

**“EVALUACIÓN TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LAS
PROPIEDADES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN DE LOS PARES
CU (0)/CU(I) Y CU(I)/CU(II) PARA SU APLICACIÓN EN
UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX”**

TESIS PRESENTADA POR:

ALEXIS CRUZ ZABALEGUI

DIRIGIDA POR:

DR. FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE.

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN ELECTROQUÍMICA

Noviembre, 2023

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M.I. ALEXIS CRUZ ZABALEGUI

DIRIGIDA POR

DR. FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE

CO-DIRIGIDA POR

DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ

SINODALES

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Presidente

Firma

Dr. Walter Noé Arjona Velázquez

Secretario

Firma

Dr. José Antonio Ávila Niño

Vocal

Firma

Dr. Jesús Adrián Díaz Real

Vocal

Firma

Dr. Juan Manuel Olivares Ramírez

Vocal

Firma

Dr. Federico Castañeda Záldivar

Suplente

Firma

RESUMEN

El presente manuscrito trata sobre la investigación y el estudio de electrolitos y materiales de electrodos para ser contemplados en una batería de flujo redox (RFB) basada en cobre. En primera instancia, se evaluó la reversibilidad del proceso y los potenciales de media onda de los pares redox de cobre utilizando sales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y CuCl_2 , proponiendo su uso en electrolitos acuosos y apróticos (MeCN). Posteriormente se realizaron la síntesis correspondientes para formar complejos de las mismas sales utilizando 1,10-fenantrolina y 2,2-bipiridilo como ligantes. Se utilizaron técnicas de voltamperometría cíclica para evaluar la respuesta electroquímica y el potencial de media onda en los diferentes electrolitos empleados, mientras que las reducciones electroquímicas se estudiaron mediante técnicas de espectrofotometría in situ, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y microscopía electrónica de barrido (MEB), en electrolitos con bajas concentraciones de cobre (0,02 M) para evitar interferencias en este tipo de técnicas espectrofotométricas. Para el electrolito acuoso, los estudios de técnicas electroquímicas demuestran que el uso de electrodos de cobre en este tipo de sistemas debe evitarse en primera instancia, ya que las respuestas electroquímicas muestran un comportamiento no reversible. Las curvas de potencial-corriente muestran una buena reversibilidad de los pares redox cuando se utilizó un electrodo de grafito, y los depósitos con geometrías uniformes y bien definidas se visualizan en MEB sobre toda la superficie del electrodo de trabajo. Sin embargo, las pruebas de UV-vis evidencian una baja estabilización de las especies de Cu^+ y los potenciales de media onda demuestran un bajo potencial de celda. Para los electrolitos apróticos, el cálculo de los potenciales de media onda indica que esos sistemas son adecuados para aumentar el potencial de celda, además, el comportamiento reversible mejora cuando se emplea el ligando NO_3^- . Para los complejos sintetizados se observa una buena reversibilidad de las especies de cobre (I) tanto en voltamperometría cíclica como en UV-Vis. Una correcta configuración con usos de Cobre y grafito en sales de cobre con y sin acomplejar, permite obtener un potencial de celda de 1.2 V, un potencial bastante competitivo respecto a las baterías de cobre en medio acuoso y cercano a los potenciales de las baterías de Vanadio.

ABSTRACT

This manuscript deals with the investigation and study of electrolytes and electrode materials to be considered in a copper-based redox flow battery (RFB). In the first instance, the reversibility of the process and the half-wave potentials of copper redox couples were evaluated using $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and CuCl_2 salts, proposing their use in aqueous and aprotic electrolytes (MeCN). Subsequently, the corresponding synthesis was performed to form complexes of the same salts using 1,10-phenanthroline and 2,2-Bipyridyl as ligands. Cyclic voltammetry techniques were used to evaluate the electrochemical response and half-wave potential in the different electrolytes used, while electrochemical reductions were studied using in situ spectrophotometry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (MEB), in electrolytes with low copper concentrations (0.02 M) to avoid interferences in this type of spectrophotometric techniques. For the aqueous electrolyte, studies of electrochemical techniques show that the use of copper electrodes in this type of system should be avoided in the first instance since the electrochemical responses show a non-reversible behavior. The potential-current curves show good reversibility of the redox couples when a graphite electrode was used, and deposits with uniform and well-defined geometries are visualized in MEB over the entire surface of the working electrode. However, the UV-vis tests show a low stabilization of the Cu^+ species and the half-wave potentials show a low cell potential. For the aprotic electrolytes, the calculation of the half-wave potentials indicates that these systems are adequate to increase the cell potential, in addition, the reversible behavior improves when the NO_3^- ligand is used. For the synthesized complexes, good reversibility of the copper(I) species is observed both in cyclic voltammetry and in UV-Vis. A correct configuration with the use of copper and graphite in copper salts with and without complexing allows obtaining a cell potential of 1,2 V, a quite competitive potential for copper batteries in an aqueous medium and close to the potentials of Vanadium redox flow battery.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe y la codirección del Dr. René Antaño López.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe por dirigir este trabajo y tomarse el tiempo de atender mis solicitudes e inquietudes durante el desarrollo del proyecto, además que ha demostrado ser una persona honesta, con gran ética profesional y sobre todo humana.

Al Dr. René Antaño por su humildad al momento de compartir sus conocimientos durante mi estadía en CIDETEQ y la asesoría otorgada en favor de lograr los objetivos del proyecto.

A CONAHCYT por el apoyo otorgado durante estos 3 años de doctorado realizando trabajo de investigación.

A todos los doctores del centro con quienes compartí charlas y recibí retroalimentación durante estos 3 años, muchos de ellos me compartieron ideas y perspectivas diferentes a las mías que lograron mejorar este proyecto y por ello mismo me acompañaron durante todas las seminarios de evaluación.

A mis padres y hermanos, por siempre confiar en mí, en mis decisiones, por siempre apoyarme en mis metas e impulsarme a lograrlas, ellos son tan merecedores de mis logros como yo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	4
AGRADECIMIENTOS.....	6
NOMENCLATURA.....	14
INTRODUCCIÓN.....	15
ANTECEDENTES.....	18
<i>Formación de complejos</i>	27
JUSTIFICACIÓN.....	32
OBJETIVOS.....	33
General.....	33
Específicos.....	33
HIPÓTESIS.....	34
METODOLOGÍA.....	34
<i>Síntesis de complejos</i>	34
<i>Métodos electroquímicos</i>	35
<i>Modelado computacional (CFD)</i>	36
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	37
Medio acuoso.....	37
Voltamperometría cíclica.....	38
Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	51
Medio aprótico.....	60
Voltamperometría Cíclica.....	61
Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	77
Espectro de UV-VIS.....	87
Configuraciones de celdas electroquímicas.....	94
Simulaciones (Dinámica computacional de fluidos).....	95
Construcción del prototipo de batería de flujo.....	104
Pruebas de transporte de masa.....	104

Impedancia de la batería y densidades de corriente y potencia	109
CONCLUSIONES	116
BIBLIOGRAFÍA	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 a) Fuentes a partir de la cual se genera energía eléctrica y b) Fuentes renovables a partir de la cual se genera energía eléctrica	15
Fig. 2 Representación típica de una batería de flujo redox	22
Fig. 3 Estructura química de la 1,10-fenantrolina y 2,2-bipiridilo.	30
Fig. 4 VC típica para cobre depositado sobre cobre a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de CaCl_2 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s.	39
Fig. 5 VC típica para cobre depositado sobre cobre a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de HCl 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s	40
Fig. 6 VC típica para cobre depositado sobre cobre a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de CaCl_2 1 M y HCl 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s.	41
Fig. 7 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de CuCl_2 0,05 M en presencia de CaCl_2 1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) estudio de inversión de potenciales en sentido catódico a 10 mV/s.	44
Fig. 8 VC típica para cobre depositado sobre grafito a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de HCl 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s.	45
Fig. 9 VC típica para cobre depositado sobre grafito a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de CaCl_2 1 M y HCl 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s.	46
Fig. 10 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M en presencia de CaCl_2 1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) estudio de inversión de potenciales en sentido catódico a 10 mV/s.	47
Fig. 11 Diagrama Pourbaix (E- pH), para el sistema cobre-cloro-agua a 25°C.....	48
Fig. 12 Relación entre la carga asociada con los picos anódicos (Q_a) y catódicos (Q_c) para deposición voltamperométrica de cobre y diferentes velocidades de barrido obtenidos del sistema: CuCl_2 0.05 M + CaCl_2 1 M.....	50
Fig. 13 a) Diagrama de Nyquist y b) Bode del electrodo de grafito inmerso en una solución de CuCl_2 0.05 M y CaCl_2 1 M. líneas continuas indican el $\log Z $ y líneas punteadas el ángulo de fase.	53
Fig. 14 a) diagrama de Nyquist y b) bode del electrodo de grafito inmerso en una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M y CaCl_2 1 M.....	54
Fig. 15 Caracterización fisicoquímica de la formación de los pares redox de cobre a partir de una solución de CuCl_2 0,05 M en presencia de CaCl_2 1 M. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a $E = 0.150$ V vs. $\text{Ag} \text{AgCl}$, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a $E = -0.400$ V vs. $\text{Ag} \text{AgCl}$, c) Estudio de composición de rayos X de energía dispersiva (EDS) del electrodepósito de Cu.....	56
Fig. 16 Caracterización fisicoquímica de la formación de los pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M en presencia de CaCl_2 1 M. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a $E = 0.150$ V vs. $\text{Ag} \text{AgCl}$, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a $E = -0.400$ V vs. $\text{Ag} \text{AgCl}$, c) Estudio de composición de rayos X de energía dispersiva (EDS) del electrodepósito de Cu.	58

Fig. 17 Utilización del método recomendado por la IUPAC para la medición de potenciales de electrodos mediante voltamperometría cíclica. (a) sistema en estudio (M), (b) después de la adición del sistema de referencia (Fc).	62
Fig. 18 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de CuCl_2 0,05 M en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) estudio de inversión de potenciales en sentido catódico a 10 mV/s.	63
Fig. 19 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) estudio de inversión de potenciales en sentido catódico a 10 mV/s.	64
Fig. 20 Espectro FT-IR en el intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ del ligante 1-10 fenantrolina, $\text{Cu}(1,10\text{-fen})\text{Cl}_2$ y CuCl_2 disuelto en MeCN y electrolito soporte (TBAPF_6) 0.1 M.	66
Fig. 21 Espectro FT-IR en el intervalo $400\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ del ligante 1-10 fenantrolina y $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2\text{Cl}$ disuelto en MeCN y electrolito soporte (TBAPF_6) 0.1 M.	67
Fig. 22 Espectro FT-IR en el intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ del ligante 1-10 fenantrolina, $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ disuelto en MeCN y electrolito soporte (TBAPF_6) 0.1 M.	68
Fig. 23 Espectro FT-IR en el intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ del ligante 2,2-bip, $\text{Cu}(2,2\text{-bip})_2(\text{NO}_3)$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ disuelto en MeCN y electrolito soporte (TBAPF_6) 0.1 M.	69
Fig. 24 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})\text{Cl}_2$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) diferentes ciclos con una velocidad de barrido de 10 mV/s.	70
Fig. 25 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})\text{Cl}_2$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s.	71
Fig. 26 Voltametría cíclica para 1,10-fen 0,005 M en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito a 10 mV/s.	72
Fig. 27 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre II/I a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10 mV/s y b) diferentes ciclos con una velocidad de barrido de 10 mV/s.	73
Fig. 28 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s.	74
Fig. 29 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre II/I a partir de una solución de $\text{Cu}(2,2\text{-bipi})_2(\text{NO}_3)$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito a una velocidad de barrido de 10 mV/s.	75

Fig. 30 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de Cu(2,2-bipi)Cl ₂ 20 mM en presencia de TBAPF ₆ 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s.	75
Fig. 31 EIE de carbono vítreo sumergido en soluciones de MeCN con 0,02 M Cu ²⁺ y 0,1 M TBAPF ₆ a los potenciales impuestos indicados dentro de las Figuras. a) Diagrama de Nyquist que emplea Cl ⁻ como ligando, b) Diagrama de Bode que emplea Cl ⁻ como ligando.	78
Fig. 32 EIE de carbono vítreo sumergido en soluciones de MeCN con 0,02 M Cu ²⁺ y 0,1 M TBAPF ₆ a los potenciales impuestos indicados dentro de las Figuras. a) Diagrama de Nyquist que emplea NO ₃ ⁻ como ligando, b) Diagrama de Bode que emplea NO ₃ ⁻ como ligando.	80
Fig. 33 EIE de carbón vítreo sumergido en una solución de MeCN con 0,02 M Cu(1,10-fen)Cl ₂ y 0,1 M TBAPF ₆ a un potencial impuesto de 0,1, -0,5 y -1,25 V/(Fc ⁺ /Fc). a) diagramas de Nyquist y b) bode.	81
Fig. 34 EIE de carbón vítreo sumergido en una solución de MeCN con 0,02 M Cu(1,10-fen) ₂ (NO ₃) y 0,1 M TBAPF ₆ a un potencial impuesto de 0,1, -0,5 y -1,2 V/(Fc ⁺ /Fc). a) diagramas de Nyquist y b) bode.	82
Fig. 35 EIS de carbón vítreo sumergido en una solución de MeCN con 0,02 M Cu(2,2'-Bipy) ₂ (NO ₃) y 0,1 M TBAPF ₆ a un potencial impuesto de 0,1, -0,4 y -1,2 V/(Fc ⁺ /Fc). a) diagramas de Nyquist y b) bode.	83
Fig. 36 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de CuCl ₂ 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF ₆ 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico UV-vis in situ a E = 0 V/Fc ⁺ /Fc, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a E= -1 V/Fc ⁺ /Fc, c) Estudio de composición de rayos X EDS de Electrodepósito de Cu.	88
Fig. 37 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de Cu(NO ₃) ₂ 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF ₆ 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico UV-vis in situ a E = 0,1 V/Fc ⁺ /Fc, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a E= -0,8 V/Fc ⁺ /Fc, c) Estudio de composición de rayos X EDS de electrodepósito de Cu.	90
Fig. 38 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de Cu(1,10-fen)Cl ₂ 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF ₆ 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a E = -0.5 V/Fc ⁺ /Fc, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a E= -1.2 V/Fc ⁺ /Fc, c) Estudio de composición de rayos X EDS de electrodepósito de Cu.	91
Fig. 39 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de Cu(1,10-fen) ₂ (NO ₃) 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF ₆ 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a E = -0.5 V/ Fc ⁺ /Fc, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a E= -1.2 V/Fc ⁺ /Fc, c) Estudio de composición de rayos X EDS de electrodepósito de Cu.	92
Fig. 40 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de Cu(2,2-bipi) ₂ (NO ₃) 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF ₆ 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a E = -0.5 V/Fc ⁺ /Fc, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a E= -1.2 V/Fc ⁺ /Fc, c) Estudio de composición de rayos X EDS de electrodepósito de Cu.	93
Fig. 41 Líneas de flujo sobre electrodos planos a una velocidad a la entrada de 0.06 m/s (100 mL/min) a) perfil de velocidad b) caídas de presión.	98
Fig. 42 Vista superficial de la concentración de especies sobre electrodos planos.	99
Fig. 43 pulso gaussiano que representa la inyección de especies en la celda y los tiempos de residencia.	100

Fig. 44 Líneas de flujo de potencial del electrolito.	100
Fig. 45 Líneas de flujo sobre electrodos porosos a una velocidad a la entrada de 0.06 m/s (100 mL/min) a) perfil de velocidad b) caídas de presión.	101
Fig. 46 Vista superficial de la concentración de especies sobre electrodos planos.	102
Fig. 47 pulso gaussiano que representa la inyección de especies en la celda y los tiempos de residencia.	103
Fig. 48 Líneas de flujo: Densidad de corriente del electrolito y curvas de presión sobre los electrodos porosos.....	103
Fig. 49 Canales de flujo obtenidos mediante impresión en 3D utilizando materiales de nylon y ABS.	104
Fig. 50 Batería de flujo con electrodos planos de cobre-grafito y fieltros de carbono para incrementar el área superficial.	105
Fig. 51 Gráficos de corriente vs potencial a diferentes flujos volumétricos, empleando electrodos planos de grafito como ET y CE, además de fieltros de carbono para incrementar el área superficial.	106
Fig. 52 Gráficos de corriente vs potencial a diferentes flujos volumétricos, empleando electrodos planos de grafito y cobre como ET y CE respectivamente y fieltro de carbono para incrementar el área superficial.	107
Fig. 53 Arreglo de batería empleado para mediciones de densidades de corriente.	108
Fig. 54 Potencial a circuito abierto de la celda completa utilizando acetonitrilo (MeCN) y TBAPF ₆ 0.1 M como electrolito soporte.	109
Fig. 55 Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia electroquímica obtenido para la celda completa. Visualización de la resistividad de la batería utilizando acetonitrilo (MeCN) y TBAPF ₆ 0.1 M como medio y electrolito soporte, respectivamente.	110
Fig. 56 Curva de descarga típica de una batería de Vanadio incluyendo los tipos de polarización que la afectan.	111
Fig. 57 Curva de polarización y potencia de la batería de flujo redox de cobre-grafito en Cu(1,10-fen) ₂ (NO ₃) ₂ y Cu(NO ₃) ₂ durante la descarga con TBAPF ₆ 0.1 M.	111
Fig. 58 Potencial a circuito abierto de la celda completa utilizando acetonitrilo (MeCN) y TBAPF ₆ 0.3 M como electrolito soporte.	112
Fig. 59 Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia electroquímica obtenido para la celda completa. Visualización de la resistividad de la batería utilizando acetonitrilo (MeCN) y TBAPF ₆ 0.3 M como medio y electrolito soporte, respectivamente.	113
Fig. 60 Curva de polarización y potencia de la batería de flujo redox de cobre-grafito en Cu(1,10-fen) ₂ (NO ₃) ₂ y Cu(NO ₃) ₂ durante la descarga con TBAPF ₆ 0.3 M.	113
Fig. 61 Comparativa de curvas de polarización y potencia de la BFR de cobre-grafito en Cu(1,10-fen) ₂ (NO ₃) ₂ y Cu(NO ₃) ₂ durante la descarga. TBAPF ₆ a 0.1 y 0.3 M.	114
Fig. 62 Estabilidad de BFR durante 1 hora a -1 mA/cm ² , -2 mA/cm ² y -3 mA/cm ²	115

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Tecnologías electroquímicas de almacenamiento de energía para aplicaciones estacionarias ...	19
Tabla 2	Descripción general de las diferentes tecnologías AE de baterías.	20
Tabla 3	Comparativa de algunas RFB´s probadas experimentalmente.	24
Tabla 4	Comparativa de algunas RFB´s con presencia de ligantes orgánicos	24
Tabla 5	Ligantes compatibles para formulación de complejos con Cu(I) y Cu (II)	29
Tabla 6	Valores de los picos anódicos y catódicos obtenidos de los voltamperogramas correspondientes al par redox Cu(0)/ Cu(I) y Cu(I)/ Cu(II) sobre electrodo de cobre.	42
Tabla 7	Criterios de reversibilidad de especies electroquímicas mediante mediciones de voltamperometría cíclica.	42
Tabla 8	Valores de los picos anódicos y catódicos obtenidos de los voltamperogramas correspondientes al par redox Cu (0)/ Cu (I) y Cu (I)/ Cu (II) sobre electrodo de grafito.	47
Tabla 9	Potencial de celda de los pares redox de cobre reducido sobre grafito a partir de CuCl ₂ 0.05 M + CaCl ₂ 1 M.	49
Tabla 10	Valores obtenidos a partir del ajuste de circuitos eléctricos para el electrodo de carbón inmerso en sales de cobre (acuoso).	54
Tabla 11	Diferencia de potenciales de media onda de los pares redox de cobre.	59
Tabla 12	Diferencia de potenciales de media onda de los pares redox de cobre.	76
Tabla 13	Valores obtenidos en el ajuste del circuito para diagramas EIS en medio aprótico.	83
Tabla 14	Potenciales de celda obtenidos para diferentes especies, utilizando electrodos de cobre y grafito.	94
Tabla 15	Tipos de caracterización de reactores electroquímicos	95

NOMENCLATURA

AE	Almacenamiento de energía.	CNC	Control Numérico Computarizado
EIE:	Espectroscopia de impedancia electroquímica	SAE	Sistema de almacenamiento de energía
BFR:	Batería de flujo redox	REH	Reacción de evolución de Hidrogeno
BFRV:	Batería de flujo redox todo Vanadio	RRO	Reacción de reducción de Oxigeno
ET:	Electrodo de trabajo	VOC	Voltaje a circuito abierto
ER:	Electrodo de referencia	CCR	Celda de combustible regenerativa.
CE:	Contraelectrodo	GC	Carbón vitreo
Cu:	Cobre	E°	Potencial termodinámico
SOC	Estado de carga	E_c	Potencial de sobrecruzamiento
CO₂ :	Dióxido de carbono	Ep	Potencial de pico
MEB:	Microscopio electrónico de barrido	Ip	Corriente de pico
DRX:	Difracción de rayos X	Qa	Carga asociado al pico anódico
A	Amperio	Qc	Carga asociado al pico catódico
V	Voltaje		
PMMA	Polimetilmetacrilato		

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el uso de energía eléctrica ha ido en aumento en el mundo, además, el impacto ambiental que provoca la quema de combustibles fósiles ha generado un fuerte interés por utilizar energías alternativas. Sin embargo, debido a la falta de tecnologías para su optimización y la intermitencia operativa de este tipo de sistemas, esta primero debe almacenarse para estar continuamente abastecidos [1].

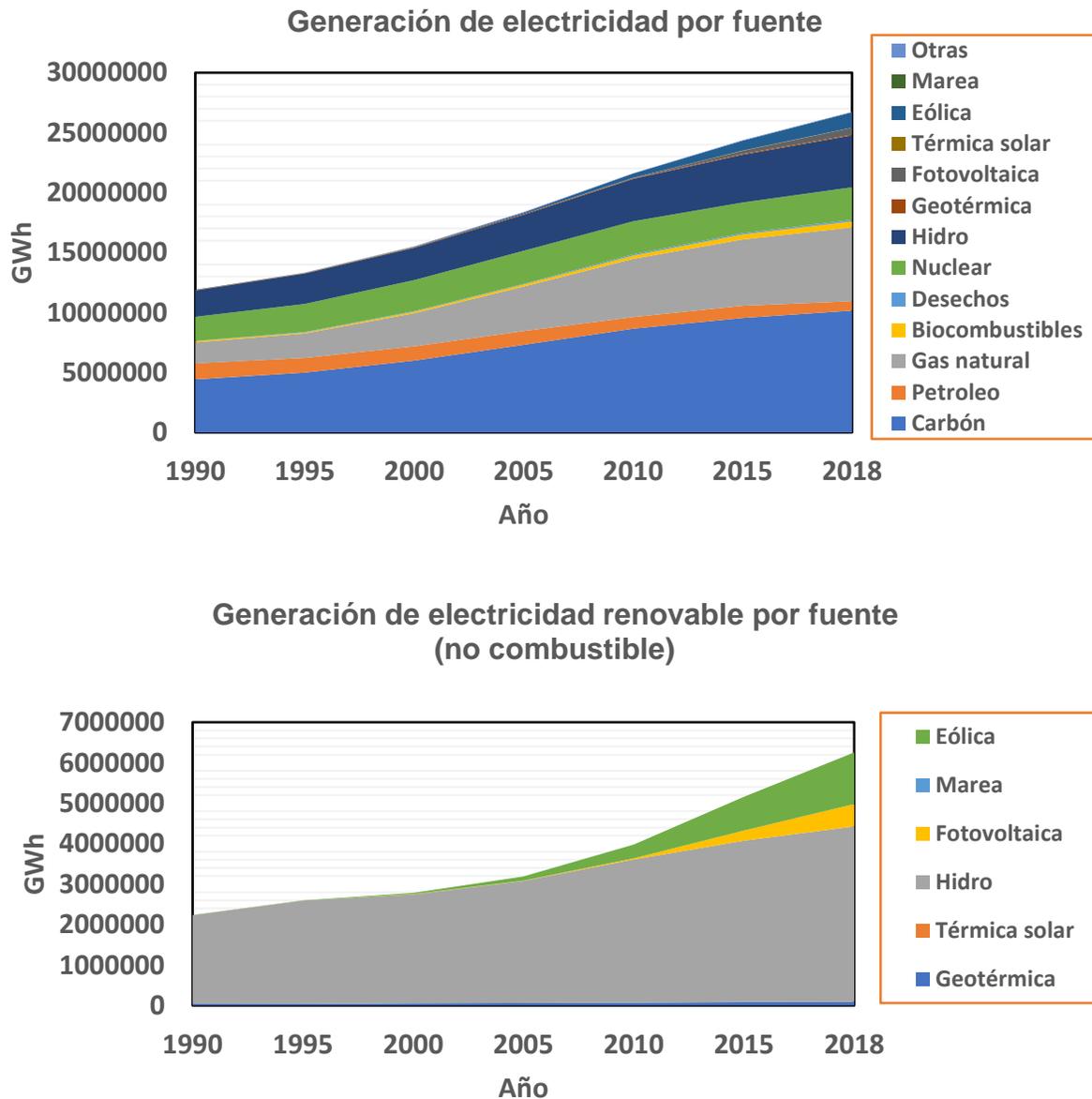


Fig. 1 a) Fuentes a partir de la cual se genera energía eléctrica y b) Fuentes renovables a partir de la cual se genera energía eléctrica [2]

En la Fig. 1a, se muestra el crecimiento global que ha tenido la generación de energía por demanda de población desde 1990 al 2018. De la Figura es posible apreciar que la energía producida a partir de fuentes renovables está teniendo mayor alcance en los últimos años, de modo que se encuentra arriba del 29.8% de la producción mundial [3,4], siendo el petróleo, carbón y gas natural las fuentes de mayor producción de energía. De acuerdo con los datos de la Fig. 1b, la mayor fuente de energía a partir de recursos renovables es mediante generación eólica alcanzando para 2018 los 1273409 GWh, seguido por la fotovoltaica 554382 GWh.

Estudios recientes se enfocan en el uso de sistemas de almacenamiento de energía (AE) usando métodos electroquímicos, atrayendo el interés de investigadores y gobiernos del mundo. Uno de los sistemas de almacenamiento más estudiados por su diseño flexible, alta eficiencia y largos ciclos de vida son las baterías de flujo [5,6], que utilizan pares redox metálicos para almacenar energía en un electrolito a través de cambios en el estado de oxidación de las especies presentes. Aunque la mayoría de estos estudios se centran en electrolitos acuosos, hoy en día algunas empresas están comenzando a comercializar baterías de flujo basadas en sistemas totalmente de vanadio, con diseños capaces de suministrar la corriente y potencia necesaria para almacenar energía. La desventaja de utilizar sistemas acuosos para el almacenamiento de energía son los bajos valores de densidad de energía, limitados por la ventana electroactiva del agua. Para solucionar esta limitación, los nuevos estudios se centran en el uso de electrolitos no acuosos como medios orgánicos o apróticos, presentando una gran perspectiva de eficiencia y potenciales de celda más competitivos que no promueven reacciones no deseadas como la electrólisis del agua.

Varios pares redox con diferentes ligantes y composiciones de electrolitos han sido investigados como alternativas no acuosas, y solo algunos de ellos han recibido atención especial para aplicaciones industriales y de gran escala a través de procesos tecnológicos para lograr una etapa de comercialización. Algunos desafíos importantes para estos sistemas son la determinación de criterios y aspectos de ingeniería para la elección correcta del diseño avanzado de celdas/pilas basado en hidrodinámica, distribución de potencial de electrodos, ingeniería electroquímica para mejorar su desempeño [6,7], el desarrollo de membranas selectivas de alta conductividad, y la búsqueda de nuevos pares electroquímicos redox basados en componentes económicos.

Los recientes avances en síntesis química, específicamente con complejos organometálicos [8-15] han permitido el estudio de pares redox reversibles y el empleo de diversos electrolitos que podrían ofrecer varias ventajas sobre los sistemas acuosos gracias a una cinética rápida, una alta solubilidad de las especies, un límite de potencial superior a 1,23 V (electrólisis del agua) y el uso de compuestos más baratos como el cobalto, el hierro y el cobre. Además, el amplio número de ligantes que pueden utilizarse en la síntesis química ofrecen propiedades superiores a los compuestos base metálica para estabilizar los estados de oxidación. En particular, el uso de del par redox de cobre ha llamado la atención de investigadores y tecnólogos, ya que este componente puede estar presente en tres estados de oxidación diferentes en la misma celda cuando se estabiliza, aumentando la densidad de energía del sistema [16].Dicho lo anterior, el presente estudio se enfoca en el uso de 1,10-fen y 2,2-bipi [11-15] como ligantes para formar complejos de cobre en acetonitrilo con el fin de emplearse en una batería de flujo redox con electrodos comerciales de cobre y grafito con el fin de estabilizar los pares redox de cobre y alcanzar potenciales competitivos [17,18].

ANTECEDENTES

Las baterías de flujo redox parecen ser una tecnología factible para almacenar energía a partir de fuentes intermitentes (energías renovables). Sin embargo, la comunidad de investigación especializada reconoce muchos desafíos e inconvenientes, incluso en el exitoso sistema de todo vanadio. Algunos desafíos importantes son la determinación de criterios y aspectos de ingeniería para la elección correcta de un diseño avanzado de pila/celda basado en la hidrodinámica, la distribución de potencial de electrodos porosos, la ingeniería electroquímica para mejorar su rendimiento [4], el desarrollo de membranas rentables selectivas de iones con alta conductividad, y la búsqueda de nuevos pares electroquímicos redox basados en componentes económicos, con alta solubilidad, potencial redox y cinética de electrodo rápida.

