valores de *Ia*, *Ic*, *Epa* y *Epc*, siguiendo la metodología que se describe en la figura A51.

Tratamiento 1													
									Velocidad	150.0000	175.0000	200.0000	225.0000
and the second sec								-	la	2.3443	2.7378	3.0959	3.4304
150.0000								$ \rightarrow $	Ea	-0.8398	-0.8339	-0.8289	-0.8279
C:\Users\UNAM\Desktop	\OENR\Eduard	lo Nava\Experimento tesis	NICHOLSON	DHA 25°C_02	_CV_C01.mp	or			lc	-6.6225	-6.9051	-7.2825	-7.6502
Ewe/V vs. Ag/ <1>/mA	E (vs ENH)	175.0000		+					Ec	-1.0244	-1.0283	-1.0299	-1.0327
-0.1793 0.007	4 0.0177	7 C:\Users\UNAM\Deskto	p\OENR\Eduardo	Nava\Experim	ento tesis\N	ICHOLSON\9	DHAQ25°C_03	_CV_C01.m	FΔE	0.1846	0.1944	0.2010	0.2048
-0.1789 0.001	9 0.018	L Ewe/V vs. Ag/ <l>/mA</l>	E (vs ENH)	200.0000									
		5.00		::\Users\UNA	M\Desktop\(	DENR\Eduarde	o Nava\Experin	nento tesis\	NICHOLSON\9	DHAQ25°C_04	4_CV_C01.mp	or	
1	0	4.00		we/V vs. Ag/ <	<l>/mA</l>	E (vs ENH)	225.0000						
		3.00		-0.1847	0.0494	0.0123	C:\Users\UNA	M\Desktop	OENR\Eduard	o Nava\Experin	mento tesis\N	ICHOLSON\9	DHAQ25°C_0
		2.00	1E0 m)//c	-0.1856	0.0313	0.0114	Ewe/V vs. Ag/	<i>/mA</i>	E (vs ENH)	250.0000			
		1.00	130 11475	-0.1866	0.0430	0.0104	-0.1857	0.065	6 0.0113	C:\Users\UN	AM\Desktop\(	DENR\Eduarde	o Nava\Experi
100 000 000 070	0.00 0.00	0.20 0.20 04840.00 0.10		-0.1876	0.0576	0.0094	-0.1862	0.056	5 0.0108	Ewe/V vs. Ag/	<i>/mA</i>	E (vs ENH)	275.0000
-1.00 -0.90 -0.84 -0.70	0.50 -0.40	-0.30 -0.20 -01(000.00 0.10		-0.1884	0.0460	0.0086	-0.1871	0.057	5 0.0099	-0.1865	0.0779	0.0105	C:\Users\UN
		-3.00	225 mV/s	-0.1895	0.0355	0.0075	-0.1882	0.046	B 0.0088	-0.1869	0.0669	0.0101	Ewe/V vs. Ag
(Yuu		-4.00		-0.1907	0.0495	0.0063	-0.1894	0.049	0.0076	-0.1880	0.0640	0.0090	-0.1868
=		-5.00	275 mV/s	-0.1914	0.0511	0.0056	-0.1902	0.064	1 0.0068	-0.1890	0.0525	0.0080	-0.1873
		-6.00	200	-0.1926	0.0321	0.0044	-0.1912	0.044	0.0058	-0.1901	0.0476	0.0069	-0.1889
		-7.00	300 mV/s	-0.1937	0.0377	0.0033	-0.1922	0.042	0.0048	-0.1911	0.0707	0.0059	-0.1898
		-8.00		-0.1945	0.0543	0.0025	-0.1934	0.054	9 0.0036	-0.1919	0.0644	0.0051	-0.1908
1	E (V) vs ENH	-9.00		-0.1954	0.0327	0.0016	-0.1941	0.058	7 0.0029	-0.1931	0.0432	0.0039	-0.1917

Figura A52. Parte I. Método de Nicholson, determinación del △E para el tratamiento 2,6-DHAQ.

A partir de los valores extraídos de *Ia*, *Ic*, *Epa* y *Epc*, se calcula el valor de  $\Psi$  y el inverso de la raíz de la velocidad  $\left(\frac{1}{v^{0.5}}\right)$ , (figura A53).

Vel. (V/s)	lc	la	ΔE p (V)	∆E p (mV)	Ψ	1/v^0.5	( 0 ( 200 + 0 0021 + V
0.15	-6.6224819	2.344	0.1846	184.6	0.1128	2.5820	$\Psi = \frac{(-0.6288 + 0.0021 * X)}{(-0.6288 + 0.0021 * X)}$
0.175	-6.9050832	2.738	0.1944	194.4	0.0957	2.3905	(1 - 0.017 * X)
0.2	-7.282455	3.096	0.201	201	0.0855	2.2361	
0.225	-7.6502126	3.430	0.2048	204.8	0.0801	2.1082	2
0.25	-7.9867625	3.75297257	0.2097	209.7	0.0735	2.0000	)
0.275	-8.3195126	4.05692142	0.2153	215.3	0.0664	1.9069	)
0.3	-8.6337592	4.34603889	0.2192	219.2	0.0618	1.8257	7

Figura A53. Parte II. Método de Nicholson, determinación de  $\psi$  para el tratamiento 2,6-DHAQ.

Se realiza un gráfico de  $\Psi$  vs  $\left(\frac{1}{v^{0.5}}\right)$ , de la pendiente se despeja y se calcula la constate cinética heterogénea (*k*), por último, el valor obtenido se convierte de  $\frac{m}{s}$  a  $\frac{cm}{s}$ .



Figura A54. Parte III. Método de Nicholson, determinación de "k" para el tratamiento 2,6-DHAQ.

Para la determinación del coeficiente de difusión se realiza un gráfico de lp vs  $v^{0.5}$  (a partir de la ecuación de Randles-Sevcik), de la pendiente de la línea recta obtenida se despeja y calcula  $Do^{0.5}$ .



Figura A55. Determinación del "Do" para el tratamiento 2,6-DHAQ.