Debido al aumento en la demanda energética del mundo, la necesidad de generación de energía a partir de recursos renovables (solar, eólica y mareomotriz) es más importante, sin embargo, debido a su intermitencia, potencia y capacidad de nivelación de carga extendida y versátil genera electricidad de salida de baja calidad y un efecto negativo en la estabilidad de la red eléctrica [19]. Por lo anterior, surge la importancia del almacenamiento de energía a partir de estas fuentes, de no hacerlo podrían desestabilizar la red eléctrica, lo que sugiere que una red eléctrica podría desestabilizarse si las energías renovables no utilizadas supera el 20% de la capacidad de generación de energía sin almacenamiento de acuerdo con Weber [19,20].

Dentro de los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, existen dos principales aplicaciones a gran escala de las celdas galvánicas: la *generación móvil* y la *generación intermitente*. Las baterías de litio junto a las de iones alcalinos son los dispositivos más adecuados para ser utilizados en dispositivos *móviles* que requieren una baja densidad de energía [1], como consecuencia de esa característica, se posibilita su uso en laptops, teléfonos inteligentes, aplicaciones de la industria automotriz y aeronáutica. Por otro lado, la aplicación *intermitente* se refiere al almacenamiento de energía a partir de fuentes renovables, en las cuales varía la cantidad de energía que se genere dependiendo de las condiciones operacionales y del ambiente mismo, sin embargo, es muy útil para amortiguar la demanda de energía de los sistemas de las plantas termoeléctricas e hidroeléctricas.

En la tabla 1, se muestran algunas de las tecnologías más utilizadas para el almacenamiento electroquímico de energía y sus costos.

Tabla 1 Tecnologías electroquímicas de almacenamiento de energía para aplicaciones estacionarias [21]

Tecnología	Energía típica (MW)	Tiempo de descarga	Costo de almacenamiento (USD/KWh)	Tiempo de vida (Ciclos/años)	Eficiencia (%)	Inconvenientes
Supercapacitores	0,25	<1 min	500-3000	500000 20	>90	Peligro de explosión, baja densidad de energía, costo
Celdas de combustible con almacenamiento de hidrogeno	10	>5 hr	100-200	13	40-50	Almacenamiento de baja densidad, alto costo, seguridad
Baterías de plomo-acido	0,5-20	3-5 hr	65-120	1000-1200 3-4	70-80	Baja densidad de energía, corta vida útil, sensible a la temperatura
Baterías Ion litio	25	1-5 hr	400-600	750-3000 6-8	80-90	Costo, seguridad, corta vida útil, auto descarga, sensible a la temperatura.
VRFB	0,25-1	6-8 hr	360-500	2500-4500 6-12	87	Costo, operación a alta temperatura, seguridad
	0,5-12	10 h	150-2500	500-2000 10	70	Baja densidad de energía.

Los super capacitores o condensadores eléctricos son dispositivos que almacenan la carga mediante interacciones electrostáticas dentro de la doble capa, tienen una excelente capacidad de potencia, eficiencia y vida útil, pero su densidad de energía es muy baja, su costo es alto y el riesgo por explosiones o incendios es alto. En comparación con las baterías, las celdas de combustibles regenerativas de hidrogeno tienen una mayor densidad de energía, pero menores eficiencias y mayor costo, sin embargo, se vuelven más rentables que las baterías estacionarias cuando el tiempo de almacenamiento excede los 3 días. Por otra parte, las baterías secundarias como la plomo-ácido presentan diversas desventajas como su alto costo, vida útil corta y sus problemas de seguridad operacional, además, la potencia y la energía en las baterías

secundarias por su arreglo, conduce a un exceso en los requerimientos que muchas veces origina costos extras. En las baterías de Flujo Redox su funcionamiento es diferente a los dispositivos convencionales, esto se debe a que la RFB almacena toda o parte de la carga en electrolitos recirculados a través de la celda. Por el contrario, en las baterías convencionales como las de litio, la carga se almacena totalmente dentro de la celda como material activo unido en un matriz de electrodos. En la tabla 2, se muestran algunas tecnologías de almacenamiento de energía con batería, sus características y sus limitaciones.

Tabla 2 Descripción general de las diferentes tecnologías AE de baterías [22–30].

Tecnología	Ciclo de vida al 80% de profundidad de descarga	Eficiencia %	Energía específica (Wh/L)	Densidad de energía (W/L)	Ventajas	Limitaciones	Aplicaciones
Plomo ácido	300–3000	70–90	35–40	80-90	Barato Disponibilidad	Densidad de baja energía. Capacidad de ciclismo restringida. Alto impacto ambiental	Iluminación de emergencia. Motor eléctrico Submarinos diesel-eléctricos
NiCd	3000	80	40–60	50–150	Buen ciclo de vida. Mejorar la baja temperatura Actuación. Alto nivel de tolerancia	Alta tasa de autodescarga Alto impacto Ambiental. Efecto memoria	Baterías recargables de bajo costo. Compañías de fabricación de baterías
NiMH	2000	66–92	60–120	140–300	Alto nivel de tolerancia Rendimiento mejorado a baja temperatura Disponibilidad y alta densidad energética	Muy caro. Pueden ocurrir daños debido a la descarga completa.	Baterías recargables de bajo costo. Empresas de fabricación de baterías.
Li-ion	3000	75–90	100–265	250–693	Alta densidad de energía - Tiempo de respuesta rápido Alta eficiencia y baja tasa de autodescarga. Sin efecto memoria	Alto gasto inicial. Cuestión de seguridad según el tipo	Dispositivos portátiles como teléfonos móviles, portátiles, etc. Termómetros, cerraduras remotas de automóviles, punteros láser, reproductores de MP3, audífonos, etc. Vehículos eléctricos (VE)
LiCoO ₂	500–1000	95.7–98.4	150–200	2710	Alta energía detallada. Cuota de mercado asegurada	Caro, energía limitada, ya no es relevante	Teléfonos móviles, tabletas, portátiles, cámaras
LiMn ₂ O ₄	300–700	80	100–150	2310	Alto Voltaje. Más seguro que el LiCoO ₂ .	Menos capacidad, necesidad de combinar con NMC para mejorar la eficiencia.	Herramientas eléctricas, dispositivos médicos, trenes de potencia eléctricos.
LiNiMnCoO ₂	1000–2000		150–220		Alta capacidad y alta potencia. Sistema líder	Muy caro. Supervisión y control complejos	Bicicletas eléctricas, instrumentos médicos vehículos eléctricos, aplicación industrial
LiFePO ₄	2000>		90–120	1932	Seguro. Descarga de voltaje estable.	Baja capacidad, utilizada para el almacenamiento de energía preliminar.	Aplicación portátil y estacionaria donde se necesita una alta corriente de carga.
LiNiCoAlO ₂	500		200–260		Alta energía específica y estabilidad. Funciona como una celda de energía.	Capacidad de energía limitada y costosa	Aplicación médica, industria y tren de potencia.
Li ₂ TiO ₃	3000-7000		50-80		Alto ciclo de vida Carga rápida y tecnología más	Cara. Baja energía específica.	Fuente de alimentación ininterrumpida (UPS), alumbrado público con energía solar

					segura. Amplio rango térmico		
Baterías de flujo	2000-20000	65-85	40		Longevidad casi ilimitada. Escalabilidad.	Alto mantenimiento. Se necesita un tanque de electrolito adicional. Supervisión y control complejos.	UPS. Se puede usar junto con energía solar y eólica para equilibrar la carga VE.
NaS	4500	89	150-300	10000	Alta eficiencia. Alto ciclo de vida	Alto mantenimiento. Altas temperaturas de funcionamiento	Balanceo de carga. SAI secundario. VE
NaNiCl₂	1500-3000	85-95	90-120	150	Ciclo de vida largo. Alta densidad de energía	Se necesita una alta gestión térmica	Nivelación de carga. VE
Supercondensadores	1000000	95	<8	10000-20000	Alta densidad de potencia. Ciclo de vida largo. Tiempo de respuesta rápido. Gestión térmica inferior. Requerido	Energía específica baja. Control hídrico y térmico complejo. Alto costo inicial. Baja eficiencia.	Autobús híbrido, tren y VE. Aplicaciones de energía de respaldo. Tecnología autónoma o híbrida con batería para sistema ES
Batería de hidrógeno	20000	20-66	500-3000	500<	Menos impacto ambiental. Ciclo de vida largo		Energía eléctrica en satélite. Sondas espaciales

En principio, una RFB trabaja sobre la base de dos electrolitos líquidos circulantes, eliminando el riesgo de incendio o explosión de otros sistemas de almacenamiento [19]. Son similares a las celdas de combustible, más en específico a las celdas de combustible regenerativas (CCR) porque en ambos casos el combustible y el oxidante se almacenan externamente y se suministran a la celda electroquímica sobre demanda. Cada uno de los electrolitos contiene un par redox, realizando ciclos entre el tanque de almacenaje y la celda electroquímica según se cargue o descargue. La única conexión entre los electrolitos de cada par redox además del conector eléctrico externo, es la membrana de intercambio iónico, la cual separa los dos compartimentos de la celda electroquímica tal como se muestra en la Fig. 2. La función principal de la especie redox es la de aceptar (reducción, cátodo) y donar (oxidación, ánodo) electrones durante el proceso de carga y, a la inversa, donar (oxidación, cátodo) o aceptar (reducción, ánodo) electrones durante el proceso de descarga. Mediante esos cambios en los estados de oxidación es esencialmente como se almacena la energía que se produjera en distinto tipo de fuentes.

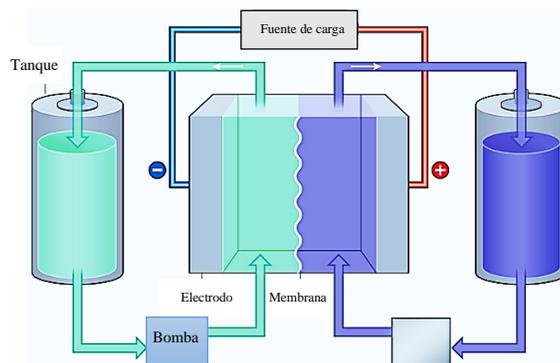


Fig. 2 Representación típica de una batería de flujo redox

A partir de los primeros estudios en baterías de flujo 1974 [31], se han investigado y patentado una amplia gama de RFB's hasta el punto de comercializar algunas de ellas como ocurre con la batería de Vanadio. La batería de flujo redox de vanadio (VRFB) utiliza especies de vanadio en cada media celda, por el lado catódico el par redox V(III)/V(II), y el par redox V(V)/V(IV) en el lado anódico los cuales se encuentran separados por una membrana que impide la difusión cruzada de cationes y con ello una pérdida de eficiencia, además de que tiempo de vida de la batería se prolonga.

Con el fin de optimizar el intercambio iónico de la VRFB, Jia y col. probaron [32] un polieter (éter-cetona) sulfonada mezclado con Tungstofosfórico ácido (TPA) y una membrana compuesta de polipropileno (PP) donde la baja permeabilidad de los iones de vanadio disminuye en gran medida la caída óhmica de la batería y mejora la eficiencia, obteniendo una densidad de potencia de 60 mW/cm². Zheng y col. [33], evaluaron varias membranas de Nafion en una celda RFB, utilizando curvas de polarización como método de evaluación en lugar de curvas de carga-descarga. Ellos probaron varias membranas de nafion y afirman que una membrana de nafion 212 aumenta la densidad de potencia de la batería hasta valores de 1,2 W/cm². Estos resultados están en contraste con otros informes recientes donde la densidad de potencia no alcanza más de 300 mW/cm² [34] de acuerdo con Pezeshki y col.; estos últimos utilizando carbón pretratado. El tratamiento térmico de los electrodos de carbón en una atmósfera especializada aumenta el área de superficie electroquímicamente húmeda de 0.24 a 51.22 m² g⁻¹, lo que resulta en una disminución del potencial de activación en densidades de corriente operativamente relevantes. La eficiencia energética alcanzada fue del 76%, la mayor corriente de descarga duplicó la energía utilizable total almacenada en una cantidad fija de electrolito

durante la operación a 200 mA/cm^2 . Estos parámetros operativos permiten obtener una densidad de potencia de 250 mW/cm^2 .

Zhou y col. [35] utilizaron un electrodo de carbón poroso activado utilizando una solución alcalina, para formar sitios activos a nano-escala y promover reacciones electroquímicas rápidas. Cuando aplican el electrodo de porosidad nano a una batería de flujo redox de vanadio (VRFB), la eficiencia energética varía del 82% al 88% con densidades de corriente que van de 200 a 400 mA/cm^2 , alcanzando una densidad de potencia de 260 mW/cm^2 . Los autores indicaron que las densidades de corriente operativas obtenidas indicaban hasta entonces el rendimiento más alto obtenido en un VRFB por lo que con ello, se compensaba el costo de inversión en este tipo de sistemas al obtener rendimientos altos. En estudios recientes, se ha estimado que el costo de la capacidad de almacenamiento de una batería RFB alcanza los 2500 USD/kWh, sin embargo, se espera que con el desarrollo de nueva tecnología y estudios de eficiencia este valor descienda para el 2030 hasta los 100 kWh [36]. A partir de la hipótesis anterior, se han implementado con éxito diferentes demostraciones de VRFB a escala que van desde los 100 kW hasta los 10 MW, confirmando la viabilidad de estos sistemas en aplicaciones de almacenamiento de energía. El Departamento de energía de Estados Unidos ha fijado un costo competitivo de la batería todo vanadio y en general de la RFB acuosa en menos de 150 USD/kWh siendo un costo bastante competitivo si se comparan con los casi 400 USD/kWh que requieren las baterías de litio para aplicaciones estáticas. de esta forma, desde el primer informe publicado sobre estos sistemas [31] donde se reportó una densidad de potencia de 48 mW/cm^2 los esfuerzos se han centrado en la disminución de costos y el aumento de la capacidad de almacenamiento de las baterías de flujo redox.

Tabla 3 Comparativa de algunas RFB's probadas experimentalmente.

Media celda (+)	OCV	Media celda (-)	OCV	E° (V)	Densidad de corriente	Densidad de potencia	Eficiencia Coulómbica (%)
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	0,150	Br/Br ₂	1,065	-	30 mA/cm ² a 0.4 V		
		Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,771	0,915			
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	0,150	VO ₂ + / VO ₂	0,991	0,841		49 mW/cm ²	
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,771			1,762			
Cu ²⁺ / Cu ⁰	0,337			1,328			
V ³⁺ /V ²⁺	-0,255	VO ₂ ⁺ / VO ₂ ⁺	0,991	1,2	80 mA/cm ²	60.5 Wh/kg	
2VCl ₂ +2Cl ⁻ /2VCl ₃	≈-0,3	ClBr ₂ / 2Br ⁺ Cl ⁻	0,80	1,1			
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0,408	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,771	1,8			
Zn ²⁺ /Zn ⁰	-0,763	2Ce ⁴⁺ /2Ce ³⁺	1,610	2,4			
BR ₃ ⁻ /3Br ⁻		-2S ₂ ²⁻ /S ₄ ²⁻		1,5			
Cu ²⁺ /Cu ⁰	0,337	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1,610	1,273			
Fe ²⁺ /Fe ⁰	-0,440	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,771	1,211	40 mA/cm ²	76 Wh/L y 50 mW/cm ²	50
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	0,150	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	1,510	1,36			
Zn ²⁺ /Zn ⁰	-0,763	I ⁻ /I ³⁻	0,536	1,299			
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0,408	ClBr ₂ ⁻ / 2Br ⁻ + Cl ⁻	0,80	1,208			
Pb ²⁺ /Pb ⁰	-0,126	Br ₂ /2Br ⁻	1,065	1,191			
Pb ²⁺ /Pb ⁰	0,136	Pb ²⁺ /PbO ₂	1,49	1,544	20-60 mA/cm ²		
Cu ⁺ /Cu ²⁺	-0,15	Cu ⁺ /Cu ⁰	0,52	0,67	20 mA/cm ²	200 mW/cm ²	52

En la tabla 3 se muestra una comparativa de las RFB's estudiadas en medios acuosos donde destacan las baterías con presencia de alguno de los pares redox del Vanadio como los que mayor demanda de potencia ofrecen, sin embargo, por el costo de este reactivo químico su implementación se vuelve costosa en la industria.

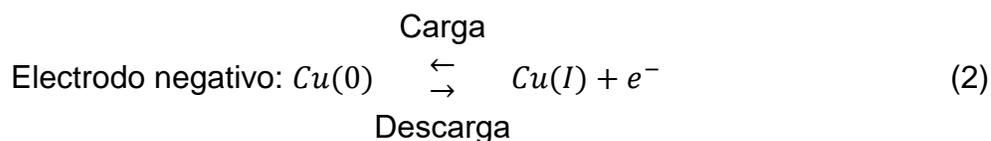
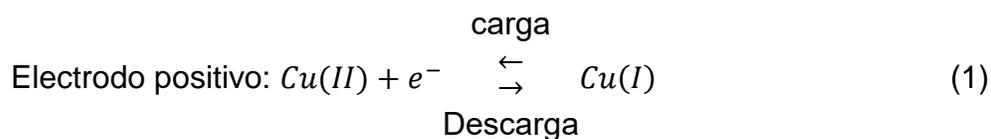
Tabla 4 Comparativa de algunas RFB's con presencia de ligantes orgánicos

Baterías RFB con presencia de ligantes orgánicos				
Anolito	Catolito	Potencial	Medio	Eficiencia
2Fe (III)-EDTA/2Fe (II)-EDTA	2Br ⁻ /BR ₂	1,1	1 M NaCH ₃ OO	70
S ²⁻ /S ⁰	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Fe(CN) ₆ ³⁻	0,8	1 M NaOH	75
Cr ²⁺ (EDTA)/Cr ³⁺ (EDTA)	Cr ³⁺ (EDTA)/Cr ⁵⁺ (EDTA)	1,37	0.2 M Cr ³⁺ (EDTA)	7
Zn ²⁺ /Zn ³⁺	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Fe(CN) ₆ ³⁻	0,8	1 M NaOH	84
Np ³⁺ /Np ⁴⁺	NpO ₂ ⁺ /NpO ₂ ²⁺	1,3	1 M HNO ₃	99
U ³⁺ /U ⁴⁺	U ⁴⁺ /U ⁵⁺	1,1	U ⁴⁺ (β-diketonate)	----
Ru(acac) ₃ ⁻ /Ru(acac) ₃	Ru(acac) ₃ /Ru(acac) ₃ ⁺	1,76	0.1 M NEt ₄ BF ₄ in MeCN	5
V(acac) ₃ ⁻ /V(acac) ₃	V(acac) ₃ /V(acac) ₃ ⁺	2,2	0.1 M NEt ₄ BF ₄ in MeCN	50
Cr(acac) ₃ ⁻ /Cr(acac) ₃	Cr(acac) ₃ /Cr(acac) ₃ ⁺	3,4	0.1 M NEt ₄ BF ₄ in MeCN	20
Co ⁺ (bpy)/Co ²⁺ (bpy)	Fe ²⁺ (bpy)/Fe ³⁺ (bpy)	2,1	0.5 M NEt ₄ BF ₄ in PC	85
Cu+3Cl ⁻ /CuCl ₃ ²⁻	CuCl ₄ ²⁻ +Cl ⁻ /CuCl ₃ ²⁻	0,57	[NEt ₃ C ₂ H ₄ OH]Cl en etilenglicol	52

Como se ha mencionado anteriormente, algunas de las desventajas de utilizar medio acuoso para aplicaciones energéticas o de almacenamiento, es la restricción de potencial por efecto de la electrolisis del agua, además, algunas especies presentes en solución limitan el rendimiento de la batería o bien, dan lugar a la formación de dendritas en la superficie disminuyendo la eficiencia de la batería y su tiempo de vida. Para compensar las deficiencias de los actuales sistemas de baterías de flujo, se han propuesto varios aditivos o ligantes que permiten estabilizar los iones de un par redox y con ello favorecer la densidad energética, la solubilidad de las sales y la estabilidad térmica del catolito. Para evitar la difusión cruzada (cruce de especies electroquímicamente activas del catolito/anolito que reducen la eficiencia de la batería y puede requerir un llenado periódico del reservorio) el desarrollo de membranas conductoras de iones selectivas se ha vuelto de gran interés entre los investigadores [37-39].

Los avances en la síntesis química han permitido proponer y estudiar pares redox activos y electrolitos de batería basados en compuestos orgánicos que podrían ofrecer varias ventajas con respecto a los sistemas totalmente de vanadio como una cinética rápida, alta solubilidad, sin restricciones de potencial y el uso de otros metales de transición más baratos como el cobalto, el hierro y el cobre como los mostrados en la tabla 4. Particularmente, el uso del par redox de cobre ha llamado la atención de investigadores y tecnólogos gracias a su cinética de reacción rápida (debido a su número de electrones en su último orbital), además, puede estar presente en sus tres estados de oxidación en la misma celda, disminuyendo los problemas de cross-fouling o contaminación por difusión cruzada de las membranas resultando en un consecuente aumento en la densidad de energía [40].

Como se ha informado en la literatura [41,42], las reacciones redox del cobre que comprenden los ciclos de carga y descarga son las siguientes:



La reversibilidad del par redox Cu (I)/Cu (II) se estudió por Sanz y col. [43] en el 2014 mediante pruebas cíclicas de Voltamperometría donde se investigó el grado de reversibilidad electroquímica de la pareja redox Cu (I)/Cu (II) en medios de cloruro de cobre a la concentración de 1 M y se encontró que la oxidación de cobre en soluciones que contienen cloruro se realiza a través de dos etapas, un proceso inicial para formar un depósito de CuCl adsorbido en la superficie del cobre, seguido de la formación de un complejo de CuCl₂. La formación de complejos de cloro en soluciones acuosas ha sido la forma tradicional de aumentar la velocidad de la reacción de transferencia de carga de Cu⁺/Cu²⁺ para mejorar la estabilidad mediante el aumento de la concentración de Cu⁺ en la solución. De esta forma, se ha estudiado el empleo de diferentes electrolitos de soporte proveedores de cloruro (como CaCl₂ y NH₄Cl) [41,44] y aditivos con una variación importante entre los resultados de solubilidad, reversibilidad y estabilización de Cu⁺.

A pesar de los grandes esfuerzos para mejorar la reversibilidad de los pares redox del cobre empleando electrodos de carbono, el potencial redox, las densidades de corriente y las propiedades de transporte de los electrolitos acuosos han sido muy limitadas por los mecanismos de complejación de cloro con los pares Cu⁺/Cu²⁺, siendo necesarios estudios con otros materiales de electrodos, el empleo de solventes apróticos (no acuosos) y ligantes que proporcionen una ventana de potencial más grande.

Uno de los electrolitos apróticos más prometedores para su uso en baterías de flujo redox es el acetonitrilo (MeCN) ya que, de acuerdo con estudios previos [45], tiene una interacción especial con las especies Cu⁰ y Cu²⁺ según la reacción 3.



De acuerdo con esta reacción, la presencia de cobre sólido en el sistema de la batería podría favorecer la estabilidad del estado de oxidación del Cu⁺, a través de una reacción de dismutación [45]. Este efecto se ha discutido en algunos informes que comprenden baterías de flujo redox basadas en cobre. La aplicación y ventajas de dicha complejación de Cu⁺ y ligantes orgánicos en sistemas MeCN-Cu [46] han sido exploradas en literatura especializada donde los potenciales de celda obtenidos oscilaron entre 0,4 y 0,7 V. Sin embargo, también se informaron algunos inconvenientes con esos electrolitos, como la necesidad de usar partículas durante la descarga de la batería, la recuperación de la destilación de MeCN y el aumento de los sobrepotenciales de

activación por el uso de líquido iónico. Por esta razón, podría recomendarse el uso de otras sales de cobre con diferentes ligantes en electrolitos acuosos y apróticos.

Formación de complejos

Dada la necesidad de emplear complejos metálicos para mejorar las propiedades redox de ciertas especies, es necesario comprender que son y cómo funcionan este tipo de compuestos. Se entiende por complejo metálico una estructura molecular en la que un átomo o ion, generalmente un catión, está rodeado por aniones o moléculas dotadas de electrones solitarios, es decir, un ión central (M), al cual se le unen moléculas neutras o iones negativos (L), comúnmente conocidos como ligantes o agentes complejantes, constituyendo finalmente una esfera de coordinación donde las cargas residuales positivas y negativas se neutralizan con especies de carga opuesta a través de la unión entre el ión central y los ligantes mediante un enlace covalente, de ahí el fundamento de disponer de pares electrónicos no enlazantes en los ligantes, y vacantes en los orbitales del ión central. Una analogía bastante aceptada en la literatura para explicar la coordinación de complejos metálicos es que los iones metálicos se comportan como ácidos de Lewis, es decir que aceptan electrones, mientras que los ligantes como bases de Lewis donan electrones, resultando en una reacción tipo ácido-base. Si bien, los metales de transición destacan en la formación de compuestos de coordinación, también otros metales los pueden formar, dando lugar a una especie química definida con propiedades físicas y químicas particulares, es decir, diferentes de las del ion metálico o de los ligantes que lo constituyen. Dentro de la esfera de coordinación se reconocen al número máximo de ligantes que se pueden unir al ión central como número de coordinación. Si el ligando solo tiene un átomo donante de electrones recibe el nombre de ligando monodentado, pero si el ligando posee más de un átomo donante de electrones se denomina polidentado, este último con la capacidad de estar unido al ión central en forma de anillo y recibiendo el nombre de quelato. El quelato, en la mayoría de los casos es más estable que un complejo similar sin un anillo complejado. Los complejos con número de coordinación cuatro tienen generalmente dos geometrías comunes; (tetraédrica y cuadrada plana), esta última es característica de los metales de transición con configuración d^8 , también se ha caracterizado complejos con geometría piramidal trigonal (IC=5) como por ejemplo el complejo $[Cu(bipy)_2]^{2+}$ disueltos en agua [47]. La geometría octaédrica por otra parte (IC=6) es muy común en complejos de cobre con N,N-dimetiletilendiamina, 2,2'-bipiridina (bipi) o 1,10-fenantrolina (fen) [47-49].

Cuando se adiciona un ligando monodentado, L, a una disolución conteniendo un ión metálico, M, se forman complejos mononucleares:



De las ecuaciones anteriores n representa el número máximo de ligantes que pueden unirse al ión central, si L es monodentado, K1, K2... Kn son las constantes termodinámicas sucesivas de formación las cuales se pueden reescribir en reacciones globales:



Donde β representa la constante de formación global de tal modo que los valores de las constantes sucesivas están relacionados por:

$$\beta_1 = K_1 \quad (10)$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 \quad (11)$$

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n \quad (12)$$

En términos de K, generalmente siempre: $K_1 > K_2 \dots > K_n$, por ejemplo:



Relación de β y K_d 's

$$\text{Log } \beta_1 = \text{Log } \frac{1}{Kd_n} \quad (15)$$

$$\text{Log } \frac{\beta_2}{\beta_1} = \text{Log } \frac{1}{Kd_{n-1}} \quad (16)$$

... ..

$$\text{Log } \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}} = \text{Log } \frac{1}{Kd_1} \quad (17)$$

En la tabla 5, se muestran algunos valores de las constantes de formación global de algunos ligantes que coordinan con los iones cobre (I) y (II) obtenidos en la literatura tanto para medio acuoso como orgánico [50, 51].

Tabla 5 Ligantes compatibles para formulación de complejos con Cu(I) y Cu (II)

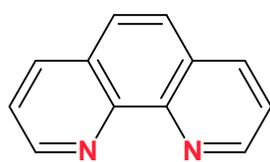
Ligantes	Ión metal	Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4	Log β_5	Fuerza iónica
NH ₃	Cu ⁺	5,90	10,80				2
	Cu ²⁺	4,13	7,61	10,48	12,59		0,1
Tiourea	Cu ⁺				15,4		
Tiosemicarbazida	Cu ⁺		11,2				
2-2 dipiridilo	Cu ⁺		14,2				
	Cu ²⁺	8,1	13,5	17,0			
1-10 fenantrolina	Cu ²⁺	9,1	15,8	21,0			
CN ⁻	Cu ⁺		24,0	28,6	30,3		0
SCN ⁻	Cu ⁺		11,0				5
	Cu ²⁺	1,7	2,5	2,7	3,0		0,5
S ₂ O ₃ ²⁻	Cu ⁺	10,3	12,2	13,8			2
Cl ⁻	Cu ⁺			5,3			0,67
	Cu ²⁺	0,1	-0,				1
Cisteina	Cu ⁺	19,4					

En general, los átomos que se coordinan con el cobre son el carbono (C), el nitrógeno (N), el oxígeno (O), el fósforo (P) y el azufre (S). Estos átomos pueden estar involucrados en una variedad de ligantes, como tipo N-N, tipo N-O, tipo O-O, etc. Entre ellos, 1,10-fen destaca con un anillo central de benceno que impone una estructura rígida para mantener los dos átomos de nitrógeno en yuxtaposición [52], es un sistema hidrofóbico y heteroaromático pobre en electrones [53] y es capaz de quelar anillos con un metal o hidrógeno para formar estructuras estables de cinco miembros [54]. Estas

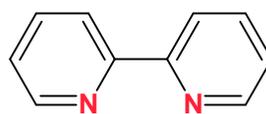
características lo convierten en una clase importante de agentes quelantes para catalizar diversas reacciones.

Se ha demostrado que los complejos ternarios de Cu(II) que contienen una base nitrogenada aromática bidentada como 2,2'-bipiridilo (bpy) y un ligando donador de oxígeno bidentado poseen estabilidades inusuales [45,55-60]. Esto se debe al comportamiento de discriminación de la especie Cu(bpy)²⁺ hacia el ligando entrante.

Ligando tipo N-N



1,10-Fenantrolina



2,2'-Bipiridina

Fig. 3 Estructura química de la 1,10-fenantrolina y 2,2-bipiridilo.

Cuando se ha seleccionado una geometría de batería y se han encontrado algunos electrolitos candidatos para el sistema, que puedan cumplir una función de carga descarga, las Baterías de flujo redox se enfrentan a una serie de problemas técnicos dentro de su esquema de funcionamiento, como la distribución desigual de fluidos, corriente, la polarización por concentración, la deposición de sales sobre los electrodos, la acumulación de calor y la baja confiabilidad del sistema. Para resolver estos problemas, se necesita una comprensión profunda del proceso interno de la batería, además, es necesario explorar los parámetros de rendimiento de la batería, la naturaleza de la membrana y el electrolito, así como los impactos de los parámetros operativos. Determinar todos estos parámetros mediante una investigación experimental muchas veces es demasiado costoso y tardado, por lo que el análisis de modelos toma importancia en esta etapa. Recientemente, el modelado numérico y la simulación computacional no solo han sido herramientas válidas para los mecanismos potenciales de los sistemas de baterías en diferentes escalas de espacio y tiempo, sino que también han permitido optimizar los modelos actuales para obtener un rendimiento óptimo de la batería [61]. Una herramienta interesante que puede predecir el comportamiento dinámico de los fluidos dentro de una batería es el software COMSOL Multiphysics® que permite modelar diferentes canales de flujo y parámetros de operación para obtener

respuestas bastante útiles, de este modo, pueden evaluarse de manera preliminar las condiciones de funcionamiento de la batería y validar si en efecto las configuraciones y parámetros de diseño resultan en una mejora al dispositivo. Dicho lo anterior, el presente trabajo se centra en el estudio electroquímico del cobre principalmente para su implementación en las baterías de flujo redox, además del estudio hidrodinámico de los canales de flujo, ambos buscando la optimización de un sistema completo de baterías, atendiendo las necesidades actuales de este tipo de dispositivos desarrollados comúnmente en medio acuoso y con materiales costosos.

JUSTIFICACIÓN

La mayoría de las baterías de flujo redox se basan en sistemas acuosos, limitados por la ventana de potencial de la electrolisis del agua, ofreciendo rendimientos bajos, además, son propensos a desencadenar reacciones no deseadas si exceden los potenciales de equilibrio del medio, por lo anterior, es necesario la consolidación de estudios en sistemas apróticos (no acuosos) y el empleo de ligantes orgánicos que garanticen la estabilidad de las especies empleadas en las medias celdas del sistema de batería, dando como resultado el incremento de potenciales de celda, densidades de corriente más elevadas y costo por Wh almacenado más asequible, permitiendo la implementación de baterías de flujo redox igualmente de atractivas que los sistemas comerciales de Vanadio. Además, el estudio computacional e implementación de geometrías más eficientes en el transporte de masa favorecen la transformación de especies en los depósitos de almacenamiento de la batería.

OBJETIVOS

General

Estudiar los pares redox de cobre y sus complejos con 1-10 fenantrolina y 2,2-bipiridilo en medio aprótico para validar su implementación en baterías de flujo redox.

Específicos

- Estudio electroquímico de complejos de cobre a diferentes concentraciones para la obtención de un mayor potencial de batería, variando las condiciones de flujo (transporte de masa).
- Modelado matemático y simulación mediante un enfoque de dinámica computacional de fluido (CFD) de un sistema todo cobre utilizando diferentes configuraciones de reactores y electrodos.
- Construcción de un prototipo de RFB todo Cobre basado en estudios previos de simulación y caracterización.
- Evaluación del rendimiento total de las RFB's de Cobre (densidad de potencia, curvas de carga-descarga, distribución y estado de carga) previamente construido.

HIPÓTESIS

La utilización de electrodos de cobre y sus complejos, disueltos en medio aprótico alcanzaran un mayor rendimiento de celda respecto a los sistemas acuosos, permitiendo su implementación en una batería de flujo redox (RFB) sin el empleo de catalizadores y alcanzando densidades de potencia de hasta 200 mW/cm² con la ayuda de un sistema hidrodinámico estudiado mediante Dinámica Computacional de Fluidos y validado experimentalmente.

METODOLOGÍA

Se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos con capacidad de 50 ml, empleando como electrodos de trabajo (WE) barras de cobre y grafito, con un área expuesta de 1 cm² en medio acuoso, electrodo de referencia (RE) de Ag|AgCl saturado y una barra de grafito como contraelectrodo (CE). En el medio aprótico se utilizaron electrodos de cobre puro 99,9 % (1 cm²) y carbón vítreo circular BASi MF-2012 de 3,0 mm de diámetro (0,0707 cm²) como WE, un alambre de plata como pseudo-RE y una varilla de grafito como CE. Se utilizaron sales de cloruro de cobre (CuCl₂) y nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂) a 50 mM y 20 mM en medio acuoso y aprótico con acetonitrilo (MeCN) respectivamente, se utilizó cloruro de calcio (CaCl₂) y ácido clorhídrico (HCl) 1 M como electrolito soporte en medios acuosos mientras que en MeCN se utilizó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M (TBAPF₆).

Síntesis de complejos

Los complejos de cobre a partir de sales de CuCl₂ y Cu(NO₃)₂ se sintetizaron en laboratorio utilizando ligantes tipo 1,10-fenantrolina y 2,2-bipyridyl. Para cada complejo, se disolvió 1 equivalente de sal de cobre en 10 mL de metanol por 2 equivalentes de ligando en 5 mL de metanol, luego el ligando disuelto se agregó gota a gota a la sal continuamente y con agitación. La mezcla se deja en agitación de 2 a 3 horas y luego se deja evaporar en la atmósfera hasta alcanzar un volumen final de 5 ml. Para precipitar el producto se añade un exceso de éter anhidro o hexano. Finalmente, el producto resultante se filtra al vacío y el recipiente se lava con éter para recuperar el producto,

que se tritura en un mortero y se lava de 4 a 5 veces con acetona para eliminar los residuos y la humedad hasta obtener un polvo fino, mismo que fue caracterizado por infrarrojo por transformada de Fourier y por espectroscopia UV-Visible en solución.

Métodos electroquímicos

Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potenciostato VSP modelo Biologic. Se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica (VC) para evaluar la reversibilidad del sistema utilizando distintas ventanas de potencial, dependiendo del electrolito preparado. Los depósitos de cobre se realizaron por cronoamperometría y se caracterizaron por espectroscopía de impedancia electroquímica y MEB utilizando un instrumento JEOL JSM-6010LA. Además, el espectro UV-visible de las especies de cobre en solución durante las reducciones electroquímicas se controló con un espectrómetro ALS Modelo SEC2000.

Todos los potenciales determinados en este trabajo fueron referidos a Ag|AgCl para electrolitos acuosos y sistema Fc^+/Fc para electrolitos apróticos (todos los potenciales en medio acuoso fueron corregidos en términos de electrodo normal de hidrogeno-ENH). Durante el estudio de voltamperometría se utilizaron diferentes velocidades de barrido (10, 50, 100 y 150 mV/s) y mediciones de inversión de potencial a partir del potencial de circuito abierto.

Se realizaron pruebas de impedancia electroquímica en los sistemas acuosos y apróticos, obteniendo los diagramas de Nyquist y Bode, a diferentes potenciales de interés con un rango de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz y una amplitud de 10 mVrms. Finalmente, se realizaron experimentos espectrofotométricos in situ en una celda de cuarzo especializada (1 mm por cada lado) para experimentos electroquímicos acoplados con espectroscopia UV-Vis. El electrodo de trabajo fue un electrodo transparente de óxido de estaño-indio (ITO) típicamente utilizado en estas pruebas espectrofotométricas in situ (los potenciales de los electrodos fueron verificados previamente por VC y no se encontraron variaciones con respecto a los electrodos de carbón vítreo, el contra electrodo y pseudo-referencia fueron alambres de platino. El potencial de trabajo para estas mediciones fueron las relacionadas con el pico catódico (I_c) para cada sistema (reducción de Cu^{2+}) y los espectros se obtuvieron cada 10 min durante 90 min, mientras que el rango de longitud de onda del espectro varió de 200 nm a 950 nm.

Modelado computacional (CFD)

Se empleó una celda de placas paralelas como modelo para la simulación computacional de la hidrodinámica del sistema. Los estudios se realizaron considerando diferentes flujos, y porosidad de electrodos con el empleo de ecuaciones de Navier-Stokes y modelos RANS (Reynolds-averaged Navier–Stokes) turbulentos y medio poroso (es decir, la ley de Darcy, Brinkman, Brinkman-Forcheimer, entre otros).

La caracterización experimental de los reactores electroquímicos destinada a ser utilizada como prototipos de RFB, se realizarán mediante la obtención local con curvas de corriente a diferentes velocidades de flujo

Ecuaciones por resolver

Ecuación de Navier-Stokes

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left[-pl + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I \right] + F \quad (18)$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (19)$$

Ecuación de Difusión-Convección

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c - \vec{v} \cdot \nabla c. \quad (20)$$

Ecuación de Brinkman modificada con flujo Darciano

$$\frac{1}{\epsilon_p} \rho \frac{\partial u_2}{\partial t} = \nabla \cdot [-p_2 I + K] - \left(\mu k^{-1} + \beta \rho |u_2| + \frac{Qm}{\epsilon_p^2} \right) u_2 + F \quad (21)$$

$$\rho \nabla \cdot u_2 = Qm \quad (22)$$

$$K = \mu \frac{1}{\epsilon_p} (\nabla u_2 + (\nabla u_2)^T) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\epsilon_p} (\nabla \cdot u_2) I \quad (23)$$

ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los electrodos de trabajo de estudio en diferentes medios. Con el fin de tener resultados comparables y mejorar el análisis de la información, primero se mostrarán todas las mediciones realizadas en medios acuosos por diversas técnicas empleadas y, posteriormente los resultados en medio aprótico.

Medio acuoso

Se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica a electrodos de cobre y grafito utilizando una solución acuosa de CuCl_2 0.05 M (Para pruebas con fines de almacenamiento de energía se prefieren concentraciones elevadas de sales que aumenten la capacidad de carga del sistema mediante reacciones Redox) en presencia de CaCl_2 1 M y HCl 1 M como electrolitos soporte. Estas experimentaciones son el primer paso para definir la reversibilidad del cobre y posteriormente comparar su respuesta respecto a medios orgánicos, de manera que su información se utilice como base para mejorar la capacidad y eficiencia de la batería.

Voltamperometría cíclica

Cu en $\text{CuCl}_2+\text{CaCl}_2$

La Fig. 4 muestra los voltamogramas cíclicos (VC) obtenido en el electrodo de cobre inmerso en CuCl_2 0.05 M y CaCl_2 1 M. Generalmente, en la región de reducción se observan dos procesos catódicos importantes, uno más favorecido que otro, indicados por I_c y II_c . El primer proceso, I_c , es el correspondiente a la reducción de Cu (II) hacia Cu (I), siendo muy poco evidente. El segundo proceso de reducción, II_c , corresponde a la reducción de Cu (I) a Cu (0) [62].

Se puede observar una ligera dependencia de la velocidad de exploración durante el proceso de extracción (Cu (0) a Cu (I)), con un segundo proceso (marcado con I_a). Este efecto ha sido informado previamente por varios autores [63,64] e indica que la oxidación de cobre en soluciones que contienen cloruro pasa por dos etapas, mismas que se ven afectadas en el sentido de reducción como un proceso inicial para formar un depósito de CuCl adsorbido en la superficie del cobre, seguido de la formación de un complejo de CuCl_2 [65], sin olvidar que también podría verse influenciada la formación en bajos niveles de un depósito de calcio.

La medición a 10 mV/s evidencia un potencial de sobrecruzamiento (E_c) alrededor de los 0.25 V/Ag|AgCl probablemente atribuido a la competencia entre el mecanismo de crecimiento de nucleación y el cambio en las especies químicas en la interfaz. Este E_c no se hace evidente al incrementar la Velocidad de barrido probablemente asociando al desprendimiento de depósitos de cobre y la baja capacidad del sistema para formar Cu(I)

por la inestabilidad del ion, otra explicación podría también deberse al par redox presente en diferentes fases, en este caso al depósito de cobre sobre un sustrato de cobre.

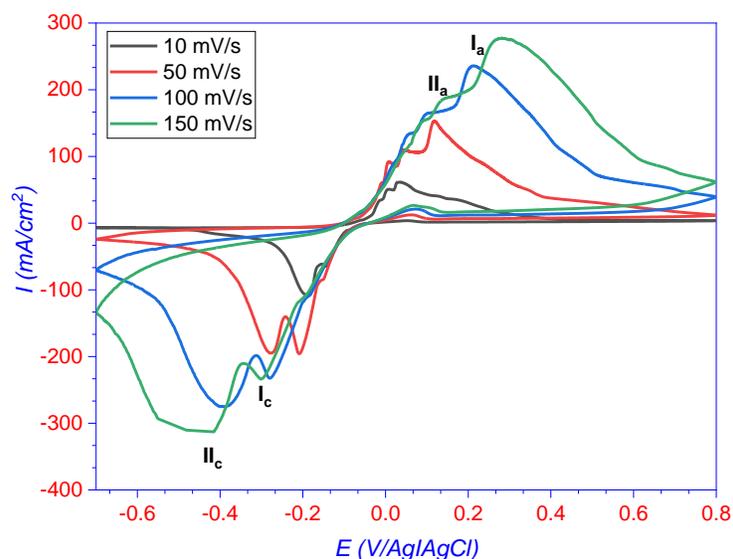


Fig. 4 VC típica para cobre depositado sobre cobre a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de CaCl_2 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s.

Cu en CuCl_2+HCl

En la Fig. 5, la medición a 10 mV/s sugiere un sobrecruzamiento de potencial alrededor de los 300 mV, coincidiendo con la lectura en presencia de CaCl_2 , en este sentido podemos atribuir dicho comportamiento a la reacción de dismutación o desproporción del cobre (elemento que es oxidado y reducido simultáneamente). Desde el cloruro de cobre (I) hasta el cloruro de cobre (II), el número de oxidación del cobre aumenta, lo que indica que hay una pérdida de un electrón, indicando así que el cloruro de cobre (I) se actúa como agente reductor. El número de oxidación del cobre disminuye de +1 a 0 cuando el cloruro de cobre (I) se reduce a cobre (0). lo anterior está asociado con la ganancia de un electrón actuando como agente oxidante. Dado que el cloruro de cobre (I) actúa como agente reductor y oxidante, la reacción se describe como desproporción y es posible que sea el causante del sobrecruzamiento del potencial de acuerdo a las siguientes reacciones.

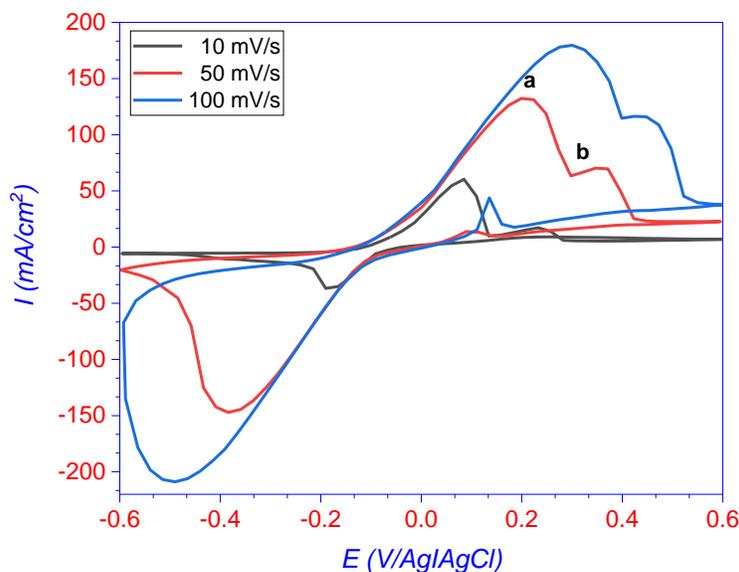


Fig. 5 VC típica para cobre depositado sobre cobre a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de HCl 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s

El incremento de la velocidad de barrido evidencia la aparición en potenciales positivos de dos picos, el primero atribuido a la oxidación de $\text{Cu}^{(0)}$ a $\text{Cu}^{(I)}$ (pico a) y el segundo de $\text{Cu}^{(I)}$ a $\text{Cu}^{(II)}$ (pico b). Este hecho puede estar atribuido a la rápida aplicación de potencial sobre el sustrato lo que promueve que el proceso que antes era más lento (desproporción) se anule en cierta medida. En la parte catódica se siguen manteniendo un único pico bien definido atribuido seguramente a la reducción de $\text{Cu}^{(II)}$ a $\text{Cu}^{(I)}$ afectado por la desproporción del cobre.

Cu en $\text{CuCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{HCl}$

La presencia de Cu en $\text{CuCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{HCl}$ (Fig. 6) en el medio desplaza el potencial de sobrecruzamiento, indicando una mayor predominancia en la oxidación de $\text{Cu}^{(0)}$ a $\text{Cu}^{(I)}$, además de ser motivo en la generación de otras especies, considerando la presencia de CuCl_2 en el medio lo cual puede traslapar la respuesta de formación del compuesto tanto en sentido anódico como catódico.

La densidad de corriente límite que se puede alcanzar en el electrodo durante la descarga probablemente esté relacionada con las limitaciones de transporte del cloruro libre en solución o con la cinética de la formación de CuCl_2 . Es de esperar que estas limitaciones se vuelvan más pronunciadas a bajas concentraciones de cloruro (difusión de especies) [66].

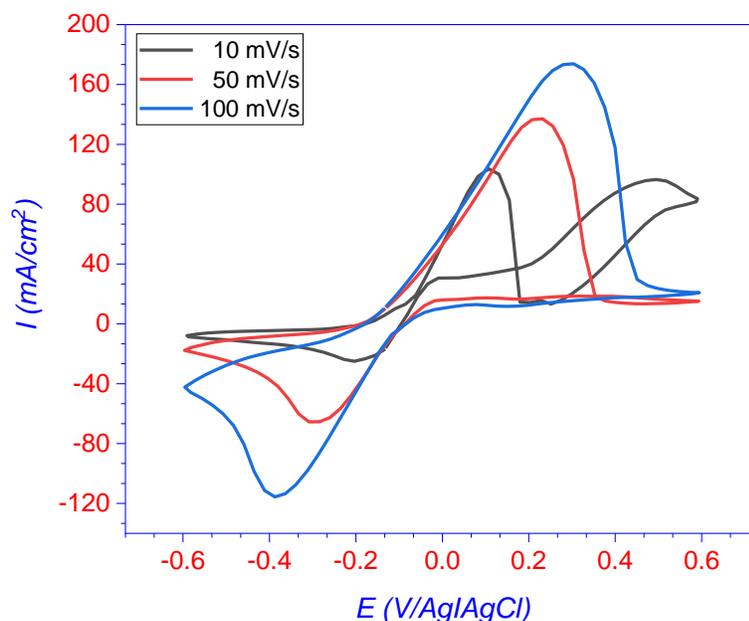


Fig. 6 VC típica para cobre depositado sobre cobre a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de CaCl_2 1 M y HCl 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s.

Como resultado a todas las mediciones realizadas, se construyó la tabla 6, donde se pueden observar los potenciales de pico obtenido para los pares redox de cobre.

Tabla 6 Valores de los picos anódicos y catódicos obtenidos de los voltamperogramas correspondientes al par redox Cu(0)/ Cu(I) y Cu(I)/ Cu(II) sobre electrodo de cobre.

Medio	mV/s	pH	E (V/Ag Ag AgCl)					I (mA)		
			E_p I_{lc}	E_p I_c	E_p I_a	E_p I_{la}	I_p I_{lc}	I_p I_c	I_p I_a	I_p I_{la}
CuCl ₂ 0.05 M + CaCl ₂ 1 M	10	5.3	-0.2	/	/	0.17	-20	/	/	50
CuCl ₂ 0.05 M + CaCl ₂ 1 M	50		-0.4	/	/	0.38	-100	/	/	110
CuCl ₂ 0.05 M + CaCl ₂ 1 M	100		-0.58	/	/	0.5	-150	/	/	160
CuCl ₂ 0.05 M + HCl 1 M	10	1.2	-0.2	0.06	0.23	0.10	-40	7	0.15	50
CuCl ₂ 0.05 M + HCl 1 M	50		-0.4	0.08	0.38	0.2	-145	8	0.50	120
CuCl ₂ 0.05 M + HCl 1 M	100		-0.5	0.1	0.47	0.3	-210	10	0.100	170
CuCl ₂ 0.05 M + CaCl ₂ 1 M + HCl 1 M	10	4	-0.2	/	/	0.10	-25	/	/	100
CuCl ₂ 0.05 M + CaCl ₂ 1 M + HCl 1 M	50		-0.3	/	/	0.22	-65	/	/	135
CuCl ₂ 0.05 M + CaCl ₂ 1 M + HCl 1 M	100		-0.4	/	/	0.3	-115	/	/	173

De acuerdo con los valores de la tabla 6, es posible observar una clara variación de los potenciales de pico para todas las soluciones estudiadas, por lo que Según Nicholson [66] el comportamiento del sistema es de tipo cuasi-reversible de acuerdo con los criterios establecidos en la tabla 7.

Tabla 7 Criterios de reversibilidad de especies electroquímicas mediante mediciones de voltamperometría cíclica.

Reversible	cuasi-reversible	Irreversible
a) $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = \frac{59 \text{ mV}}{n}$ b) E_{p_a} y E_{p_c} no dependen de la velocidad de barrido (v). c) $E_{p_a} - \frac{E_p}{2} = \frac{59 \text{ mV}}{n}$ d) $\frac{I_{p_a}}{ I_{p_c} } = 1$ e) I_p cambia con $v^{\frac{1}{2}}$	a) I_p incrementa con v pero no es proporcional a $v^{\frac{1}{2}}$ b) E_{p_a} cambia negativamente con el incremento de v . c) $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} \gg \frac{59 \text{ mV}}{n}$ e incrementa con respecto a " v " d) $\frac{I_{p_a}}{ I_{p_c} } = 1$ para el caso donde $\alpha = 0.5$	a) E_{p_a} y E_{p_c} son funciones de " v " b) ΔE_p incrementa con " v " c) $\frac{I_{p_a}}{ I_{p_c} } \neq 1$ d) I_p cambia con $v^{\frac{1}{2}}$

Grafito en $\text{CuCl}_2+\text{CaCl}_2$

Dada la baja reversibilidad que presenta el electrodo de cobre por efecto de la desproporción y la adsorción de cloruro de cobre sobre el electrodo, se evaluó la respuesta electroquímica del electrodo de carbón en los mismos medios.

El potencial de cruce, (E_c , Potencial donde se cruzan las líneas de corriente catódica y anódica de una voltamperometría, indicando un proceso característico, en el caso del cobre, se asocian a fenómenos de nucleación) observado en la Fig. 7a a 10 mV/s es evidente a aproximadamente a -180 vs Ag|AgCl, indicando según Fletcher [67], el control del transporte de carga durante el proceso de electrocristalización del cobre, también conocido como mecanismo de nucleación del cobre [44,68]. El potencial de cruce desaparece gradualmente a velocidades de barrido más altas, lo que indica para estos casos un control mixto, donde las contribuciones de transferencia de carga y masa limitan la reducción de Cu^+ a Cu^0 (IIc). Fletcher propuso que, para este tipo de control, los valores de E_c deberían corresponder al potencial reversible del par redox metálico Cu^+/Cu^0 según:

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (26)$$

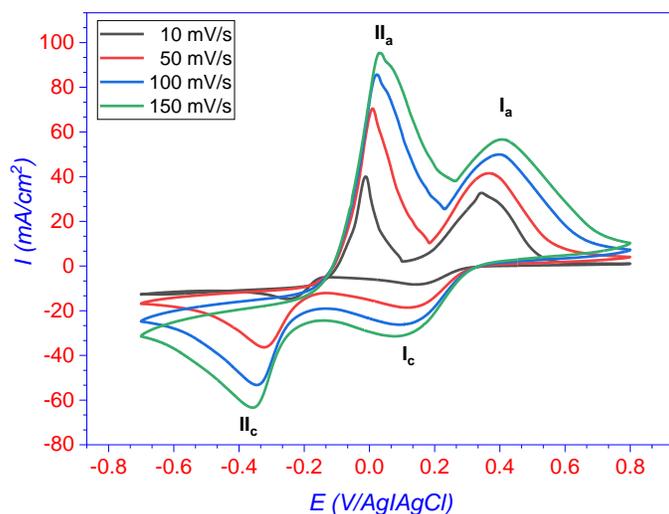
$$E = \frac{E_{IIa} + E_{IIc}}{2}$$

$$E = \frac{0.01 + 0.37}{2}$$

$$E \approx 0,19 \text{ V}$$

En la Fig. 7b, los estudios de inversión de potencial, de muestran la dependencia de los procesos I_a y II_a con I_c, II_c. además, se logran apreciar dos potenciales de cruce E_c a -180 y -280 mV/Ag|AgCl en la reacción catódica. El potencial de cruce, en estos casos, corresponde al potencial reversible del par redox metálico depositado con el ion en solución [67]. La respuesta electroquímica del electrodo de grafito en estos medios presenta un comportamiento cuasireversible según Nicholson [66].

a)



b)

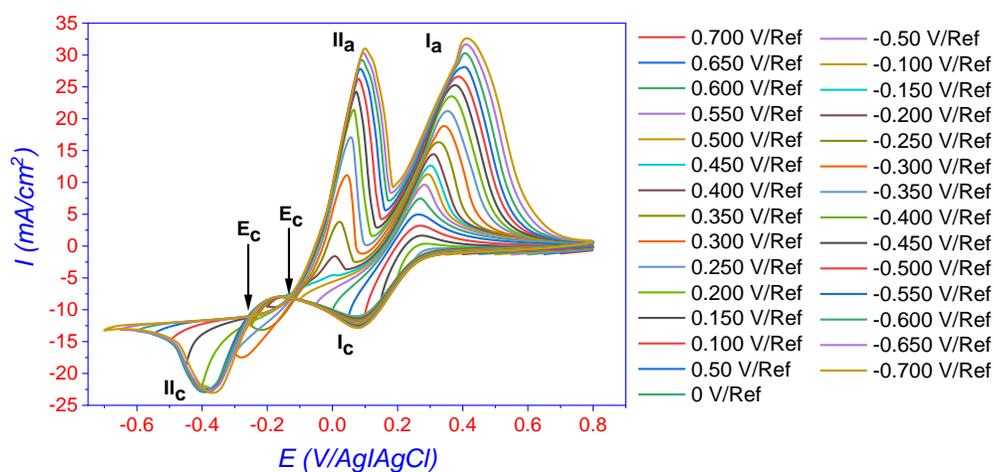


Fig. 7 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de CuCl_2 0,05 M en presencia de CaCl_2 1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) estudio de inversión de potenciales en sentido catódico a 10 mV/s.

Grafito en $\text{CuCl}_2 + \text{HCl}$

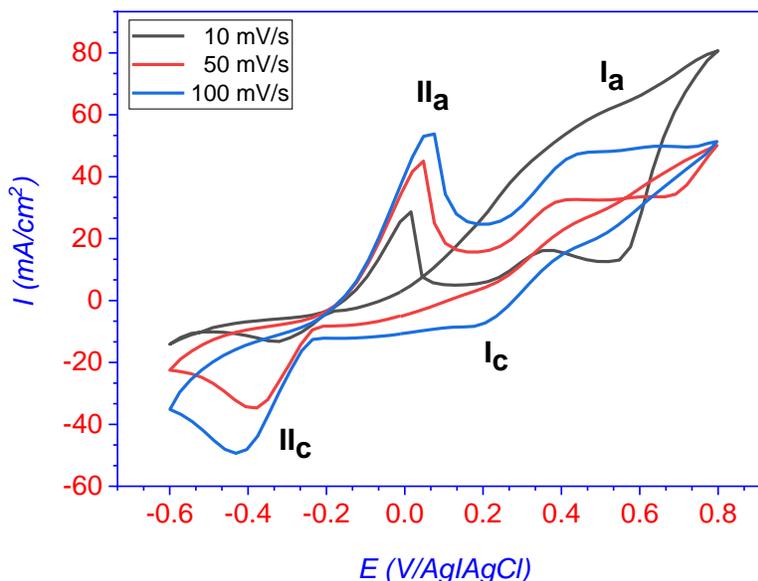


Fig. 8 VC típica para cobre depositado sobre grafito a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de HCl 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s.

Los voltamperogramas de la Fig. 8 presentan dos potenciales de sobrecruzamiento o cruzamiento tanto en la parte anódica como catódica del sistema, el primero atribuido al desprendimiento u oxidación del cobre y el segundo a la cristalización del cobre (0). Los potenciales de cruce en sentido anódico son dependientes de la velocidad de barrido, especialmente a 10 y 50 mV/s; se sugiere que bajo estas condiciones es muy probable que el Cu presente en la solución presente fenómenos de desproporción afectando principalmente el pico anódico y catódico del par redox Cu (II)/Cu (I) . Aunque se presentan ciertas diferencias como la corriente de pico y forma de este, a velocidad de barrido altas, se nota un similar comportamiento al voltamperograma de la Fig. 7, por lo que los criterios de reversibilidad apuntan a uno de características cuasireversibles.

Grafito en $\text{CuCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{HCl}$

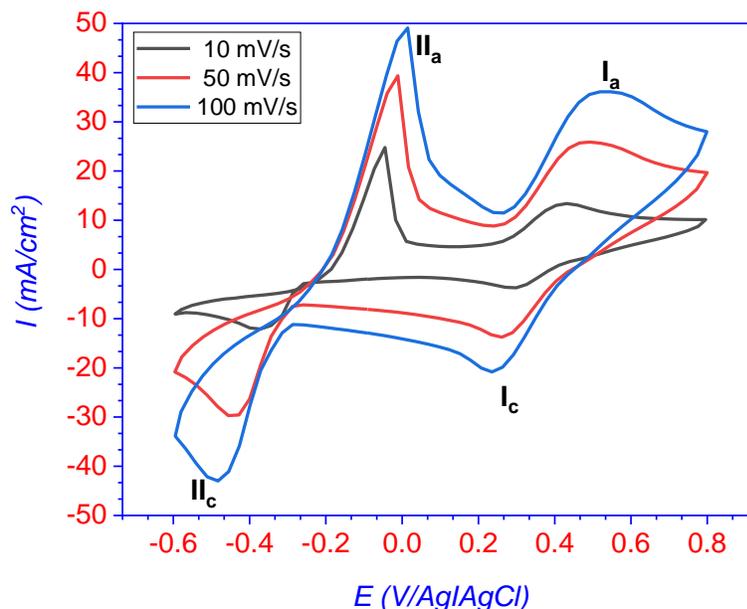


Fig. 9 VC típica para cobre depositado sobre grafito a partir de una solución CuCl_2 0.05 M en presencia de CaCl_2 1 M y HCl 1 M. Velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s.

En la Fig. 9 se muestran los voltamperogramas para el cobre depositado sobre un electrodo de grafito, a potenciales positivos se observan bien definidos dos picos, el primero atribuido a la disolución de $\text{Cu}(0)$ a $\text{Cu}(I)$ (II_a) y el segundo de $\text{Cu}(I)$ a $\text{Cu}(II)$ (I_a). A potenciales negativos se muestran las reacciones de reducción, el pico marcado como I_c representa la reducción de $\text{Cu}(II)/\text{Cu}(I)$, mientras que II_c , indica la reducción $\text{Cu}(I)/\text{Cu}(0)$.

El comportamiento del sistema tiende a presentar características cuasireversibles, además, el comportamiento es muy similar al presentado en la Fig. 7, donde únicamente se empleó CaCl_2 como electrolito soporte, lo que demuestra que el HCl como electrolito soporte esté participando como un promotor de reacciones no deseadas a pH's ácidos.

Grafito en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y CaCl_2

A pesar de la buena reversibilidad del sistema $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ en medios de cloruro, se podrían explorar otros ligantes en electrolitos acuosos para aumentar los potenciales de

media onda y de celda esperados en un RFB de cobre. Las mediciones de voltamperometría cíclica se realizaron en electrodos de grafito utilizando una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaCl}_2$ (Fig. 10a). Aquí se observa la presencia de 2 picos anódicos (II_a , I_a) y 2 picos catódicos (II_c , I_c) similar a lo que ocurre en CuCl_2 . Dos potenciales de cruce (E_c) son evidentes a aproximadamente -0.070 y $-0,205$ V frente a Ag|AgCl , lo que indica el proceso de nucleación y cristalización del cobre, como un efecto adicional de la presencia acuosa de NO_3^- [69- 71].

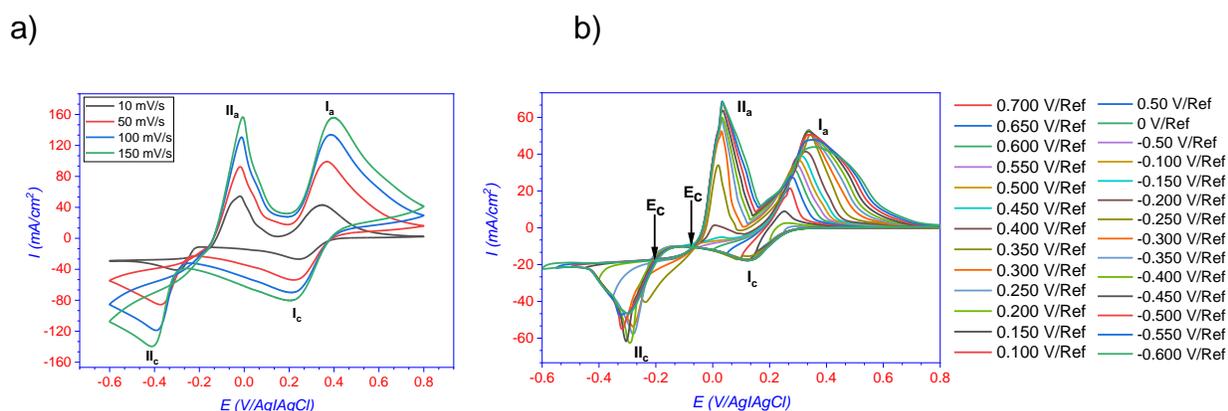


Fig. 10 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M en presencia de CaCl_2 1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) estudio de inversión de potenciales en sentido catódico a 10 mV/s.

A diferencia de lo ocurrido con el medio de cloruros, la corriente alcanzada a las diferentes velocidades de exploración es superior en las sales de nitrato, lo que en un inicio es benéfico para un sistema de baterías, dente la densidad de potencia es importante.

Los estudios de inversión de potencial de la Fig. 10b confirman que los procesos II_a/II_c y I_a/I_c corresponden al proceso de reducción Cu^+/Cu^0 y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, respectivamente. En la tabla 8, se muestran los valores de los picos anódicos y catódicos obtenidos a través de los voltamperogramas del sistema redox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ y $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(0)$ sobre electrodo de grafito.

Tabla 8 Valores de los picos anódicos y catódicos obtenidos de los voltamperogramas correspondientes al par redox $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(\text{I})$ y $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ sobre electrodo de grafito.

CuCl ₂ 0.05 M	mV/s	pH	E (V/Ag Ag AgCl)				I (mA)			
			Ep, II _c	Ep, I _c	Ep, I _a	Ep, II _a	Ip, II _c	Ip, I _c	Ip, I _a	Ip, II _a

CaCl ₂ 1 M	10	6.3	-0.35	0.23	0.4	0.01	-0.10	-0.5	0.12	0.20
	50		-0.42	0.2	0.47	0.04	-0.28	-0.15	0.27	0.35
	100		-0.5	0.18	0.57	0.1	-0.40	-0.25	0.37	0.42
HCl 1 M	10	1.2	-0.33	0.53	0.33	0.01	-15	-	10	25
	50		-0.39	0.3	0.4	0.03	-35	10	30	45
	100		-0.43	0.2	0.45	0.07	-50	-10	45	54
CaCl ₂ 1 M + HCl 1 M	10	4	-0.37	0.15	0.44	-0.07	-14	-5	13	24
	50		-0.45	0.17	0.5	-0.02	-30	-15	25	39
	100		-0.55	0.18	0.53	0.02	-44	-20	35	49
Cu(NO ₃) ₂ 0.05 M	mV/s	pH	E (V/Ag Ag AgCl)				I (mA)			
			Ep, Il _c	Ep, I _c	Ep, I _a	Ep, Il _a	Ip, Il _c	Ip, I _c	Ip, I _a	Ip, Il _a
CaCl ₂ 1 M	10	6.5	-	0.246	0.347	-	-40.14	-	43.14	53.78
	50		0.286	0.223	0.363	0.025	-85.51	26.76	98.82	91.21
	100		0.370	0.213	0.385	0.011	53.70	133.80	129.52	
			-	0.397		-	118.64	69.79		

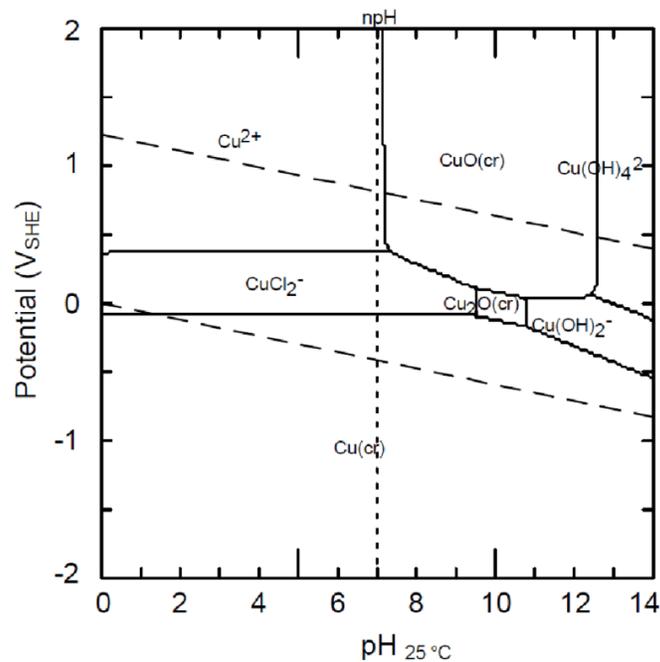


Fig. 11 Diagrama Pourbaix (E- pH), para el sistema cobre-cloro-agua a 25°C [72].

La Fig. 11 muestra un diagrama de tipo Pourbaix del potencial frente al pH. El diagrama muestra que las formas complejas de Cu (II) y Cu (I) dependen del pH y potencial naturalmente. A pH <7 y potenciales superiores a 0.4 V, el Cu (II) predomina en solución como CuCl₂⁺, mientras que el Cu (I) predomina como CuCl₂⁻. A potenciales entre 0 y 0.4 V. En el intervalo de pH básicos (pH 7-14), el Cu (II) precipita como Cu (OH) y CuO principalmente. El predominio de varias especies químicas en solución ha sido

reportado previamente en la literatura [43,44,73,74] y se ha demostrado que reducen la eficiencia del depósito.

A partir de los datos de la tabla 8, fue posible estimar los potenciales de celda mediante la ecuación 26: Debido a que la mejor respuesta electroquímica la presente el CuCl_2 0.05 M + CaCl_2 1 M los cálculos de potencial de celda se limitaron a este medio a diferentes velocidades de barrido con los cuales se construyó la tabla 9.

Tabla 9 Potencial de celda de los pares redox de cobre reducido sobre grafito a partir de CuCl_2 0.05 M + CaCl_2 1 M.

Potencial de celda de depósitos de cobre sobre grafito				
Medio	Velocidad de barrido	E° Cu(II)/Cu(I)	E° (Cu(I)/Cu(0))	E celda
CuCl ₂ 0.05 M CaCl ₂ 1 M + HCl 1 M	10	0.315	-0.17	0.485
	50	0.335	-0.19	0.525
	100	0.375	-0.2	0.575
Cu(NO ₃) ₂ 0.05 M CaCl ₂ 1 M + HCl 1 M	10	0.296	-0.155	0.451
	50	0.293	-0.1905	0.483
	100	0.299	-0.206	0.505

Es importante mencionar que, con el aumento de la velocidad de barrido de la técnica, se logra percibir un potencial de celda mayor, probablemente atribuido a la una exaltación de la irreversibilidad del sistema y con ello el aparente incremento de potencial de celda.

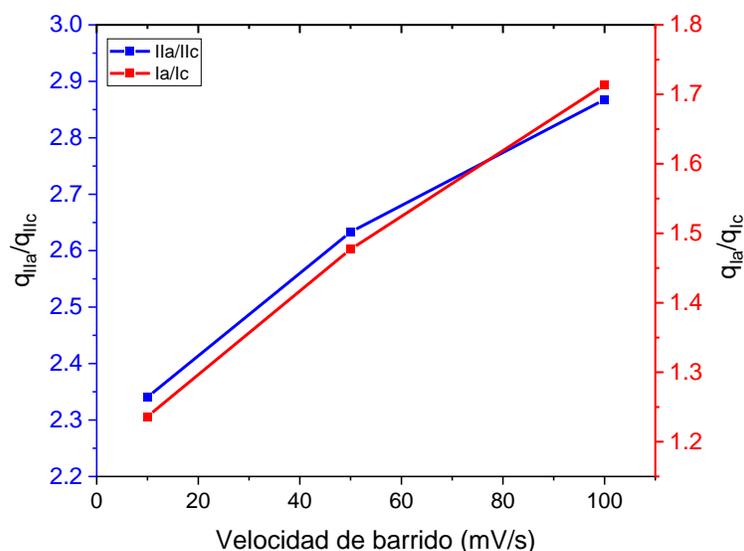


Fig. 12 Relación entre la carga asociada con los picos anódicos (Q_a) y catódicos (Q_c) para deposición voltamperométrica de cobre y diferentes velocidades de barrido obtenidos del sistema: CuCl_2 0.05 M + CaCl_2 1 M.

Las cargas debidas a los procesos catódico (q_c) y anódico (q_a) pueden obtenerse integrando los picos anódicos y catódicos de cada par redox respectivamente. la Fig. 12 muestra gráficos de la relación q_a/q_c en función de la velocidad de barrido para la deposición de cobre sobre grafito en CuCl_2 0.05 m + CaCl_2 1 M.

Cabe señalar que estas recuperaciones son altas para los sistemas, siendo la reacción anódica la que mayor carga concentra respecto a la catódica, para ambos pares redox, sin embargo, este hecho podría estar asociado más bien a la lenta reducción del cobre. Generalmente, cuando solo está presente la deposición de un metal en varias etapas, es decir, mediante sucesivas transferencias de carga, estas bajas recuperaciones se deben a una reacción de desproporción o una contribución adicional o diferente que podría explicarse en términos de algún proceso acoplado a la reacción catódica que puede consumir electrones o cobre recién depositado. La característica principal de este segundo proceso es que su producto de transferencia de carga no puede sufrir oxidación durante una exploración anódica. Es probable que se esté produciendo una interacción entre los iones de cobre y cloruros depositados recientemente en solución.

Es importante resaltar que la influencia de esta reacción de desproporción en la estabilidad de la deposición del metal apenas se ha mencionado, ya que existe una tendencia general a analizar casos sin especies intermedias entre el ión metálico a depositar y el metal depositado.

Los resultados anteriores permitieron obtener una buena perspectiva general sobre los complejos de cobre en medio acuoso, además se pudo limitar el campo de experimentación, por lo anterior, el seguimiento de Espectroscopía de impedancia electroquímica y UV-Vis se enfocará únicamente en sales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y CuCl_2 con CaCl_2 como electrolito soporte.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

CuCl₂

Los diagramas de impedancia de la Fig. 13 fueron realizados a diferentes potenciales de acuerdo con los resultados de voltamperometría cíclica, teniendo como objetivo evaluar las reducciones de cobre sobre electrodos de grafito. Se utilizó el modelo de circuito eléctrico de la parte superior del grafico para definir el comportamiento del sistema.

Los valores obtenidos del montaje de circuitos eléctricos para potenciales significativos de los electrolitos de cobre estudiados se muestran en la Tabla 10. Para el caso del CPE, este se define por dos valores, CPE-T (elemento no ideal) y CPE-P, relacionado con el ángulo de rotación de un elemento capacitivo en las gráficas del plano complejo. Si CPE-P = 1, entonces la ecuación es idéntica a la de un capacitor. Si CPE-P = 0.5, se produce una línea de 45 ° en el plano complejo para describir un elemento de Warburg (difusión), cuando CPE-P = 0, el elemento describe una resistencia. A menudo, se utiliza un CPE en un modelo en lugar de un capacitor para compensar la reactividad superficial distribuida, la falta de homogeneidad de la superficie, la rugosidad o la geometría fractal, la porosidad del electrodo y las distribuciones de corriente y potencial asociadas con la geometría del electrodo [75]. Por lo tanto, el CPE se convierte en un parámetro de ajuste flexible, pero se pierde su significado en términos de una distribución de constantes de tiempo y carece de una fuerte base física.

Los elementos de fase constante CPE-1 y CPE-2 describen la capacitancia de "doble capa" y la impedancia de otro elemento adsorbido o formado sobre el electrodo respectivamente. Los valores de CPE-T varían en función del potencial aplicado y esto se debe en parte a la promoción de reacciones catódicas que dan lugar a la formación de depósitos en el electrodo de trabajo y reducciones electroquímicas de las especies presentes en el medio. De acuerdo con la ecuación 27, los valores de capacitancia asociados con las capas, recubrimientos y depósitos de óxido se pueden expresar como [76]:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon A}{\delta} \quad (27)$$

Dónde:

C =capacitancia (Faradios)

ϵ =constante dieléctrica del óxido.

ϵ_0 =permisividad del vacío.

δ =espesor del material dieléctrico.

De acuerdo con los diagramas de Nyquist, existe un decremento en los valores de impedancia del sistema de 0.500 V/Ag|AgCl hasta los 0.270 V/Ag|AgCl asociado con el incremento del transporte de carga (contribución de flujo de corriente a consecuencia del potencial impuesto), sin embargo, a -0.400 V/Ag|AgCl los valores de impedancia del sistema aumentan significativamente, lo anterior está asociado a la formación de una película protectora de cobre, solo el electrodo de grafito. Se observan en todos los potenciales la presencia de dos semicírculos, uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias, lo cual se pudo comprobar mediante los diagramas de ángulo de fase.

A 500 mV (potencial de circuito abierto), en altas frecuencias, los diagramas de ángulo de fase (Fig. 13b) se observa un punto de inflexión entre los log 3 a log 4 Hz atribuido a la doble capa electroquímica y el proceso de transferencia de carga del sistema, posteriormente a medianas frecuencias, se observa la presencia de otro proceso, alcanzando ángulos de 60° lo cual se relaciona con la presencia de especies de cobre en la interfase, es decir un efecto de adsorción de moléculas de cobre sobre el electrodo de carbón. A 200 mV, los ángulos de fase del segundo proceso se desplazan a valores más pequeños y bajas frecuencias, logrando que, el elemento resistivo a bajas frecuencias no se perciba completamente dentro del circuito eléctrico y beneficiando el transporte de masa del sistema para transformar las especies de cobre II a cobre I, la impedancia total del sistema por lo tanto disminuye. En el potencial de sobrecruce (-270 mV), los ángulos de fase atribuidos al depósito de especies reducidas (log -1 Hz) apenas supera los 30°, lo cual es indicador de un transporte de carga favorecido, dando lugar a la nucleación de cobre (fig. 7). A -400 mV, se observa el mismo comportamiento que cuando se mide a potencial de circuito abierto, sin embargo, los valores de impedancia del sistema entre un potencial y otro es un tanto diferente, por lo que, se asume que, los

óxidos depositados sobre la superficie del electrodo de trabajo, presentan propiedades conductoras, pero, su presencia misma limita el transporte de masa (ángulo de fase 45°), lo anterior puede verse mejor en los valores de la tabla 10 (R3). Para todos los potenciales se puede asumir una capacitancia no ideal que disminuye en función del potencial aplicado, a excepción del potencial de depósito de -400 mV, que es donde vuelve a aumentar su valor, lo mismo ocurre para el exponente del elemento tanto para CPE-1 y CPE-2 [75,76].

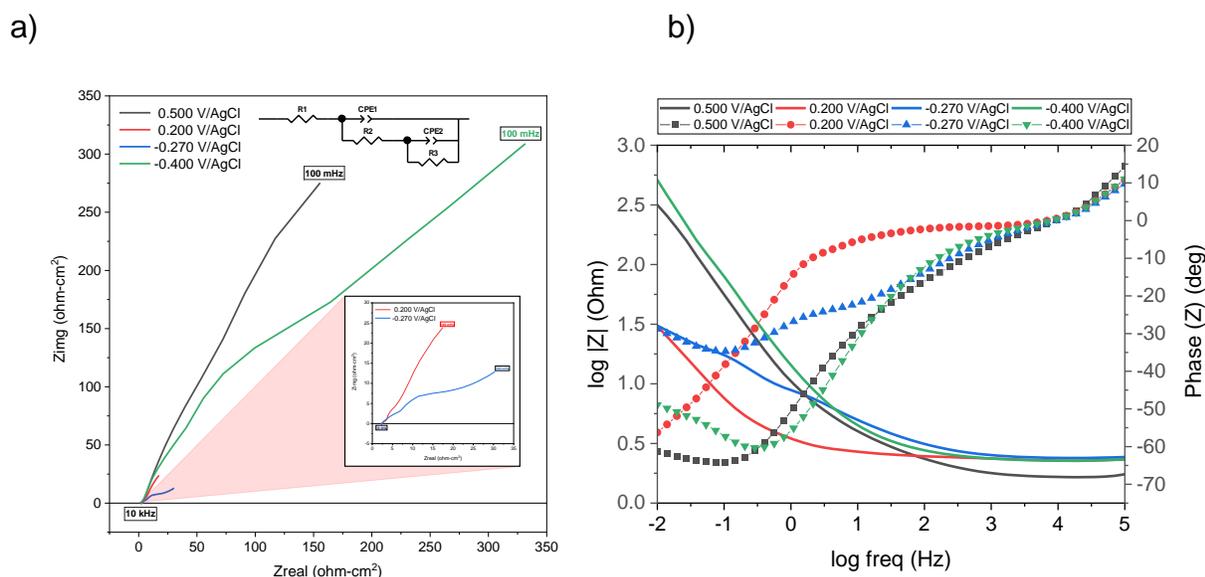


Fig. 13 a) Diagrama de Nyquist y b) Bode del electrodo de grafito inmerso en una solución de CuCl_2 0.05 M y CaCl_2 1 M. líneas continuas indican el $\log |Z|$ y líneas punteadas el ángulo de fase.

Un análisis similar fue realizado para el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en medio acuoso.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

El mismo comportamiento observado en las sales de CuCl_2 se evidencio en este compuesto, es decir valores de impedancia menores en -300 mV/Ag|AgCl y un aumento de los mismos a los -500 mV/Ag|AgCl (Fig. 14 a). Por lo anterior, se propuso el mismo circuito con una resistencia en serie con un elemento de fase constante en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga, el cual estaba a su vez en serie con otro

elemento de fase constante en paralelo con una resistencia. Cabe mencionar que estos dos elementos fueron atribuidos a especies adsorbidas y/o reducidas sobre el sustrato metálico. Es evidente que, cuando se reduce las especies de cobre sobre el electrodo de trabajo, los ángulos de fase son de 45° lo cual está reportado en literatura como un proceso controlado por transferencia de masa (difusión).

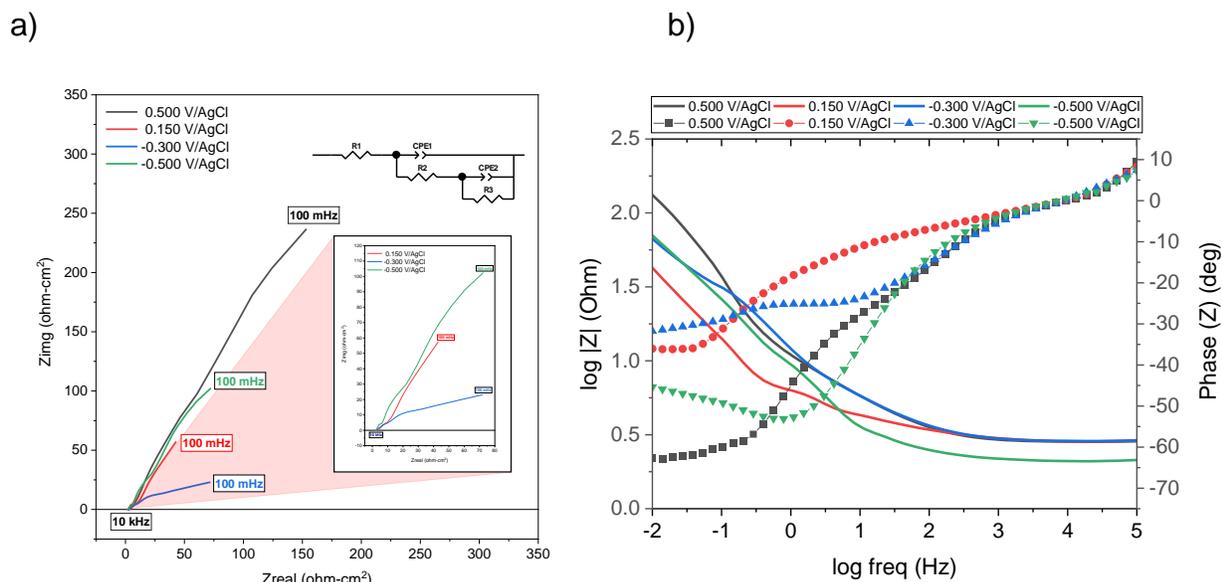


Fig. 14 a) diagrama de Nyquist y b) bode del electrodo de grafito inmerso en una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M y CaCl_2 1 M.

Tabla 10 Valores obtenidos a partir del ajuste de circuitos eléctricos para el electrodo de carbón inmerso en sales de cobre (acuoso).

CuCl_2							
$V/(\text{Ag}/\text{AgCl})$	R_s (ohm-cm^2)	CPE-1		R_{ct} (ohm-cm^2)	CPE-2		R_3 (ohm-cm^2)
		T	P		T	P	
0.5	1.63	0.0089	0.7	2.646	0.018	0.76	900
0.200	2.296	0.070947	0.63	1.5	0.18402	0.76215	300
-0.270	2.339	0.031698	0.53888	13.95	0.076516	0.34753	97.6
-0.400	2.286	0.0070365	0.81586	3.408	0.010083	0.82018	880.9
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$							
$V/(\text{Ag}/\text{AgCl})$	R_s (ohm-cm^2)	CPE-1		R_{ct} (ohm-cm^2)	CPE-2		R_3 (ohm-cm^2)
		T	P		T	P	
0.5	2.77	0.0125	0.64	15	0.009	0.83	8000
0.150	2.785	0.028268	0.5862	3.485	0.06117	0.6892	738.9
-0.300	2.727	0.023	0.51	22	0.035	0.695	180
-0.500	2.09	0.018	0.698	43.04	0.0128	0.85	700

A partir del ajuste del circuito eléctrico de los espectros de impedancia mediante el software Zview, se obtuvieron los parámetros de la tabla 10, donde R_s es la resistencia

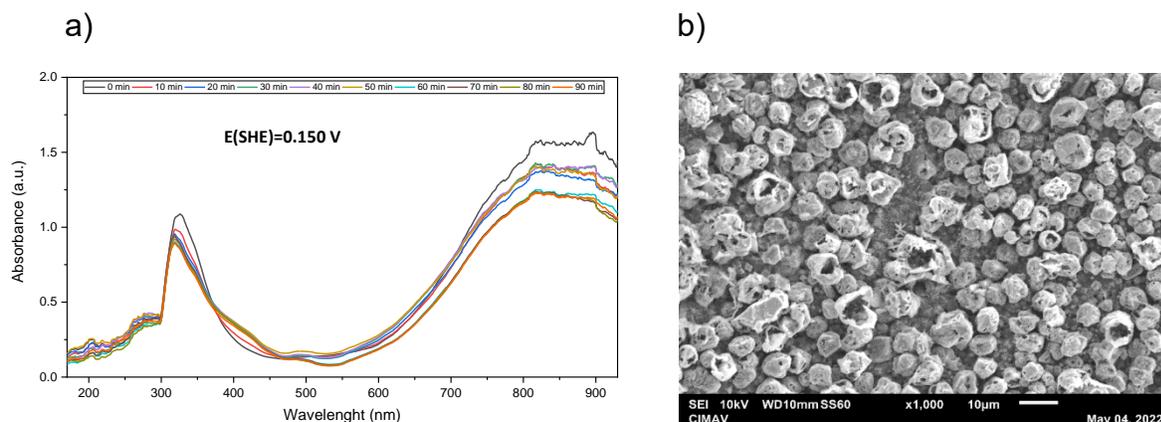
de la solución, CPE-1 se atribuye al fenómeno de la doble capa, R_{ct} es la resistencia al transporte de carga, CPE-2 se asocia con las películas o especies adsorbidas, R_3 es un parámetro que se atribuye a la resistencia de los depósitos, cabe mencionar que este parámetro no está presente en todos los ajustes puesto que, el circuito equivalente empleado no fue el mismo en todos los estudios de impedancia. Para los valores más negativos para ambos sistemas (-400 y -500 mV/Ag|AgCl), cuando el cobre ha sido reducido sobre el electrodo en el medio de cloruros y nitratos respectivamente, el valor de R_{ct} aumenta respecto a la condición inicial. Además, la naturaleza del cobre reducido, afecta los valores de R_3 en un mismo patrón de comportamiento.

Los valores de CPE-1 tanto para $CuCl_2$ como para $Cu(NO_3)_2$ presentan el mismo comportamiento (aumento de "T" a 0.200 V/Ag|AgCl y disminución a -0.270 y -0.400 V/Ag|AgCl atribuidos al comportamiento de la doble capa. Similar comportamiento se observa para los valores de CPE-2 con la diferencia que la variación de los parámetros "T" y "P" están asociados a la naturaleza de los productos de reacción depositados sobre el electrodo como consecuencia de los potenciales estudiados.

Para tener un estudio más completo de lo que ocurre durante las reducciones de cobre, se procedió a realizar mediciones de UV-Vis y MEB.

Ensayos espectrofotométricos y MEB.

CuCl₂



c)

Formula química	% masa	% Atómico	% sigma
C	7.51	19.73	0.01
O	20.37	40.20	0.02
Cl	7.81	6.96	0.03
a	3.96	3.12	0.04
Cu	60.35	29.99	0.07
Total	100	100	

Fig. 15 Caracterización fisicoquímica de la formación de los pares redox de cobre a partir de una solución de CuCl₂ 0,05 M en presencia de CaCl₂ 1 M. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a E = 0.150 V vs. Ag|AgCl, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a E= -0.400 V vs. Ag|AgCl, c) Estudio de composición de rayos X de energía dispersiva (EDS) del electrodepósito de Cu.

Como se ha mencionado anteriormente, existen ciertas transiciones de cargas que son características de compuestos de coordinación, las transiciones de transferencia de carga de ligando a metal (LMCT) y de metal a ligando (MLCT). La transición ligando a metal se denomina así porque los orbitales σ/π -ligando se localizan principalmente en los ligandos, mientras que los orbitales metal-d-en un campo de ligando se localizan principalmente en el metal. Así mismo, la transición de metal a ligando implica la transición de un electrón de orbitales d metálicos en un campo de ligando a orbitales π^* -

ligando. Si la diferencia de energía entre el ligando π^* y los orbitales metálicos es lo suficientemente pequeña, entonces la absorción ocurre en el rango visible.

La Fig. 15a muestra los espectros UV-vis *in situ* obtenidos durante la electrólisis masiva a $E = 0,150$ V frente a Ag|AgCl. Se ha informado ampliamente que en la región UV (800-900 nm) la respuesta de absorbancia está asociada con una interacción de transferencia de carga Ligando-Metal (LMCT) que indica el grado de complejación de las especies de Cu^{2+} , mientras que en la banda de 275-350 nm se lleva a cabo una transición d-d en el centro-metal (MC) del complejo, siendo la absorbancia de estas respuestas dependiente de la concentración de Cu^{2+} . En el tiempo de electrólisis $t=0$, los espectros UV-vis muestran la interacción LMCT y MC de manera clara, y el valor de la absorbancia disminuye durante el tiempo de electrólisis indicando un consumo de Cu^{2+} . De esta forma, se presenta un aumento de absorbancia a aproximadamente 500 nm, evidenciando la formación y reversibilidad de especies de Cu^+ .

Por otro lado, la Fig. 15b muestra partículas de cobre electrodepositadas a -0.400 V por 90 min a partir de una solución con una concentración inicial de Cu^{2+} 20 mM. Es posible observar estructuras romboidales formadas a partir de la nucleación de cobre que indican homogeneidad en el depósito obtenido, lo cual está de acuerdo con extensos informes previos de depósitos de Cu en medios de cloruro [77]. Los datos de EDS se muestran en la Fig. 15c, donde es posible dilucidar la presencia de cobre en estado sólido en un mayor porcentaje de masa. Los potenciales de media onda calculados (Tabla 11) evidenciaron el bajo potencial de celda esperado en estos sistemas acuosos en comparación con otros sistemas [19], sin embargo, podrían ser dignos de más investigación para mejorar la ingeniería y apilar este tipo de RFB simple.

Cu(NO₃)₂

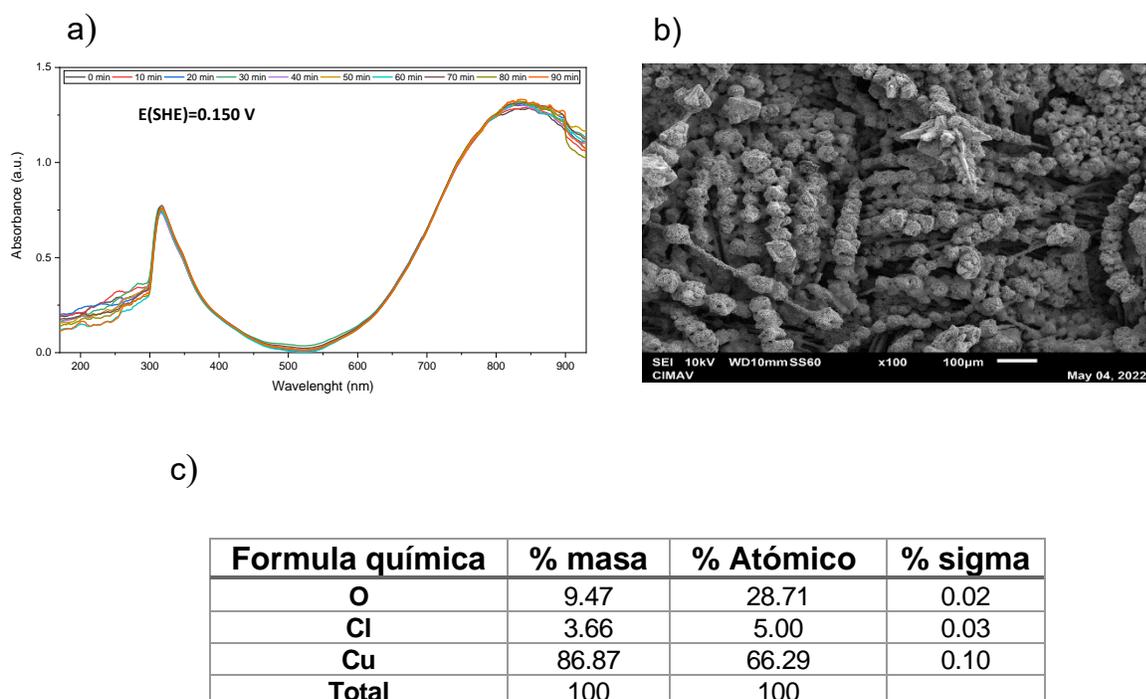


Fig. 16 Caracterización fisicoquímica de la formación de los pares redox de cobre a partir de una solución de Cu(NO₃)₂ 0,05 M en presencia de CaCl₂ 1 M. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a E = 0.150 V vs. Ag|AgCl, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a E = -0.400 V vs. Ag|AgCl, c) Estudio de composición de rayos X de energía dispersiva (EDS) del electrodepósito de Cu.

Los espectros UV-vis obtenidos para electrolitos de nitrato (Fig. 16a) tienen respuestas en las mismas bandas de longitud de onda que en medios de cloruro, durante su electrólisis masiva a E = 0.150 V vs. Ag|AgCl. Sin embargo, la intensidad de absorbancia en las zonas MC y LMCT disminuye ligeramente, y la respuesta en la banda de 500 nm es menor que en el electrolito de cloruro, lo que indica que la estabilidad de Cu⁺ no mejora en el sistema nitrato-acuoso. No obstante, las partículas de cobre electrodepositadas a -0.400 V por 90 min presentan un cambio de morfología con alto contenido en metal en comparación con los depósitos de cloruro (Fig. 16b y c), mostrando un crecimiento dendrítico y adoptando forma de estalactita en algunos extremos indicando que los depósitos en nitrato a altas velocidades de descarga podrían provocar el desprendimiento del depósito de cobre de los electrodos carbonosos.

Tabla 11 Diferencia de potenciales de media onda de los pares redox de cobre.

<i>Medio</i>	<i>Compuesto</i>	<i>E_{1/2} Cu⁺/Cu⁰ vs. Ag/AgCl</i>	<i>E_{1/2} Cu²⁺/Cu⁺ vs. Ag/AgCl</i>	<i>ΔE</i>
Acuoso	CuCl₂	-0.180 V	0.315 V	0.495 V
	Cu(NO₃)₂	-0.155 V	0.296 V	0.451 V

La exploración de VC y el cálculo de potenciales de media onda evidencian que es necesario aumentar la ventana electroactiva de las especies de cobre en solución por efecto de reacciones de reducción de agua o por la naturaleza química de todos los elementos del Sistema, que definen un voltaje. diferencia que no es ventajosa para la celda. Por ello, se determinaron las respuestas electroquímicas de las sales de cobre en medio aprótico (MeCN) y su caracterización con técnicas espectrofotométricas y microscópicas. Estos estudios permitieron definir los potenciales de estabilización de cada medio para tener una estimación de los potenciales de las celdas de las baterías y buscar una mejora de dicho potencial, para compensar el alto costo de los solventes orgánicos, mediante un aumento de la densidad energética, requiriendo menos electrolito. volumen en relación con las baterías acuosas, como se ha informado en [17].

Medio aprótico

Voltamperometría Cíclica

Los electrodos de referencia acuosos, como los electrodos de calomel saturado (ECS) y plata/cloruro de plata ($\text{Ag}|\text{AgCl}$), se utilizan a menudo en sistemas no acuosos sumergiendo sus puntas en soluciones no acuosas del puente salino. La punta no debe sumergirse directamente en la solución en estudio porque la solución se puede contaminar con agua del electrolito (generalmente KCl). Cuando se utilizan electrodos de referencia acuosos, se debe tener en cuenta el potencial de unión líquida (*LJP*, por sus siglas en inglés) entre soluciones de distinta naturaleza, lo cual resulta reproducible dentro de los 10 mV, sin embargo, el *LJP* a veces excede los 200 mV y es fácilmente influenciado por los electrolitos y los solventes en la unión. Debido a que no existe un electrodo de referencia verdaderamente confiable para su uso en soluciones no acuosas, la Comisión de electroquímica de la IUPAC propuso un método para informar de los potenciales de los electrodos (Fig. 17) [78,79].

Para este estudio en particular, se selecciona el par ferroceno/ferricinio (Fc^+/Fc) como sistema redox y los potenciales de electrodo en MeCN se informan como valores referidos al potencial estándar (aparente) del sistema. Por lo anterior se realiza una medición voltamétrica usando un alambre de plata pura (Ag^+/Ag). Después de la medición en la solución de interés se agrega Fc a la solución y se mide el potencial de media onda del sistema de referencia mediante voltamperometría. Aquí, el potencial de media onda para el sistema de referencia es casi igual a su potencial formal, por lo tanto, el potencial del sistema de prueba se convierte en el valor frente al potencial formal del sistema de referencia. En la Fig. 17, La curva 1 se obtuvo antes de la adición de Fc y la curva 2 después de la adición de Fc. Es importante que el potencial de media onda del sistema de estudio no se vea afectado por la adición del sistema de referencia.

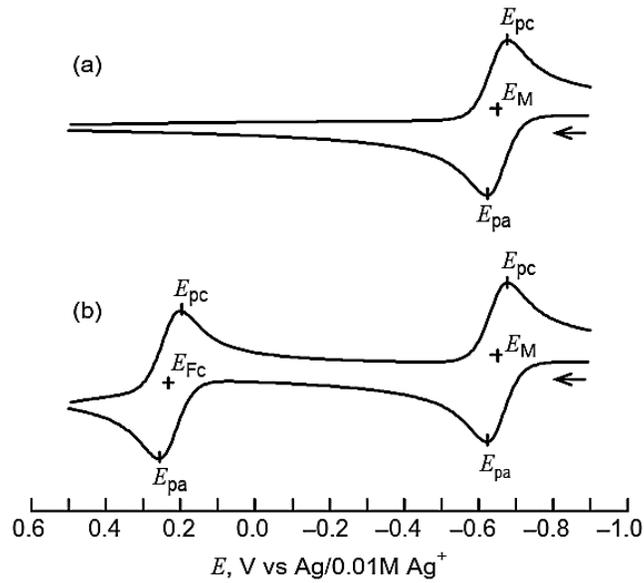
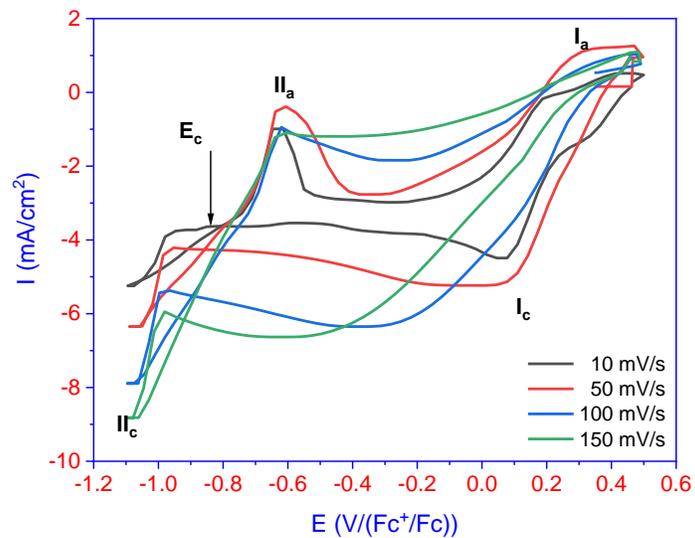


Fig. 17 Utilización del método recomendado por la IUPAC para la medición de potenciales de electrodos mediante voltamperometría cíclica [79]. (a) sistema en estudio (M), (b) después de la adición del sistema de referencia (Fc).

Si EM y EFc son los potenciales de media onda contra el electrodo de referencia Ag⁺/Ag; el potencial de media onda de M referido al Fc se obtiene por EM - EFc

CuCl₂

a)



b)

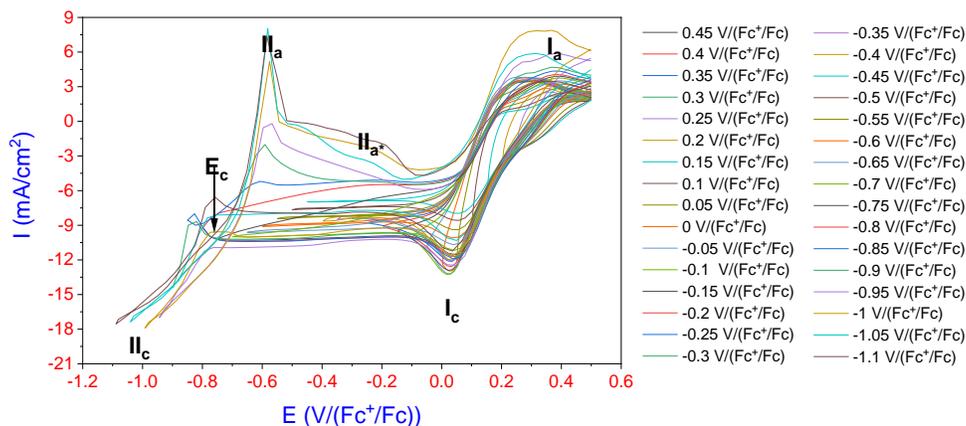


Fig. 18 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de CuCl_2 0,05 M en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) estudio de inversión de potenciales en sentido catódico a 10 mV/s.

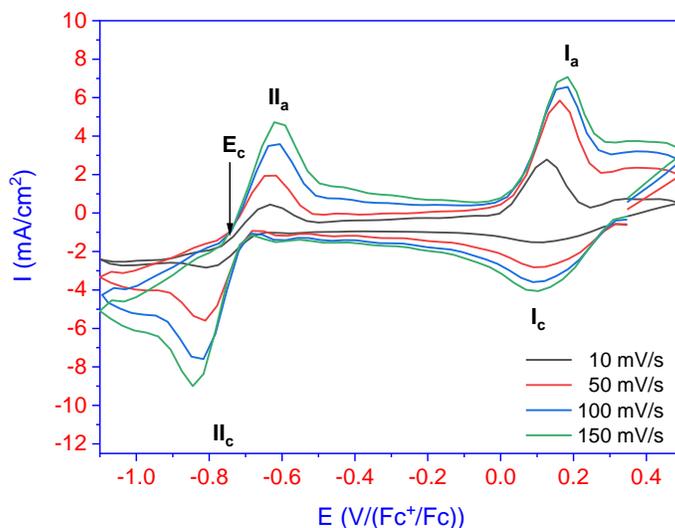
La Fig. 18a muestra los voltamogramas de una solución de CuCl_2 (sal previamente secada) 20 mM en MeCN y TBAPF_6 0.1 M, donde se evidencian los picos del par redox de cobre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y Cu^+/Cu^0 . Las formas de voltamogramas cíclicos muestran un comportamiento cuasi-reversible del sistema. El potencial de cruce cercano a $-0.8\text{V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ indica el efecto de la cristalización o nucleación del cobre. A través de los desplazamientos de potencial (Fig. 18), es posible observar la dependencia de los procesos Ia/Ic y IIa/IIc respectivamente, sin embargo, es importante mencionar que, a medida que se alcanza el pico de reducción del par Cu^+ a Cu^0 (IIc), aparece una señal IIa^* a $-0,3\text{ V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ en la dirección anódica que depende del proceso IIc , y podría corresponder a un fuerte pico de desorción, que puede indicar la recristalización del cobre recién oxidado en la superficie debido al efecto de la desproporción del cobre, provocando una débil complejación de los iones Cl^- con el centro metálico en el compuesto de coordinación $2[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$. La agudez de los picos de oxidación de la especie Cu^0 parecen bastante pronunciados, sin embargo, llama la atención el comportamiento puesto que se utilizó una velocidad de barrido baja (10 mV/s) con suficientes puntos de muestreo y un paso de voltaje de 1.

Se ha identificado un hombro similar en electrolitos acuosos en medios de ClO_4^- [80], y se han atribuido a un proceso de desproporción similar. Sin embargo, como

perspectiva, se deben realizar pruebas adicionales como EIS en un electrodo carbonoso previamente cubierto con un depósito de cobre para evidenciar las correctas implicaciones de dichos procesos.

CuNO₃

a)



b)

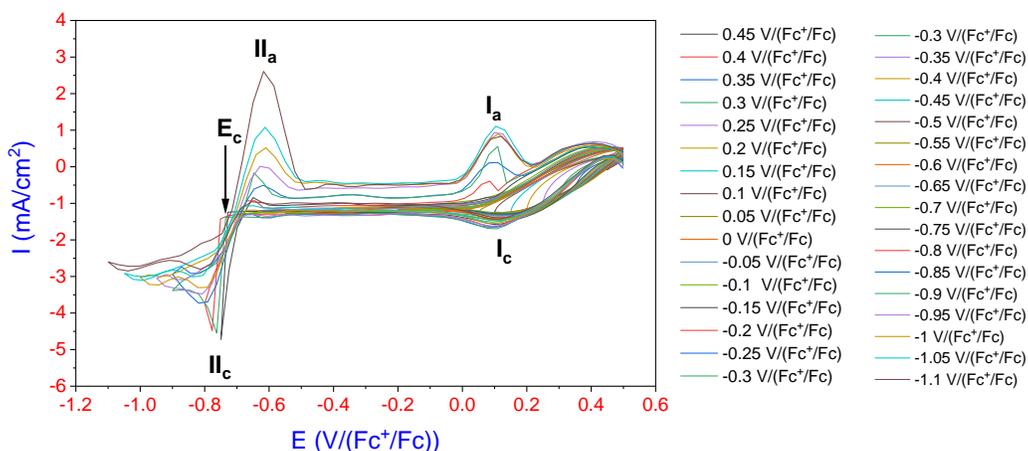


Fig. 19 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de Cu(NO₃)₂ 0,05 M en presencia de TBAPF₆ 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) estudio de inversión de potenciales en sentido catódico a 10 mV/s.

La Fig. 19a muestra la voltamperometría cíclica para una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 20 mM en MeCN y TBAPF_6 0,1 M. También se observan los picos característicos de los procesos de reducción de cobre. De acuerdo con los valores de los potenciales de pico y las corrientes, el sistema presenta características cuasi-reversibles. Aquí nuevamente los procesos Ia/Ic y IIa/IIc están asociados con la formación electroquímica de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y Cu^+/Cu^0 respectivamente. Es importante mencionar que el uso de MeCN con ligantes Cl^- y NO_3^- aumentan la separación entre los procesos Ic/IIc y Ia/IIa respecto al medio acuoso (tabla 9), revelando también un aumento en los potenciales de media onda (y por supuesto en el potencial de celda esperado). Sin embargo, la forma de los picos correspondientes al proceso Cu^+/Cu^0 sugiere que podría tener un comportamiento cuasi-reversible (incluso los autores no encontraron una influencia de la velocidad de barrido en los valores de potencial pico en pruebas adicionales). En los diagramas de impedancia electroquímica y espectroscopia de absorbancia mostrados más adelante para este medio (Fig. 32) se evaluó la reversibilidad de la reacción mencionada.

Espectro de Infrarrojo: Complejos de 1-10 fenantrolina y bipyridilo.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se emplea para analizar la estructura de las moléculas individuales y la composición de las mezclas moleculares mediante energía infrarroja media. La luz infrarroja se absorbe sobre las moléculas a frecuencias específicas relacionadas con las energías de enlace vibratorio interatómico. Los diversos enlaces de una molécula vibran con energías diferentes y, por lo tanto, absorben longitudes de onda distintas de la radiación por infrarrojos (IR). La frecuencia e intensidad de cada una de estas bandas de absorción afectan al espectro total, lo que genera una respuesta característica de la molécula haciendo posible el detectar diversos tipos de compuestos.

El espectro FTIR del ligando 1-10 fenantrolina que se muestra en la Fig. 20 y 21 contiene cuatro picos característicos: los picos de vibración de estiramiento de los dobles enlaces C=N y C=C aparecen a 1638 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} para fenantrolina, el pico de la vibración del esqueleto del ligando aparece a 1560 cm^{-1} , y el pico de vibración de flexión fuera del plano del enlace C-H aparece a 735 cm^{-1} [81].

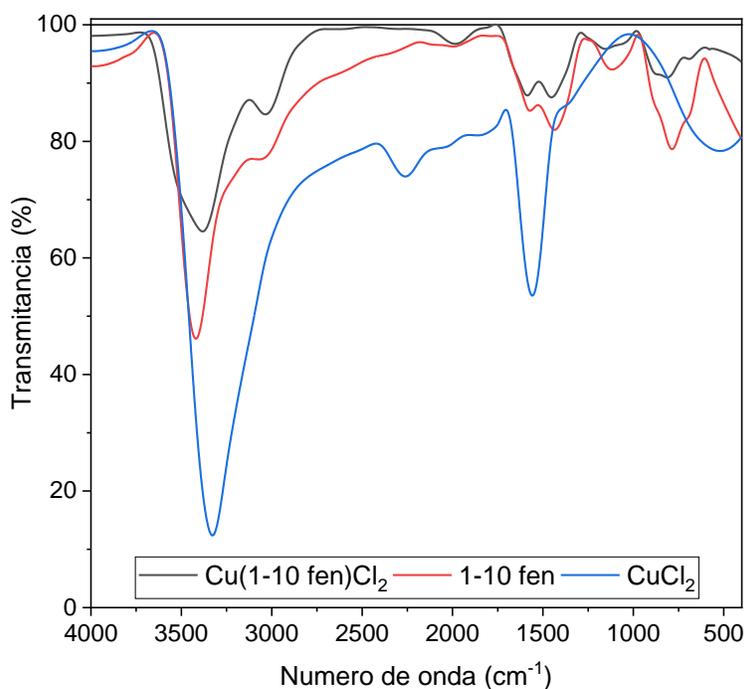


Fig. 20 Espectro FT-IR en el intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ del ligante 1-10 fenantrolina, $\text{Cu}(1,10\text{-fen})\text{Cl}_2$ y CuCl_2 disueltos en MeCN y electrolito soporte (TBAPF_6) 0.1 M.

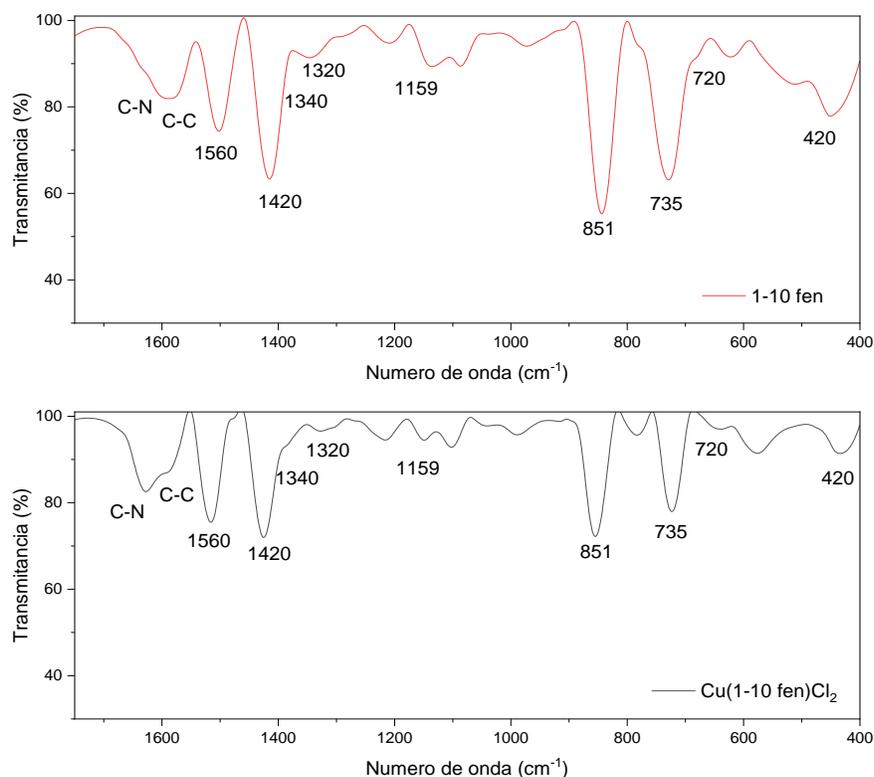


Fig. 21 Espectro FT-IR en el intervalo 400-1750 cm^{-1} del ligante 1-10 fenantrolina y $\text{Cu}(1-10 \text{ fen})_2\text{Cl}$ disuelto en MeCN y electrolito soporte (TBAPF_6) 0.1 M.

En comparación con el espectro del ligando fen, los picos de vibración de estiramiento de $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$ del anillo fenilo en el ligando fen se han desplazado algunas unidades debido a la coordinación del centro metálico (Fig. 21). El pico de vibración del esqueleto del ligando cambia de 1560 a 1580 cm^{-1} , y el pico de vibración de flexión fuera del plano del enlace $\text{C}-\text{H}$ también cambia de 735 cm^{-1} en el ligando a 719 cm^{-1} en el complejo. El desplazamiento de las bandas de adsorción, así como la adopción del compuesto de CuCl_2 a un espectro similar al del ligante sugiere que los átomos de nitrógeno del ligando heterocíclico de fenantrolina se coordinan con el ión Cu^{2+} presente en el compuesto base. Mientras tanto, la banda de absorción a 420 cm^{-1} en el complejo se asigna a la vibración de estiramiento del enlace $\text{Cu}-\text{N}$ y, por lo tanto, demuestra además que los átomos de nitrógeno en el ligando participan en la coordinación [82].

Dos bandas son observadas a menor frecuencia en 851 cm^{-1} y 720 cm^{-1} , como resultado de la absorción fuera del plano del enlace $\text{C}-\text{H}$ de la fenantrolina.

Se registró una banda de absorción amplia alrededor de 1420 cm^{-1} , atribuible al cloruro iónico. Las frecuencias vibratorias (N=O) y (NO₂) a 1340 cm^{-1} y 1320 cm^{-1} , sugieren un modo de coordinación monodentado con el centro metálico [83,84].

Con base en la literatura, se proponen geometrías trigonales bipiramidales distorsionadas o piramidales cuadradas distorsionadas alrededor de Cu (II) [85,86], así como la presencia de un cloro coordinado con el centro del metal [87] del complejo Cu(1,10-fen)Cl₂.

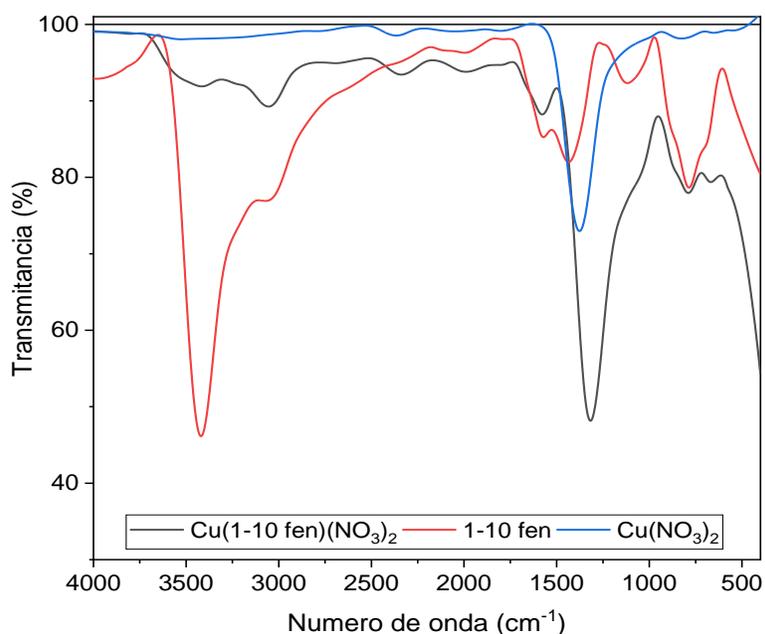


Fig. 22 Espectro FT-IR en el intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ del ligante 1-10 fenantrolina, Cu(1,10-fen)₂(NO₃) y Cu(NO₃)₂ disuelto en MeCN y electrolito soporte (TBAPF₆) 0.1 M.

En la Fig. 22, la señal de las moléculas de OH en la fenantrolina se aprecian alrededor de los 3400 cm^{-1} , sin embargo, al momento de hacer la síntesis se elimina el agua, es por ello que en el complejo de cobre no se observa este pico. A 3100 cm^{-1} aparecen dos señales correspondientes a los estiramientos del C-H de los grupos metilos (-CH₃) y metilenos (-CH₂). La señal del nitrato de cobre aparece cercano a los 1400 cm^{-1} , misma que se ve incrementada con el complejo de fenantrolina.

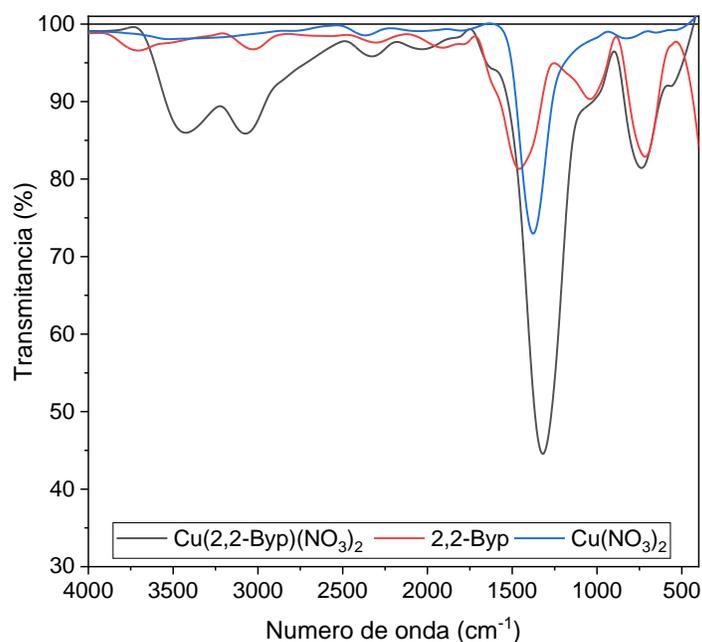


Fig. 23 Espectro FT-IR en el intervalo 400-4000 cm^{-1} del ligante 2,2-bip, $\text{Cu}(2,2\text{-bip})_2(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ disuelto en MeCN y electrolito soporte (TBAPF_6) 0.1 M.

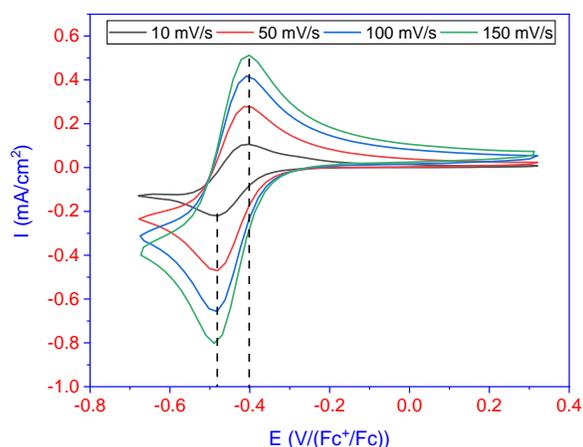
Con el empleo de 2,2-bipi (Fig. 23), parece observarse una ligera hidratación del complejo con sales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, observándose dos señales a 3100 y 3400 cm^{-1} aproximadamente.

Las señales del ligante a bajos número de onda están relacionados con los enlaces C-H, C-N, C-O y C-C, así como las señales N-O similar a lo analizado en la Fig. 21 con la 1,10-fen como ligante.

Cu(1,10-fen)Cl₂

La Fig. 24a muestra la buena reversibilidad del par redox Cu(II)/Cu(I) en un medio aprótico. Incluso se procedió a revisar la reversibilidad del proceso durante varios ciclos de redox con el fin de garantizar la estabilidad de la misma y se obtuvo un comportamiento que se puede considerar reversible, de acuerdo con lo mostrado en la Fig. 24b.

a)



b)

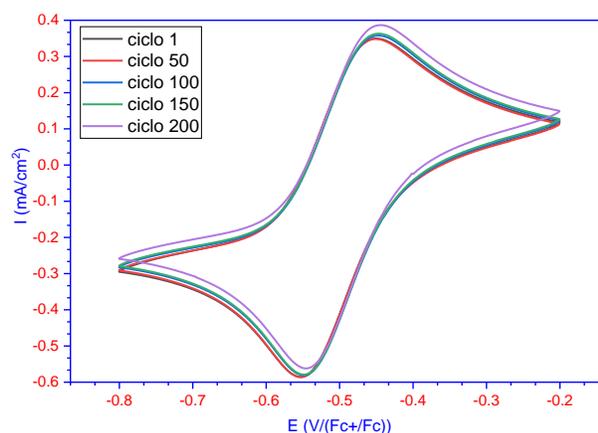


Fig. 24 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de Cu(1,10-fen)Cl₂ 20 mM en presencia de TBAPF₆ 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s y b) diferentes ciclos con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

A potenciales más electronegativos (Fig. 25), las voltamperometrías muestran la presencia de un pico anódico y catódico a -1.08 V y -1.25 V respectivamente, esta respuesta debería indicar la reducción del cobre de (I) a (0), sin embargo, no se aprecian los cruces característicos de la nucleación del cobre, por lo que el proceso puede verse afectado por la cinética de otra especie, además, se hace muy evidente la disminución de la corriente de pico catódico a estos potenciales. Es importante mencionar que para el caso de las voltamperometrías en medio acuoso, el ruido o la falta de definición en las curvas fue atribuido a la baja concentración de TBAPF₆.

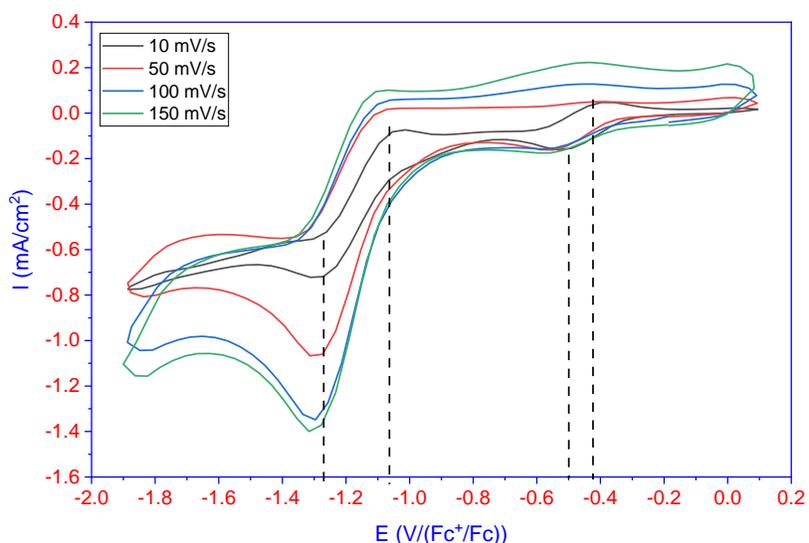
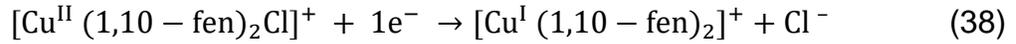


Fig. 25 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})\text{Cl}_2$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s.

Para discriminar cualquier otra respuesta asociada al sistema de reducción se realizó un ensayo sin sales de cobre, solo con la presencia de la molécula complejante (1,10-fen) en el mismo medio (Fig. 26), el resultado muestra que la 1,10-fen (ligante) se está reduciendo sobre el electrodo de trabajo preferentemente sobre la reducción de cobre (I). Esto explica por qué el cobre no puede depositarse ya que está acoplado al ligante a través de su centro metálico, siendo este último más susceptible de aceptar electrones y mantener la estabilidad del compuesto en la esfera de coordinación.

En este punto era razonable suponer para las señales I_c y I_{lc} los procesos de reducción $\text{Cu}(\text{II}) + 1e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ y $\text{Cu}(\text{I}) + 1e^- \rightarrow \text{Cu}(0)$, sin embargo, para una o dos transferencias de electrones continuas, la corriente de pico (i_p) y la diferencia entre el potencial de pico y el potencial de medio pico [$E_p - E_p/2$] deben tener valores similares. Considerando que ambos hechos no se observan en los voltamogramas del complejo $[\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{Cl})]$, y la ausencia de una señal de sobrecruce, la reducción electroquímica $\text{Cu}(\text{I}) + 1e^- \rightarrow \text{Cu}(0)$ debe ser cuestionada. Por lo tanto, de acuerdo con la literatura, es posible proponer el siguiente mecanismo, donde se presentan los equilibrios entre las especies adsorbidas y solubles [88,89].



Reacción controlada por difusión.

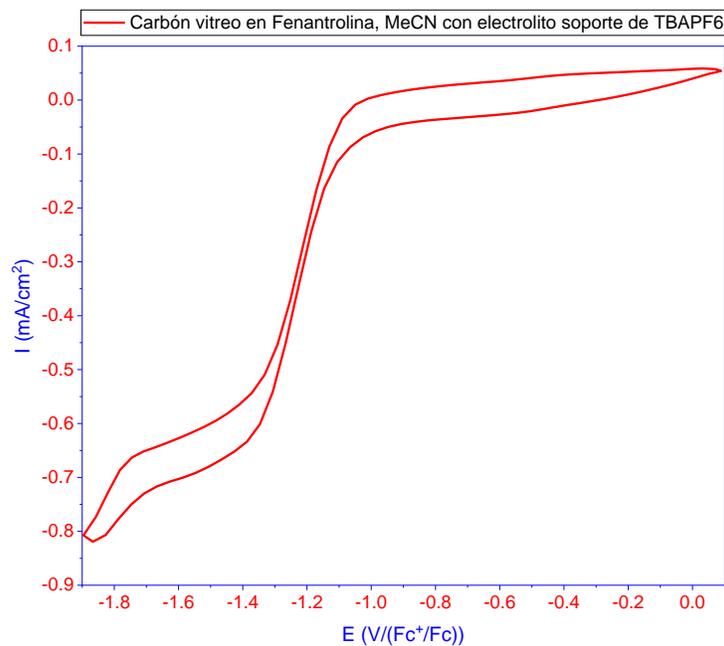
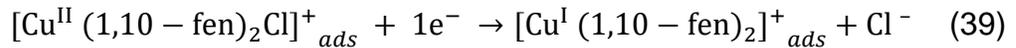


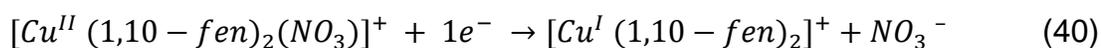
Fig. 26 Voltametría cíclica para 1,10-fen 0,005 M en presencia de TBAPF₆ 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito a 10 mV/s.

Cu(1,10-fen)₂NO₃

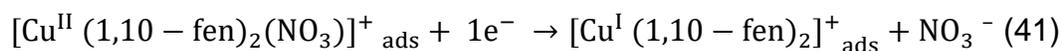
En la Fig. 27a se muestra la medición de VC en carbón vítreo de una solución de Cu(1,10-fen)₂(NO₃) en MeCN en la dirección catódica. Se observa una dependencia entre el proceso de oxidación I_a y el proceso de reducción. I_c . Para conocer la reversibilidad del sistema en función de varios ciclos de muestreo, se procedió a realizar un estudio de 200 ciclos a una velocidad de barrido de 10 mV/s (Fig. 27b). se puede notar que, en función de los ciclos repetidos, la corriente de pico anódica y catódica respectivamente decrecen, y el potencial de pico se incrementa ligeramente a

potenciales menos electronegativos consecuencia de una recuperación de especie de Cu^+ menor a la inicial.

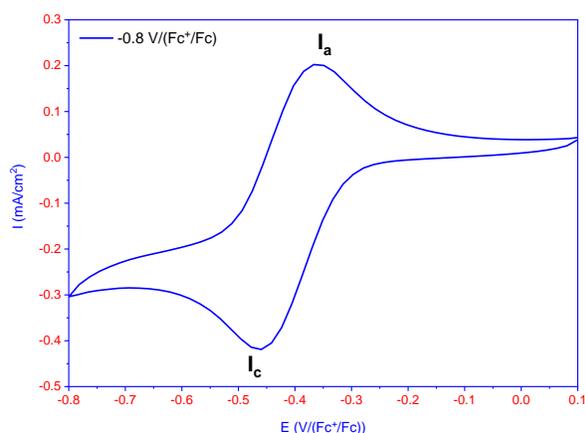
Una inspección más cercana de la serie de voltamogramas revela cambios en la forma de la señal anódica y en sus valores potenciales cuando el potencial de reducción es más electronegativo (Fig. 28). Como se indicó anteriormente, para dos transferencias consecutivas de un electrón, la corriente de pico (i_p) y la diferencia entre el potencial de pico y el potencial de medio pico deben presentar valores similares, condición que no se cumple, por lo que se puede proponer el mismo mecanismo de la ecuación 38 y 39 pero para el ion nitrato (ecuaciones 40 y 41), donde los equilibrios entre las especies adsorbidas y solubles ocurren, favoreciendo la reducción de los ligantes en el centro metálico.



Reacción controlada por difusión



a)



b)

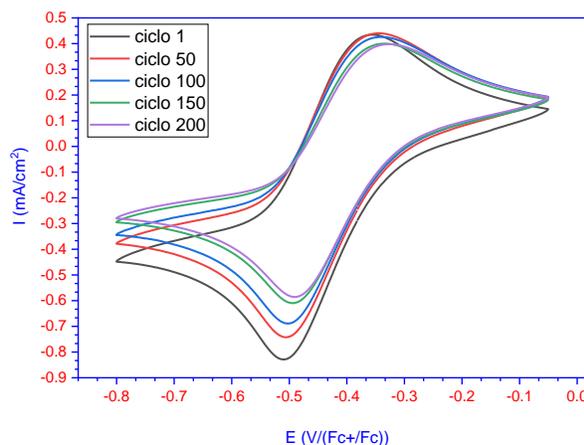


Fig. 27 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre II/I a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10 mV/s y b) diferentes ciclos con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

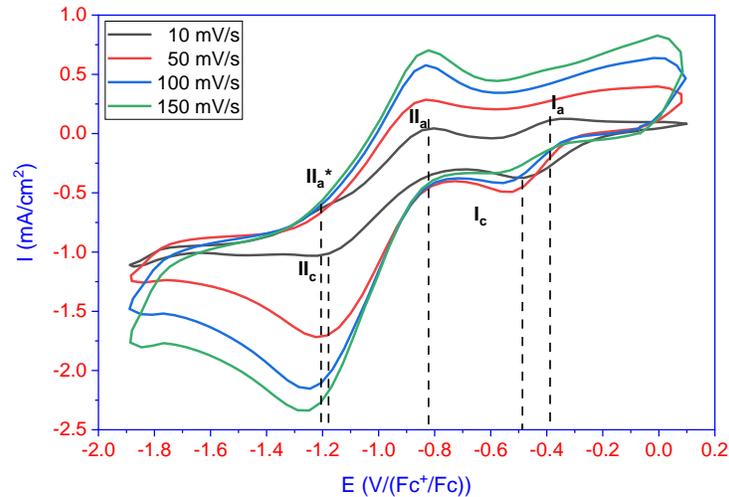


Fig. 28 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)_2$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s.

$\text{Cu}(2,2\text{-bipi})_2(\text{NO}_3)_2$

La Fig. 29 muestra los voltamperogramas del electrodo de trabajo en presencia del complejo $\text{Cu}(2,2\text{-bipi})_2(\text{NO}_3)_2$, es posible observar un comportamiento reversible en el par redox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ (- 0,35 V/-0,48 V) similar al observado con 1,10-fen, aunque con valores de corriente pico ligeramente diferentes, favoreciendo el transporte de carga de especies complejadas. Cuando se realiza voltamperometría a potenciales más electronegativos (Fig. 30), se pierde la simetría del proceso y comienzan a producirse otros picos de oxidación y reducción a potenciales entre los -0,9 V y -1,3 V en la dirección catódica. Estos picos podrían atribuirse a la reducción mono-electrónica del cobre $\text{II} \rightarrow \text{I} \rightarrow 0$ y la adsorción del ligando en el electrodo a través de una reducción parcial, sin embargo, no se observa el comportamiento típico de una redisolución de cobre en el barrido anódico por lo que puede deberse a reacciones competitivas relacionadas con el ligante y no al centro metálico con excepción de 10 mV/s donde incluso se logra apreciar dos sobrecruces de potencial entre -1 y -1.2 V el cual puede estar atribuido a fenómenos de deposición de cobre sobre el electrodo por efectos de velocidades de barrido más bajas, dándole tiempo al sistema de poder llevar a cabo las reacciones de reducción del ion metálico en presencia del bipyridilo, lo cual podría demostrar una fuerza iónica del ligante baja respecto al estudiado con fenantrolina.

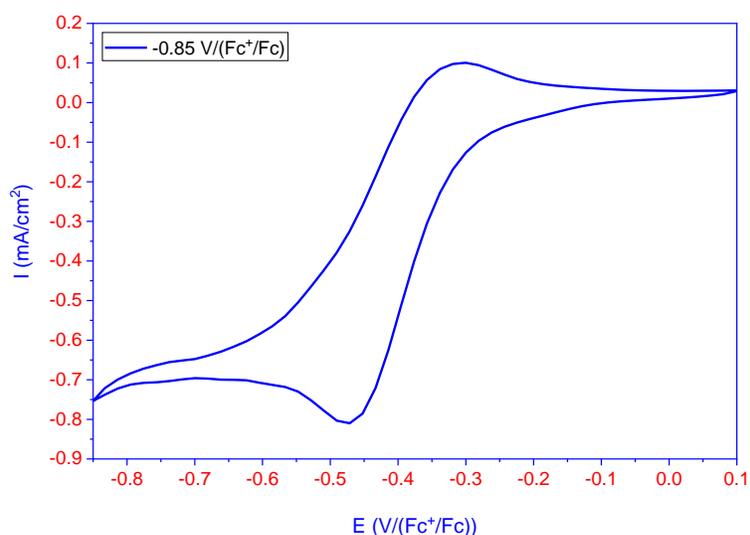


Fig. 29 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre II/I a partir de una solución de $\text{Cu}(2,2\text{-bipi})_2(\text{NO}_3)_2$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito a una velocidad de barrido de 10 mV/s

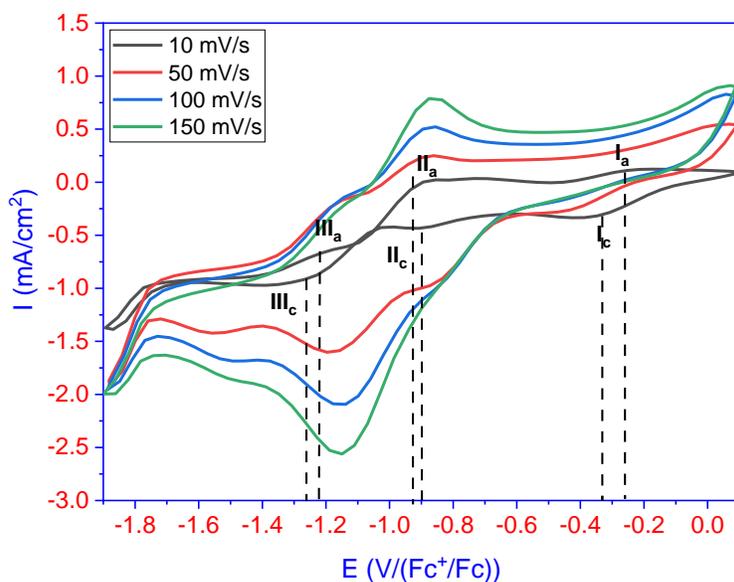


Fig. 30 Voltametría cíclica para identificar la formación de pares redox de cobre a partir de una solución de $\text{Cu}(2,2\text{-bipi})\text{Cl}_2$ 20 mM en presencia de TBAPF_6 0.1 M, empleando un electrodo de trabajo de grafito. a) velocidades de barrido de 10, 50, 100 y 150 mV/s.

En la tabla 12, se muestran los valores de potencial de media celda de los picos de oxidación y reducción de los pares redox del cobre, como se puede apreciar, el par redox de cobre II/Cobre I se puede observar fácilmente en las voltamperometrías cíclicas, sin embargo, la reducción de cobre I a cobre metálico no es posible como ya se mencionó anteriormente por efecto de la complejación del cobre con los ligantes de fenantrolina principalmente y el bipyridilo.

Tabla 12 Diferencia de potenciales de media onda de los pares redox de cobre.

<i>Medio</i>	<i>Compuesto</i>	<i>E_{1/2} Cu⁺/Cu⁰ vs. Ag/AgCl</i>	<i>E_{1/2} Cu²⁺/Cu⁺ vs. Ag/AgCl</i>	<i>ΔE</i>
<i>Aprótico</i>	<i>CuCl₂</i>	<i>-0.800 V</i>	<i>0.300 V</i>	<i>1,100 V</i>
	<i>Cu(NO₃)₂</i>	<i>-0.700 V</i>	<i>0.150 V</i>	<i>- 0.850V</i>
	<i>Cu(1,10-fen)Cl₂</i>	<i>N/D</i>	<i>-0.45 V</i>	<i>V</i>
	<i>Cu(1,10-fen)₂(NO₃)</i>	<i>N/D</i>	<i>-0.45 V</i>	<i>V</i>
	<i>Cu(2,2-bipi)₂(NO₃)</i>	<i>N/D</i>	<i>-0.35 V</i>	<i>V</i>

Espectroscopia de impedancia electroquímica

CuCl₂

Los semicírculos de Nyquist para CuCl_2 en medio aprótico (Fig. 31a) exhibieron a 0.5 y -0.8V vs. (Fc^+/Fc) las mismas características, es decir, un lazo capacitivo a altas frecuencias y una contribución tipo Warburg con ángulo de fase cerca de 45° a bajas frecuencias. Las mismas características se observan a 0,1 y -1,2 V/(Fc^+/Fc), pero con un ángulo de fase superior a 45° . El bucle capacitivo a altas frecuencias se puede relacionar con la resistencia de transferencia de carga en paralelo a la doble capa, mientras que la contribución de Warburg a bajas frecuencias se relaciona con los fenómenos de transporte de masa (difusión) de iones de cobre a la superficie del electrodo. Por lo tanto, la interfaz electroquímica se puede describir mediante un circuito tipo Randles, es decir, una resistencia en serie con un elemento de fase constante (simula un capacitor no ideal) en paralelo con la resistencia de transferencia de carga y el comportamiento difusivo similar al elemento de Warburg. [75]. A -0.4 V el semicírculo capacitivo a altas frecuencias no es evidente como en otros potenciales, sin embargo, este efecto podría atribuirse a procesos acoplados, mostrando un comportamiento de Warburg a bajas frecuencias.

Los diagramas de Bode para estas condiciones (Fig. 31b) indican que a 0,5 V se observa una campana característica de un circuito RC en serie con una resistencia, y el ángulo de fase de -35 grados no indica ningún fenómeno de transferencia de masa que limite el sistema. Sin embargo, a bajas frecuencias se observa un aumento en los ángulos de fase, lo que sugiere el predominio del proceso de transporte de masa sobre la impedancia total en este rango de frecuencia. La reducción de potencial a 0,1 V vs. (Fc^+/Fc) muestra una disminución del ángulo de fase a altas frecuencias y desplazamiento de la campana, lo que está asociado con el favorecimiento de las reacciones de reducción [75], observándose un ángulo de fase de -45° a bajas frecuencias.

A -0.4 V, se evidencia la presencia de dos constantes de tiempo, la primera atribuida a la capacitancia de la doble capa en serie con la resistencia de la solución (log 5 Hz a log 2 Hz) y la segunda al proceso de transferencia de masa de las especies Cu^{2+} del seno de la solución a la interfaz metálica (log 2 Hz a Log -1 Hz) de acuerdo con el ángulo de fase del espectro en bajas frecuencias. la forma del semicírculo en Nyquist

para este potencial no presenta un comportamiento interesante a primera vista, sin embargo, en bode, los ángulos de fase se mantienen durante casi toda la lectura en valores alrededor de -0.40 V, lo que puede estar asociado a procesos simultáneos o enmascarados, con constantes de tiempo muy similares que impiden ver los fenómenos individualmente. Cercano al $\log 1.5$ Hz, el diagrama de fase muestra una discreta deformidad o punto de inflexión del espectro que podría estar asociado principalmente a una constante de tiempo entre R_{ct} -CPE, muy cercana a la constante de tiempo del capacitor en serie con la resistencia, de modo que los fenómenos no se superponen.

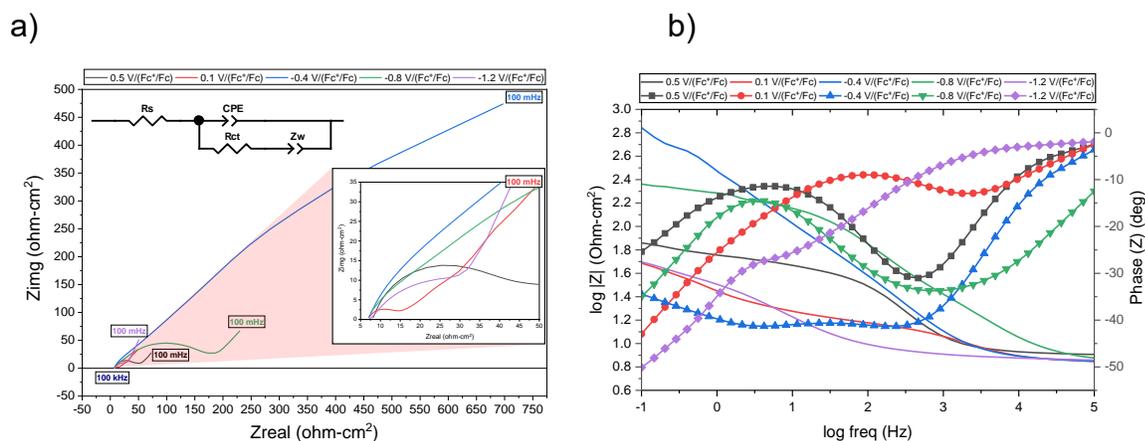


Fig. 31 EIE de carbono vítreo sumergido en soluciones de MeCN con $0,02$ M Cu^{2+} y $0,1$ M TBAPF_6 a los potenciales impuestos indicados dentro de las Figuras. a) Diagrama de Nyquist que emplea Cl^- como ligando, b) Diagrama de Bode que emplea Cl^- como ligando.

A $-0,8$ V, donde se produce el potencial de cruce (de acuerdo a la Fig. 18), tiene lugar el proceso de nucleación del cobre como se mencionó anteriormente. Este fenómeno se refleja en EIS al aumentar significativamente la impedancia real del sistema (resistencia de transferencia de carga), como consecuencia de la disminución del área electroactiva por depósitos de cobre y especies absorbidas en el electrodo de carbón, además de un aumento en el ángulo de fase del sistema, que varía de 45 a 60° , lo cual es típico de los fenómenos de difusión semi-infinita.

A potenciales más electronegativos ($-1,2$ V vs. (Fc^+/Fc)), los diagramas de impedancia muestran una ligera contribución resistiva del sistema, mientras que el fenómeno de difusión a bajas frecuencias por transporte de masa (ángulo de fase superior a -50 grados), es más evidente que a potenciales menos negativos. Sin embargo, cerca del $\log 0,5$ Hz, el diagrama de fase muestra una discreta deformidad o

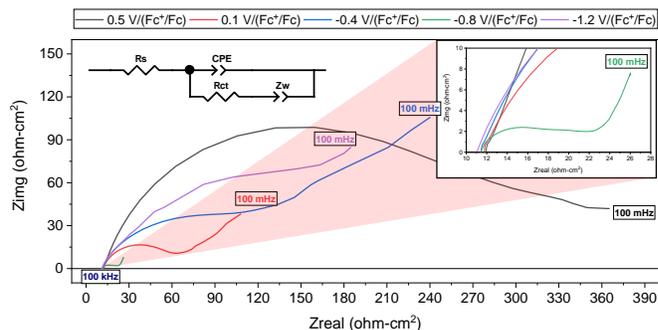
punto de inflexión del espectro que podría estar asociado principalmente a una constante de tiempo entre R_{ct} -CPE.

CuNO₃

La Fig. 32a muestra los espectros de impedancia del electrodo de carbono sumergido en $Cu(NO_3)_2$ en un medio aprótico. A 0,5 V, el diagrama de Nyquist muestra un semicírculo capacitivo controlado por transferencia de carga, lo que tiene sentido si consideramos que las especies que predominan en el medio son los iones de cobre (II) y las reacciones interfaciales no están limitadas por el transporte de masa. Cuando se aplican potenciales catódicos (0,1 V, -0,4 V, -0,8 V y -1,2 V frente a (Fc⁺/Fc)) para reducir las especies de cobre Cu^{2+}/Cu^+ y Cu^+/Cu^0 , se produce una disminución de los valores de impedancia de transferencia de carga. se observa (frecuencias altas y medias). Además, a altas frecuencias también se detecta un desplazamiento del ángulo de fase en los diagramas de Bode (Fig. 32b).

Para todos los potenciales catódicos aplicados, se observa un semicírculo capacitivo no ideal a altas frecuencias, mientras que a bajas frecuencias se observa una contribución de Warburg atribuida al control de transferencia de masa. Se observan características similares en $CuCl_2$ y el circuito que mejor describe el sistema se muestra en la parte superior de la Fig. 32a. Lo anterior podría estar asociado al cambio en la contribución del elemento capacitivo, el cual está relacionado con un cambio en el área efectiva del electrodo (ya que la capacitancia es función directa del área electroactiva) por la deposición de cobre. A bajas frecuencias se adopta un comportamiento tipo Warburg cuando se presenta una pendiente con un ángulo cercano a los 45°, representativa de los fenómenos difusionales en la interfase del electrodo. Esto corresponde a la diferencia de concentración entre las especies reducidas en la interfase y las presentes en la solución. Dado el tiempo de polarización y la cinética de las reacciones electroquímicas, es imposible reducir todo el cobre II o el cobre I, según corresponda, por lo que se esperaría que estos gradientes de concentración produjeran un control cinético de transferencia de masa a bajas frecuencias.

a)



b)

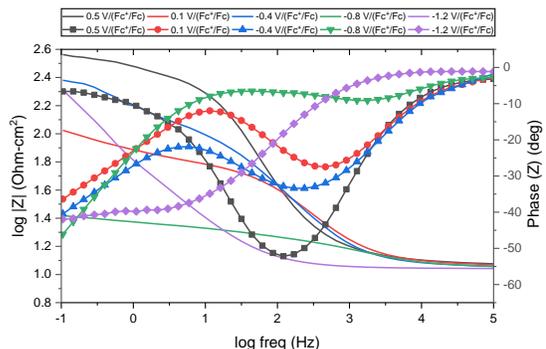
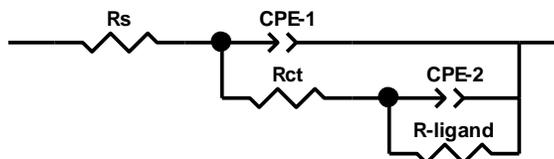


Fig. 32 EIE de carbono vítreo sumergido en soluciones de MeCN con 0,02 M Cu^{2+} y 0,1 M TBAPF_6 a los potenciales impuestos indicados dentro de las Figuras. a) Diagrama de Nyquist que emplea NO_3^- como ligando, b) Diagrama de Bode que emplea NO_3^- como ligando.

Cu(1,10-fen)Cl₂

La Fig. 33a muestra diagramas típicos de Nyquist para $\text{Cu}(1,10\text{-fen})\text{Cl}_2$ a diferentes potenciales de reducción. Dependiendo del potencial impuesto al sistema, los diagramas de impedancia para el complejo $\text{Cu}(1,10\text{-fen})\text{Cl}_2$ denotan una disminución en su valor, lo que se atribuye a la disponibilidad de carga del sistema para llevar a cabo las reacciones de interés. La presencia de un semi-bucle a altas frecuencias a 0,1 y -0,5 $\text{V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ se atribuye en primer lugar a la estabilidad del complejo ya la reducción de $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$. Pero, de acuerdo con la forma de los espectros en el rango de baja frecuencia, la limitación del sistema se debe a un proceso de difusión semi-infinito, que controla la velocidad de reacción general [90].

En la mayoría de los casos, el circuito que se ajusta al sistema es el ya mencionado anteriormente y que se indica dentro del espectro de impedancia, sin embargo, para estos dos últimos potenciales, debido al aporte del ligando reducido en la superficie, el circuito podría tomar la forma siguiente:



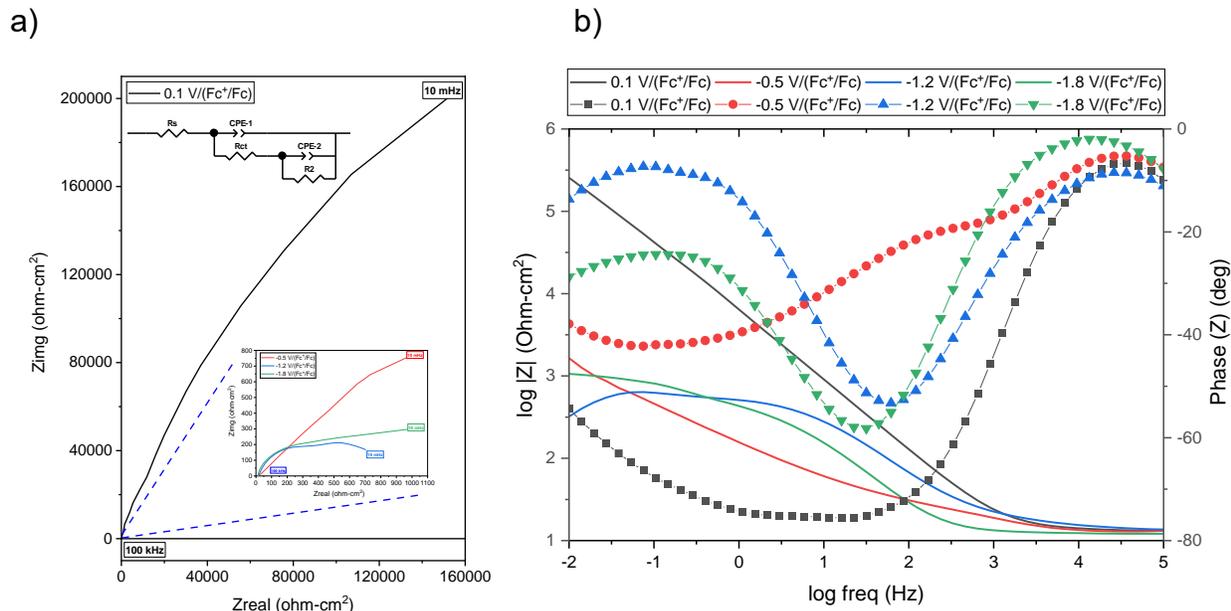


Fig. 33 EIE de carbón vítreo sumergido en una solución de MeCN con 0,02 M Cu(1,10-fen)Cl₂ y 0,1 M TBAPF₆ a un potencial impuesto de 0,1, -0,5 y -1,25 V/(Fc⁺/Fc). a) diagramas de Nyquist y b) bode.

A bajas frecuencias, a -1,2 y -1,8 V/(Fc⁺/Fc) se observa la formación de una constante de tiempo adicional al resto de potenciales. Este hecho podría atribuirse a la reducción del ligante en la superficie del electrodo, pues de acuerdo con los voltamogramas de la Fig. 25, no se esperan procesos de nucleación. En los diagramas de Bode (Fig. 33b), estas contribuciones se aprecian mejor cuando hay un cambio en el punto de inflexión del sistema a bajas frecuencias indicando un cambio en los valores de capacitancia del sistema lo cual se asocia con el cambio de área del electrodo a consecuencia de un desprendimiento o absorción de especies.

Cu(1,10-fen)₂(NO₃)

Los diagramas de Nyquist (Fig. 34a) para Cu(1,10-fen)₂(NO₃) a potenciales de circuito abierto y reducción de especies de cobre muestran un comportamiento de tipo Warburg a bajas frecuencias. Es importante mencionar que en el semicírculo a altas frecuencias para el potencial relacionado con la formación de Cu(0) a -1.2 V/(Fc⁺/Fc) hay un aumento en el valor de Rct debido a la reducción del ligando en el electrodo y no del

centro metálico. Esto favorece el bloqueo momentáneo de la superficie y por lo tanto la disminución del área.

En los diagramas de bode de la Fig. 34b, se observan los desplazamientos de la campana o región capacitiva de bajas a altas frecuencias, este cambio es característico de una disminución de los valores de capacitancia, según las ecuaciones de los capacitores estos valores pueden verse influenciados por varios factores, entre los cuales el área superficial del electrodo, la constante dieléctrica de la especie absorbida y su espesor de acuerdo con la reacción 39.

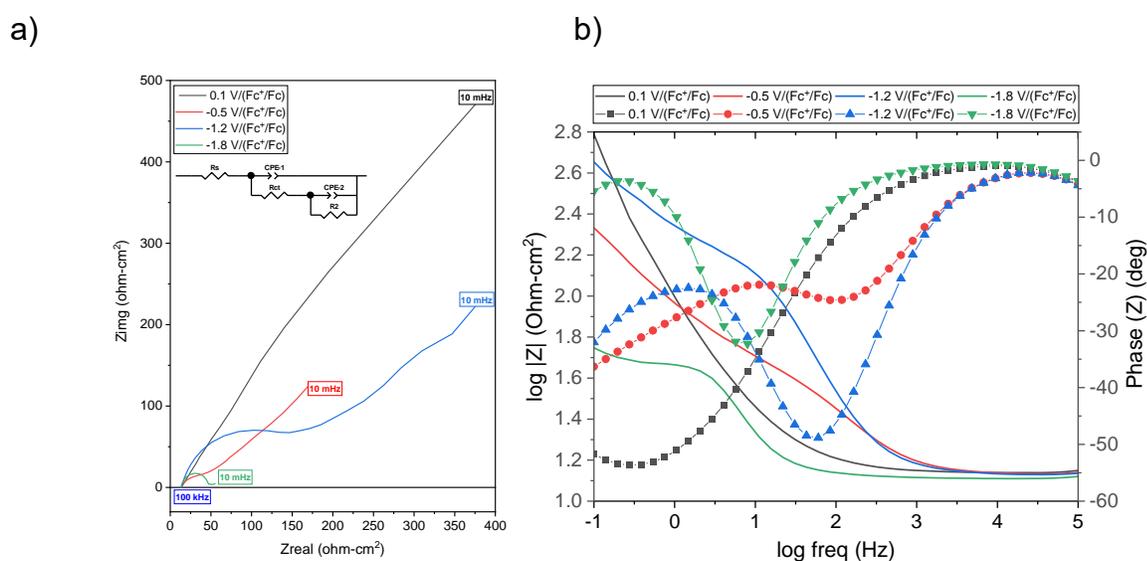


Fig. 34 EIE de carbón vítreo sumergido en una solución de MeCN con 0,02 M $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)$ y 0,1 M TBAPF_6 a un potencial impuesto de 0,1, -0,5 y -1,2 $\text{V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$. a) diagramas de Nyquist y b) bode.

Cu(2,2-bipi)NO₃

El mismo comportamiento observado en todas las medidas con complejos se presenta en este estudio para 2,2-bipi en la Fig. 35, es decir, a potenciales más electronegativos no se aprecia la reducción de las especies de cobre (I) a (0) y se limita el transporte de masa por efecto del ligando reducido en la superficie del electrodo. Es evidente que un aumento o disminución y el desplazamiento del ángulo de fase de los espectros de impedancia asociado (Fig 35b) está asociado a la deposición o adsorción de especies que limitan o favorecen el transporte de carga del sistema, es decir, indican un aumento o disminución. de la impedancia del sistema.

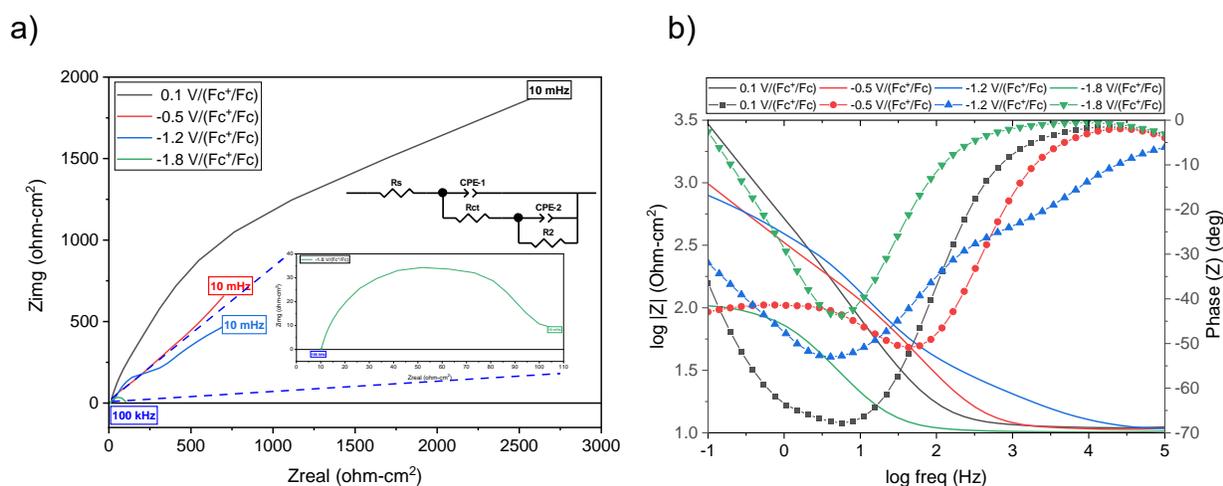


Fig. 35 EIS de carbón vítreo sumergido en una solución de MeCN con 0,02 M Cu(2,2'-Bipy)₂(NO₃) y 0,1 M TBAPF₆ a un potencial impuesto de 0,1, -0,4 y -1,2 V/(Fc⁺/Fc). a) diagramas de Nyquist y b) bode.

Tabla 13 Valores obtenidos en el ajuste del circuito para diagramas EIS en medio aprótico.

CuCl ₂							
V/(Fc ⁺ /Fc)	Rs (ohm-cm ²)	CPE-1		Rct (ohm-cm ²)	CPE-2		R3
		T	P		T	P	
0.5	8.006	0.0001134	0.7988	36.73	0.028839	0.5	
0.1	6.994	0.00014086	0.74593	7.635	0.023925	0.49	
-0.8	6	0.000218	0.57	184	0.0168	0.6	
Cu(NO ₃) ₂							
V/(Fc ⁺ /Fc)	Rs (ohm-cm ²)	CPE-1		Rct (ohm-cm ²)	CPE-2		R3
		T	P		T	P	
0.5	12.07	7.5908E-5	0.81033	198	0.0064995	0.14585	
0.1	11.87	0.00010386	0.76997	45.72	0.019184	0.40539	
-0.8	11.08	0.0010104	0.56726	11	0.11597	0.6753	

Cu(1,10-fen)Cl₂							
V/(Fc⁺/Fc)	Rs (ohm-cm²)	CPE-1		Rct (ohm-cm²)	CPE-2		R3
		T	P		T	P	
0.1	13.03	3.3397E-5	0.8469	523590			
-0.5	12.4	8.02E-5	0.79706	12	0.0027293	0.49897	12447
-1.2	14.97	8.9237E-5	0.81	481.4	0.00089	0.85	335
-1.8	11.92	0.00016007	0.848	380	0.0019	0.43853	1500
Cu(1,10-fen)₂(NO₃)							
V/(Fc⁺/Fc)	Rs (ohm-cm²)	CPE-1		Rct (ohm-cm²)	CPE-2		R3
		T	P		T	P	
0.1	13.7	0.0027527	0.69388	2600			
-0.5	13.47	0.00028201	0.76872	30.46	0.0065054	0.48205	6158
-1.2	13.62	0.00012082	0.8756	146.5	0.0035597	0.55332	1932
-1.8	13.07	0.0013727	0.94625	36.4	0.29203	0.655	90
Cu(2,2-bip)(NO₃)₂							
V/(Fc⁺/Fc)	Rs (ohm-cm²)	CPE-1		Rct (ohm-cm²)	CPE-2		R3
		T	P		T	P	
0.1	10.95	0.00041996	0.84	3400	0.002399	0.83	
-0.5	10.7	0.00014604	0.86576	105.8	0.0012922	0.49089	
-1.2	9.684	0.00061135	0.54218	64.83	6.752E-5	0.88336	2946
-1.8	10.19	0.0017245	0.86173	88	0.20922	0.89	20

De la tabla 13, los parámetros Rs indica la resistencia de la solución, CPE-1 se atribuye al fenómeno de la doble capa, Rct a la resistencia al transporte de carga, CPE-2 se asocia con las películas o especies adsorbidas y R3 se atribuye a la resistencia de los depósitos dependiendo del circuito equivalente empleado en cada espectro de impedancia.

Los valores obtenidos del ajuste de circuitos eléctricos para potenciales significativos de los electrolitos de cobre estudiados se muestran en la Tabla 13. Para el caso del CPE, este se define por dos valores, CPE-T (elemento no ideal) y CPE-P (relacionado con el ángulo de rotación de un elemento capacitivo en las gráficas del plano complejo. Si CPE-P = 1, entonces la ecuación es idéntica a la de un capacitor. Si CPE-P = 0.5, se produce una línea de 45 ° en el complejo -Gráfico plano para describir un elemento de Warburg (difusión), cuando CPE-P = 0, el elemento describe una resistencia. A menudo, se utiliza un CPE en un modelo en lugar de un condensador para compensar la reactividad superficial distribuida, la falta de homogeneidad de la superficie, la rugosidad o la geometría fractal, la porosidad del electrodo y las distribuciones de corriente y potencial asociadas con la geometría del electrodo [75]. Por lo tanto, el CPE se convierte en un parámetro de ajuste flexible, pero se pierde su significado en términos de una distribución de constantes de tiempo y carece de una base de interpretación física.

Los elementos de fase constante CPE-1 y CPE-2 describen la capacitancia de "doble capa" y la impedancia de otro elemento (generalmente un producto de óxidos, recubrimientos o bien un comportamiento tipo Warburg) respectivamente. Los valores de CPE-T varían en función del potencial aplicado y esto se debe en parte a la promoción de reacciones catódicas que dan lugar a la formación de depósitos en el electrodo de trabajo y reducciones electroquímicas de las especies presentes en el medio. De acuerdo con la ecuación 42, los valores de capacitancia asociados con las capas, recubrimientos y depósitos de óxido [76] se pueden expresar como:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{\delta} \quad (42)$$

Dónde:

C=capacitancia (faradios)

ϵ =constante dieléctrica del óxido

ϵ_0 =permisividad del vacío

δ =Espesor del material dieléctrico

Se puede observar que, para los valores de CPE para el Nyquist a bajas frecuencias de las especies sin complejar (CuCl_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), los exponentes (P) son cercanos a 0,5, lo que se corresponde perfectamente con comportamientos tipo Warburg con ángulos de fase cercanos a los 45° según a lo reportado en la literatura [91].

Aunque existen variaciones en la resistencia de la solución (R_s) en ambos medios, que se atribuirían a ligeros cambios en las concentraciones del electrolito soporte o a una homogeneización ineficaz del mismo, no son relevantes en las medidas electroquímicas. Los cambios en los valores de resistencia a la transferencia de carga son diversos, y parece depender de las características electroquímicas del electrolito, dadas por las dos sales de cobre utilizadas en el estudio. En CuCl_2 , en los potenciales de reducción de cobre (II/I), la reacción es catalizada provocando una disminución de R_{ct} y vuelve a aumentar a potenciales más electronegativos, estos últimos influenciados por la formación de películas sobre el ET controladas por transporte esencialmente de masa en todos los potenciales estudiados. En $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, los valores de R_{ct} disminuyen en función del potencial aplicado, actuando como un proceso controlado principalmente

por el transporte de carga. Los valores de R_{ct} para el carbono vítreo a $-0.8 \text{ V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ están relacionados con una cinética de proceso rápida, con valores por debajo del resto de la experimentación, lo cual es comparable con los voltamogramas de la Fig. 6b, donde se obtuvieron altas densidades de corriente a esos potenciales, debido a la rápida cinética del fenómeno de nucleación del cobre.

Para las sales de cobre con complejos de fenantrolina, se observa para 0.1 y -0.5 V un descenso del valor de R_{ct} , presentando además valores de CPE-P cercanos a 0.5 lo que indica comportamientos difusionales.

La formación de una película adsorbida y/o depósito sobre el electrodo de trabajo a potenciales de -1.2 V para ambos medios, promueve el incremento nuevamente de la R_{ct} y un ligero incremento del ángulo del CPE lo cual es por la propia naturaleza del fenómeno.

Con el complejo de 2,2-bipi, se puede apreciar que a potenciales menores a -1.2 V los valores del Ángulo del CPE son mayores al resto de los complejos estudiados, esto quiere decir que, a potenciales electronegativos no se aprecian contribuciones de transferencia de masa y el sistema adopta un comportamiento estrictamente resistivo.

Los estudios de voltamperometría cíclica y el análisis de impedancia de alguna forma nos demuestran que, las especies complejadas no permiten el depósito del cobre metálico sobre el electrodo de trabajo, hecho que se comprobó mediante los espectros UV-VIS y MEB en los resultados siguientes.

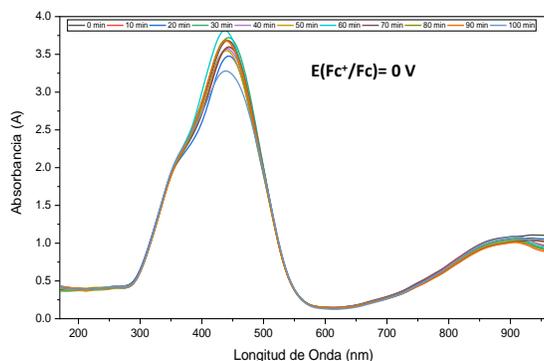
Espectro de UV-VIS

En general, las aplicaciones de la espectroscopia de absorción UV en compuestos orgánicos están basados en transiciones electrónicas del estado n o π al estado excitado π^* a partir de que las energías requeridas para estos procesos se manifiestan en una región espectral entre 200 a 700 nm. Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional que suministre los orbitales π . Las absorbancias asociadas a los picos n o π^* son generalmente bajas, oscilando típicamente entre valores de 10 y 100 L cm⁻¹ mol⁻¹; mientras que las absorbancias de las transiciones π o π^* aparecen en el intervalo de 1000 a 10000 L cm⁻¹ mol⁻¹ [92].

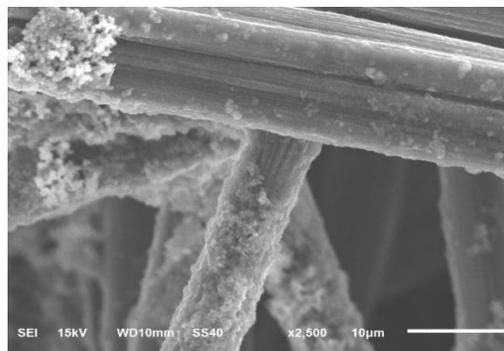
En el espectro UV-Visible para CuCl₂ en medio aprótico (Fig. 36 a), se observa una importante señal de absorbancia entre 225 y 500 nm relacionada con el orbital de enlace de transición del estado fundamental a un orbital de mayor energía de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. La señal máxima a 890 nm (región MLCT) corresponde a la transición metálica del ligando, característica de la unión de este con un centro metálico. En este sentido, se refiere a la señal entre Cu²⁺ y Cl⁻. Si bien existen cambios en los valores de absorbancia durante los tiempos de muestreo para detectar la formación electrolítica de complejos de Cu⁺ a E=0 V/(Fc⁺/Fc), éstos no resultan relevantes para indicar una reducción estable de esta especie en la banda de 600-650 nm, lo que indica poca reversibilidad para propósitos de batería.

Por otro lado, las micrografías MEB (Fig. 36 b) de electrodepositos de cobre sobre papel carbón a 160 min, aplicando un potencial de electrodo de -1 V/(Fc⁺/Fc), muestran la formación de unos núcleos de cobre en la superficie del electrodo empleando cloruro como ligando. los electrodepositos también muestran una formación aleatoria, sin embargo, la morfología de los cambios de depósito representa aglomerados de pequeñas partículas redondeadas, que pueden identificarse como depósitos de especies de cobre complejadas con el medio aprótico y podrían inferirse por el análisis de composición atómica por EDS (Fig. 36c), donde se detectó un pequeño porcentaje de masa de Cu. Estos hallazgos son coherentes por los obtenidos con pruebas electroquímicas donde las mediciones de espectroscopía de impedancia en los diagramas de Bode y Nyquist indican que el ángulo de fase y los gráficos ZIm vs ZRe a -0.75 y -1 V/(Fc⁺/Fc) no corresponden a un completo reversible.

a)



b)



c)

Formula química	% masa	% Atómico	% sigma
C	70.85	87.14	8.02
Cu	19.43	4.52	0.68
O	7.18	6.63	1.11
F	1.75	1.36	0.33
P	0.38	0.18	0.04
Cl	0.37	0.15	0.04
Ca	0.04	0.01	0.03
Total	100	100	

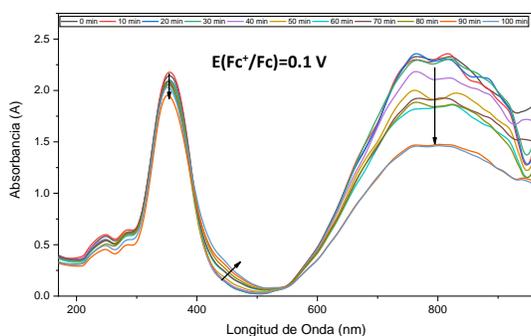
Fig. 36 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de CuCl_2 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF_6 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico UV-vis in situ a $E = 0 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a $E = -1 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, c) Estudio de composición de rayos X EDS de Electrodeposición de Cu.

Los espectros UV-Visible de la Fig. 37a para $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ presentan las mismas características que los anteriores, indicando la región centrada en el ligando con transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ a longitudes de onda bajas (200-400 nm). Los resultados mostraron que los nitratos tienen una fuerte afinidad de unión, mostrando a 750 nm una alta absorbancia característica atribuida a una transición de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) con transiciones $d \rightarrow d^*$ [93-95] con una respuesta de señal en la región de 400-500 nm, atribuible a la presencia de Cu^{+1} estable en el electrolito. Las señales en el espectro UV en longitudes de onda de 600 a 900 nm indican cambios en la transferencia de carga del metal al ligando, mientras que a 450 nm después de la región LC, hay un aumento en la absorbancia en función de la reducción de especies Cu^{2+} .

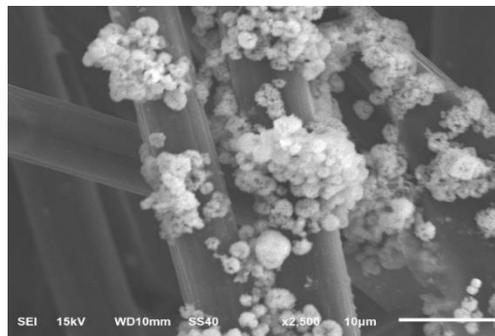
Esto, en primera instancia, pudiera estar asociado con un cambio en el estado de oxidación del centro metálico, dando lugar a las especies de cobre (I). Además, la disminución de las señales de absorbancia con el tiempo de electrólisis se asocia con un agotamiento de la concentración de iones Cu^{2+} , lo que está de acuerdo con las respuestas atribuidas a la formación y estabilización electroquímica de Cu^+ .

Finalmente, la Fig. 37b muestra imágenes MEB con la presencia de un depósito más uniforme en la superficie, formado por pequeñas partículas de cobre en forma de aglomerados similares a coliflores [96]. La formación de la estructura tipo coliflor podría atribuirse a diferentes etapas del proceso de crecimiento del metal, pasando primero por un depósito de la especie complejada con cobre y evidenciando que el proceso de electrodeposición se lleva a cabo a una velocidad rápida. Es importante señalar que, en el campo del almacenamiento de energía, la formación de estas morfologías es preferible, ya que pueden evitar la formación de dendritas que podrían favorecer la pérdida de capacidad por precipitación de estas, como en los sistemas acuosos. Además, esta morfología indica que la tasa de deposición podría estar limitada por una contribución de mezcla entre la transferencia de carga y masa, lo que se confirma mediante los diagramas de espectroscopia de impedancia de los diagramas de Bode. Las pruebas EDS (Fig. 37c) determinaron una composición atómica de Cu del 21%, lo que indica que la reversibilidad y la tasa de deposición deben mejorarse mediante la adición de otros ligantes y/o el incremento en el potencial de electrodo aplicado o la densidad de corriente de carga.

a)



b)



c)

Formula química	% masa	% Atómico	% sigma
C	51.87	70.76	5.30
O	21.60	22.12	2.43
Cu	21.37	5.51	0.66
Ag	3.79	0.58	0.14
F	0.93	0.80	0.19
P	0.26	0.14	0.04
Al	0.09	0.05	0.03
Ca	0.06	0.03	0.03
Cl	0.03	0.02	0.03
Total	100	100	

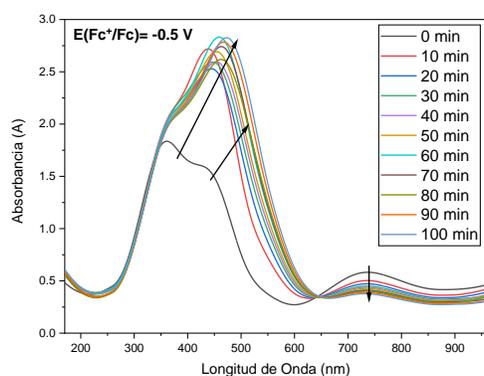
Fig. 37 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF_6 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico UV-vis in situ a $E = 0,1 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a $E = -0,8 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, c) Estudio de composición de rayos X EDS de electrodepósito de Cu.

El complejo de cobre fenantrolina de un compuesto de cloruro de la Fig. 38a (región MLCT) exhibe un color verde menta característico. Los espectros UV-vis correspondientes muestran un cambio en la absorción máxima del cobre, desplazando el pico de absorbancia a longitudes de onda más bajas (740 nm) con respecto al compuesto sin el complejo [97]. El máximo desplazamiento del pico ha sido descrito en la literatura como una característica de los complejos ligantes donantes de oxígeno-cobre(II) binarios [98].

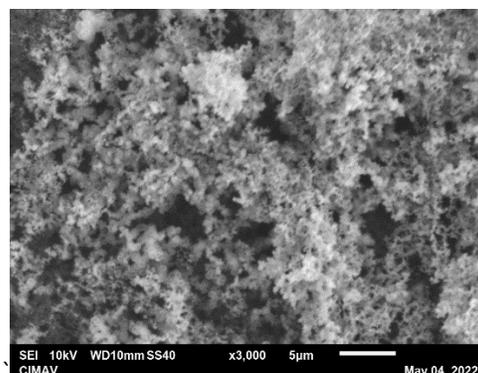
En el tiempo 0, los valores de absorbancia entre 300 y 500 nm se mantienen por debajo de los 2 A, sin embargo, dependiendo del tiempo de reducción electroquímica de las especies de cobre, se observa un aumento de este valor hasta alcanzar valores cercanos a los 3 A, según la literatura, esto está asociado con la coordinación del centro metálico y el ligando.

La disminución de la absorbancia durante la reducción electroquímica hace evidente la disminución de la concentración de cobre (II) en la solución, lo que favorece la reducción del sistema con un aumento de la absorbancia a 500 nm [99].

b)



b)

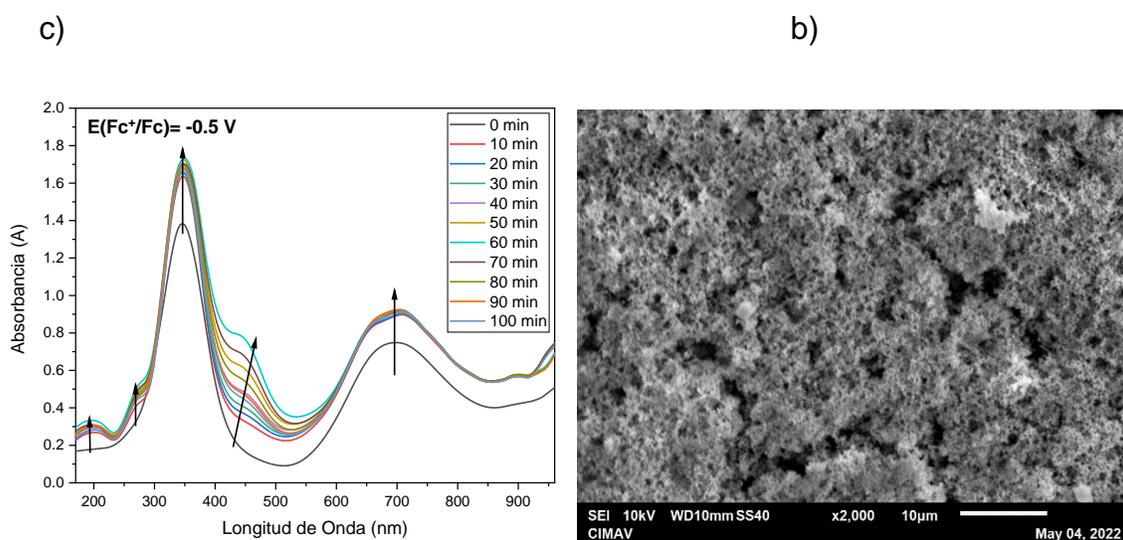


c)

Formula química	% masa	% Atómico	% sigma
C	35.87	55.79	0.01
O	27.49	32.10	0.03
Cu	29.29	8.61	0.04
k	7.34	3.51	0.04
Total	100	100	

Fig. 38 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})\text{Cl}_2$ 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF_6 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a $E = -0.5 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a $E = -1.2 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, c) Estudio de composición de rayos X EDS de electrodepósito de Cu.

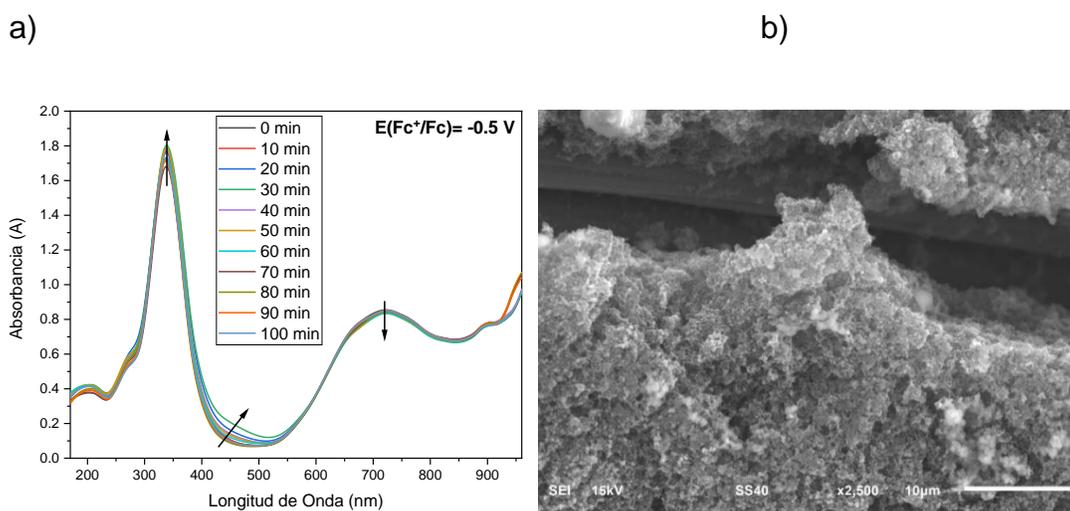
El espectro UV-Vis de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)_2$ que se muestra en la Fig. 39a es característico de la formación del complejo de cobre con fenantrolina en acetonitrilo, sin embargo, se observan valores de absorbancia en la región MLCT más altos que los presentados con iones de cloruro. Este hecho podría indicar en primera instancia una mayor afinidad de la fenantrolina para formar complejos con los nitratos. El cambio de absorbancia en función del tiempo de exposición se puede atribuir a la formación de especies complejadas de cobre (I) con fenantrolina, de ahí la aparición de un hombro a longitudes de onda de 450 nm. La imagen MEB (Fig. 39b) muestra un depósito de cobre bastante uniforme, por lo que es claro que, sin complejo, hay una buena reducción metálica, mientras que, con complejos, el ligante se reduce antes que el centro metálico.



Formula química	% masa	% Atómico	% sigma
C	8.98	21.54	0.01
O	27.18	48.98	0.03
K	1.79	1.32	0.04
Cu	62.05	28.15	0.08
Total	100	100	

Fig. 39 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)_2$ 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF_6 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a $E = -0.5 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a $E = -1.2 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, c) Estudio de composición de rayos X EDS de electrodepósito de Cu.

Los complejos de cobre con biperidina como ligando (Fig. 40) exhibieron una amplia banda d-d en el rango de 600-800 nm, característica de la unión del centro metálico con el ligando. Se observan bandas de absorción intensa a 250–280 nm, que se atribuyen a transiciones $\sigma-\pi^*$. Las bandas de absorción observadas en la región de 300 a 400 nm se asignan a la transición $n-\pi^*$ que se superpone con la transición de transferencia de carga tipo MLCT entre la base heterocíclica y el ion metálico [100]. No parece haber cambios relevantes durante la reducción electroquímica del cobre, por lo que probablemente la estabilidad del complejo impide este fenómeno o bien, el cobre reducido se oxida espontáneamente por la desproporción del cobre (inestable).



c)

Formula química	% masa	% Atómico	% sigma
C	77.45	89.21	8.38
O	8.62	7.46	1.20
Cu	9.58	2.09	0.35
Cl	0.19	0.07	0.03
k	2.58	0.91	0.11
S	0.31	0.13	0.04
P	0.24	0.11	0.04
Total	100	100	

Fig. 40 Caracterización fisicoquímica de la formación de pares de cobre redox a partir de una solución de $\text{Cu}(2,2\text{-bipi})_2(\text{NO}_3)_2$ 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF_6 0,1 M como electrolito de soporte. a) Estudio espectrofotométrico in situ UV-vis a $E = -0.5 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, b) Imágenes MEB del depósito de cobre obtenidas a $E = -1.2 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, c) Estudio de composición de rayos X EDS de electrodepósito de Cu.

Configuraciones de celdas electroquímicas.

A partir del estudio electroquímico de diferentes especies de cobre, se decidió emplear diferentes configuraciones en una celda de 2 electrodos con el fin de aumentar el potencial (tabla 14), esto sirve de antecedente para su aplicación con una batería de flujo redox, aunque claramente, aún es necesario realizar estudios de transporte masivo y a diferentes velocidades de flujo. Como se puede observar, un arreglo con electrodos de cobre y grafito, utilizando sales de cobre y sus complejos, permite obtener potenciales de celda superiores a 1.2 V, siendo bastante atractivo y prometedor desde el punto de vista energético para las BFR.

Tabla 14 Potenciales de celda obtenidos para diferentes especies, utilizando electrodos de cobre y grafito.

Potenciales de media celda mV/Ag AgCl					
Medio Acuoso		CuCl ₂		CuNO ₃	
Grafito		250		300	
Cobre		-100		-50	
Potenciales de media celda mV/(Fc⁺/Fc)					
Medio aprótico	CuCl ₂	Cu(1,10-fen)Cl ₂	Cu(NO ₃) ₂	Cu(1,10-fen) ₂ (NO ₃)	Cu(2,2-bipi) ₂ (NO ₃)
Cobre	100	-600	-150	-540	-450
Grafito	510	-170	420	-70	90
Potenciales de celda completa					
Electrodo	Cobre		Grafito		E (V)
Sales de cobre	Cu(1,10-fen) ₂ (NO ₃)		Cu(NO ₃) ₂		1.222
	Cu(1,10-fen)Cl ₂		Cu(NO ₃) ₂		0.68
	Cu(NO ₃) ₂ Aq		Cu(NO ₃) ₂		0.555
	Cu(1,10-fen) ₂ (NO ₃)		Cu(NO ₃) ₂ + Cu(s)		1.200
	Cu(NO ₃) ₂ Aq		CuCl ₂		0.817
	Cu(NO ₃) ₂ + Cu(s)		Cu(NO ₃) ₂		1.120
	Cu(1,10-fen)Cl ₂		CuCl ₂		810

Simulaciones (Dinámica computacional de fluidos)

Para evaluar la hidrodinámica del sistema y obtención de curvas DTR (Distribución de tiempo de residencia) , se empleó el software COMSOL Multiphysics ® 6.0. La dinámica computacional de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés), es una herramienta que soluciona modelos matemáticos basados en el planteamiento de problemas de transporte extensivos (flujo, calor y masa) y por lo general son expresados en términos de ecuaciones diferenciales parciales (ver tabla 14) .

Tabla 15 Tipos de caracterización de reactores electroquímicos

Análisis del patrón de flujo	Caracterización experimental	Relaciones de escalamiento $Sh = aRe^b Sc^{0.356}$ $\Delta p = cRe^d$
	Simulación CFD	Ventaja: Soluciones de geometrías complejas Desventajas: Altos costos en pruebas experimentales.
		Modelado matemático basado en los fenómenos de transporte de momento, masa y calor y expresados en términos de EDP.
		Ventaja: Comprensión física, bajos costos y tiempos de experimentación. Desventajas: Alto costo en recurso computacional y solo son efectivas en geometrías simples.

Para dar solución al transporte de momento se emplean las ecuaciones de momento (balance de momento) y continuidad (balance de materia) que constituyen a las ecuaciones de Navier-Stokes.

Para estos estudios, se establecen condiciones de frontera a la entrada del flujo a la celda (velocidad o flujo másico) y a la salida una presión atmosférica. Se considera que en las paredes internas de la celda la velocidad = 0. (condición de no deslizamiento).

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-\rho l + k] + F + \rho g \quad (43)$$

$$\rho \nabla \cdot u = 0 \quad (44)$$

$$k = \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) \quad (45)$$

Para obtener las curvas DTR de los fenómenos de transporte se hace uso de la ecuación que hace relación la concentración en función del tiempo (ecuación difusión convección).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i + u \cdot \nabla C_i = R_i \quad (46)$$

$$J_i = -D_i \nabla C_i \quad (47)$$

La inyección del trazador se simula considerando un comportamiento de tipo gaussiano y se describe mediante la siguiente ecuación.

$$C_i = C_0 Y(t) = C_0 \frac{\exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (48)$$

Los estudios para la celda propuesta fueron realizados bajo diferentes condiciones y diferentes arreglos, en primer lugar, se realizó la evaluación del flujo laminar en condiciones estacionarias de un canal de flujo y utilizando un electrodo poroso, con el fin de conocer la hidrodinámica del sistema. Posteriormente, se realizó el estudio de especies diluidas en estado temporal, simulando una inyección de pulso de un trazador con el fin de conocer los tiempos de residencia (DTR) de la especie dentro del reactor electroquímico.

La Distribución del Tiempo de Residencia (DTR) se define como la distribución de probabilidad del tiempo que los materiales sólidos o fluidos permanecen dentro de una o más operaciones unitarias en un sistema de flujo continuo.

Con la celda completa se repitieron estos mismos estudios y se agregó un estudio más, para conocer la distribución de corriente primaria en los electrodos.

El modelo hidrodinámico se resolvió con la opción de modelo de flujo laminar usando las opciones de cálculo por defecto: en condiciones estacionarias y a partir de las soluciones obtenidas se procedieron a resolver los modelos de transferencia de masa.

Los estudios de transporte de masa se realizaron en estado transitorio, para ello se establecen las condiciones a la frontera, a la entrada se propone una concentración inicial del reactivo, una concentración en los electrodos de 0 al $t=0$ y a la salida un flujo=0 al $t=0$. Además, se declara como variable conocida el coeficiente de difusión (D_i) de la especie en la entrada.

Los alcances de los presentes estudios para las simulaciones de distribuciones de corriente se limitan a la corriente primaria o caída óhmica del sistema.

Para el estudio de corriente primaria se emplea la ley de ohm modificada

$$J = -k\nabla\varphi \quad (49)$$

Donde

K es la conductividad del electrolito

$\nabla\varphi$ es el gradiente del potencial del electrodo

Para el caso de la distribución del potencial local en el electrolito se describe mediante la Ec. De Laplace.

$$\nabla^2\varphi = 0 \quad (50)$$

Electrodos planos

En la Fig. 41 se muestran los resultados de la hidrodinámica y caídas de presión del sistema empleando un arreglo de celda completa con electrodos planos en el catolito y anolito a una velocidad a la entrada de 0.06 m/s que equivale a 100 mL/min.

Se puede apreciar en la Fig. 41 a el efecto del distribuidor de flujo de entrada sobre la velocidad debido a la formación de dos corrientes de mayor magnitud en las regiones cercanas a las paredes laterales de la celda (zonas de flujo preferencial), que se ha observado experimentalmente [101]. La distribución de las líneas de flujo evidencia la formación de un vórtice en la región de entrada del flujo al canal, en otras mediciones no mostradas aquí se aprecia que a medida que se aumenta la velocidad de flujo de entrada, este vórtice es mayor, abarcando gran parte de la celda, este evento traería como consecuencia un tiempo de residencia de las especies muy alto, causando una recirculación interna de las especies y la pérdida de eficiencia en el proceso de redox. Por el diseño del sistema simulado en este trabajo, la solución sería emplear velocidades de flujo inferiores a los 100 mL/min o bien emplear electrodos porosos para tratar de corregir el movimiento interno del fluido.

En la Fig. 41b se muestran las caídas de presión de la celda, donde es de esperarse que, a la entrada, haya un aumento de la presión por la dimensión del caudal.

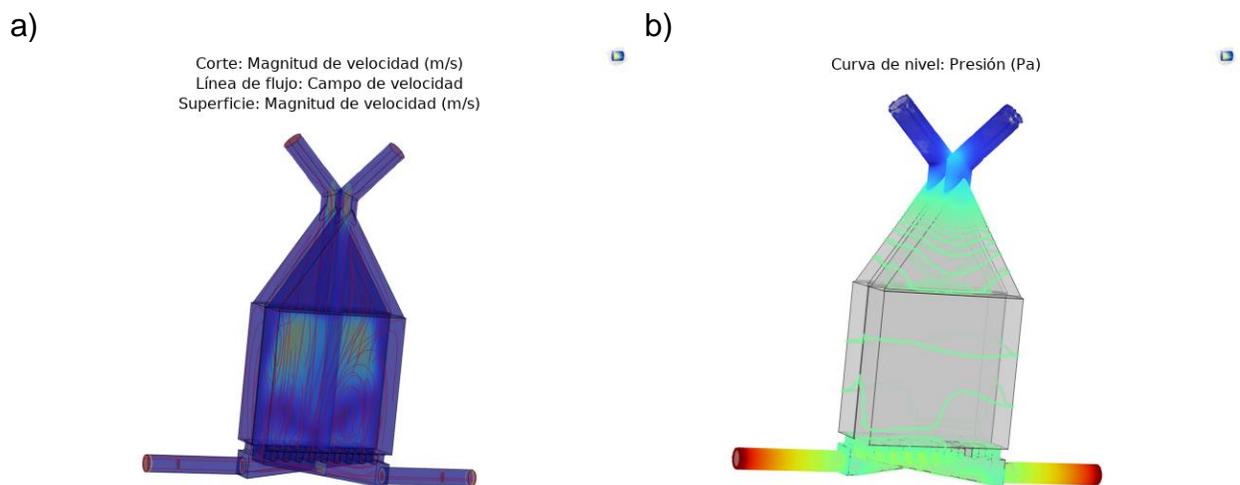


Fig. 41 Líneas de flujo sobre electrodos planos a una velocidad a la entrada de 0.06 m/s (100 mL/min) a)perfil de velocidad b)caídas de presión.

En la Fig. 42 se muestra la concentración de trazador que viaja a través del canal de flujo. Se puede comprobar que, por efecto del vórtice generado en la entrada del flujo, existe una acumulación de especies en esa zona, la cual tardaría en salir del sistema bajo esas condiciones de operación por lo cual es importante cuidar los parámetros y geometría de diseño.

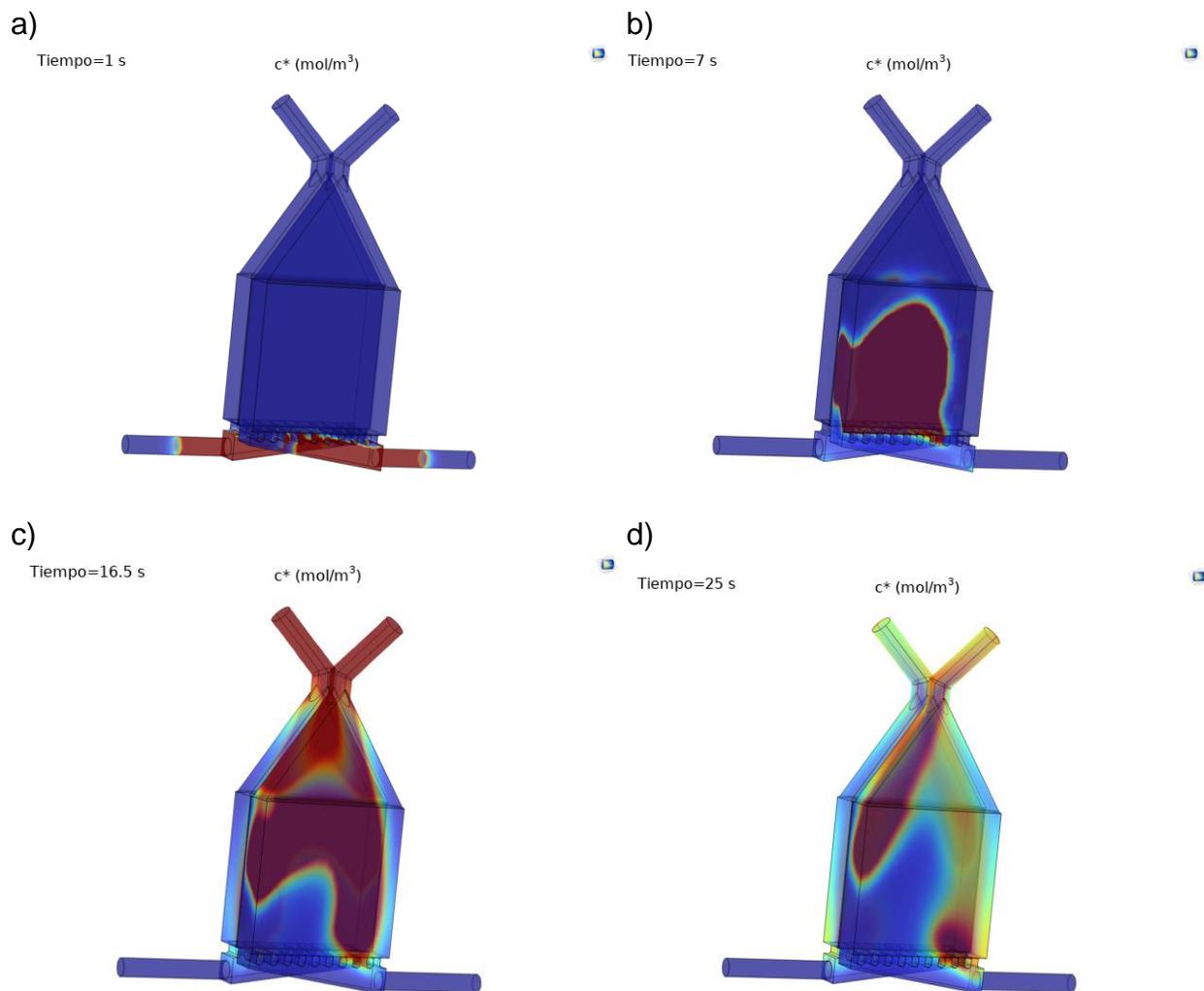


Fig. 42 Vista superficial de la concentración de especies sobre electrodos planos.

La fig. 43 muestra el comportamiento de la concentración dentro del canal de flujo, alcanzándose a los 5 segundos aproximadamente la mayor concentración de especies, misma que decrece exponencialmente con el tiempo por la salida del electrolito del sistema. Lo anterior sirve como referencia para conocer los tiempos de residencia de una especie en particular dentro de un reactor electroquímico cuando se varía la geometría y velocidades de flujo de entrada.

Es importante mencionar que a esa velocidad, el tiempo de residencia teórico simulado en Comsol corresponde al obtenido experimentalmente, obteniendo la mayor concentración del reactivo en 8 segundos.

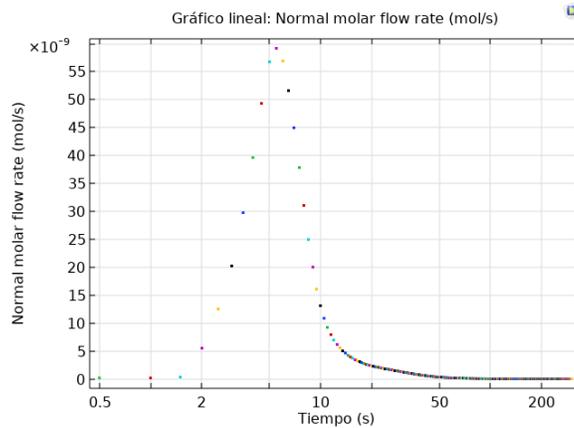


Fig. 43 pulso gaussiano que representa la inyección de especies en la celda y los tiempos de residencia.

Rebanadas múltiples: Potencial del electrolito (V)
 Línea de flujo: Vector de densidad de corriente de electrolito
 Superficie: Potencial del electrolito (V)

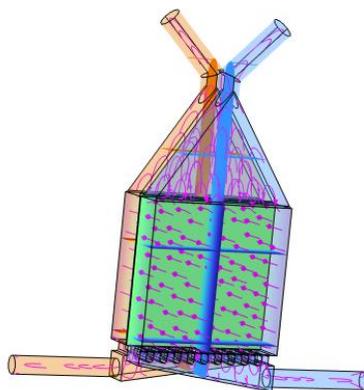


Fig. 44 Líneas de flujo de potencial del electrolito.

La distribución de la corriente en la celda (Fig. 44) indica la dirección del flujo de corriente entre los electrodos porosos a través de la membrana, además para un potencial teórico de celda completa de 1.2 V (0.4 V y -0.8V), se puede apreciar un potencial de equilibrio en la interface de la membrana de 0.2 V de acuerdo con la escala de colores.

Electrodos porosos

Cuando se trabaja con electrodos porosos, evidentemente el flujo del sistema interactúa con las paredes internas de estos, provocando una distorsión de las líneas de flujo y generando un efecto turbulento tal y como se aprecia en la Fig. 45a. La mayor velocidad del flujo se encuentra en la región de entrada, lo mismo ocurre con la presión del reactor, hay un valor significativamente más alto a la entrada.

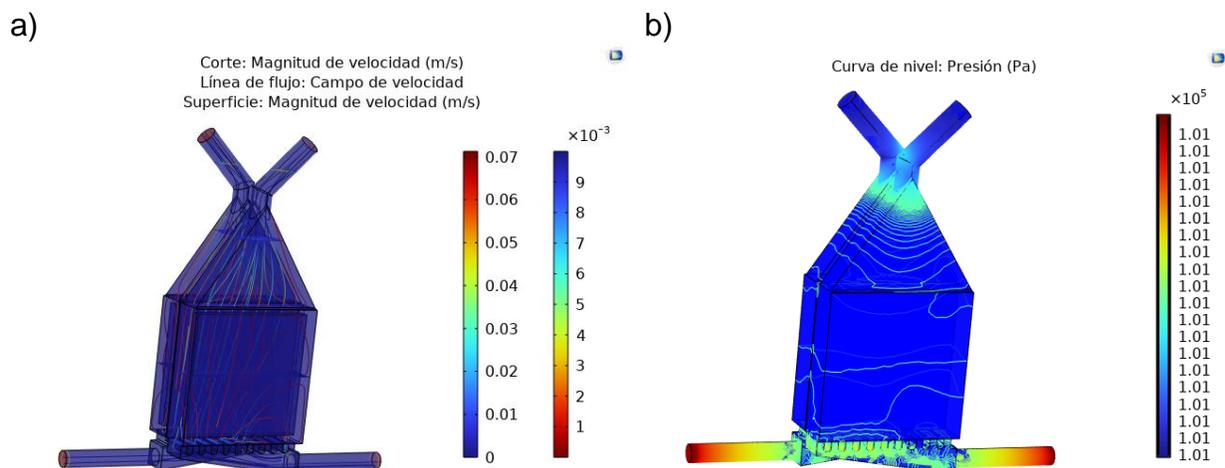


Fig. 45 Líneas de flujo sobre electrodos porosos a una velocidad a la entrada de 0.06 m/s (100 mL/min) a)perfil de velocidad b)caídas de presión.

En la Fig. 46 se aprecia el comportamiento del trazador inyectado al sistema en estado temporal. A diferencia del comportamiento observado en los electrodos planos, aquí se puede observar que las especies se diluyen homogéneamente sobre todo el canal de flujo hasta la salida, aunque existe una mayor concentración del lado opuesto a la entrada, este no es significativo.

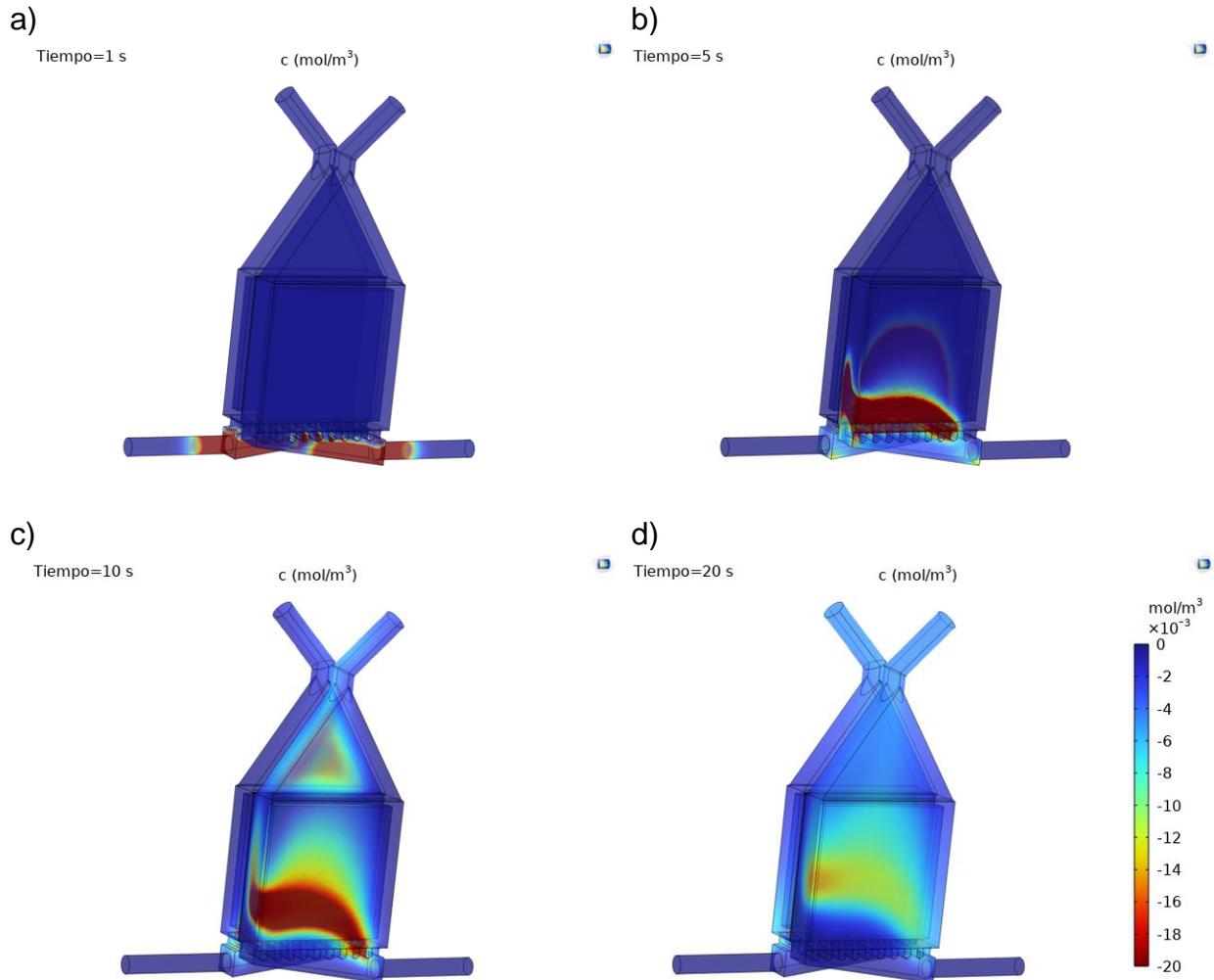


Fig. 46 Vista superficial de la concentración de especies sobre electrodos planos.

La Fig. 47 muestra el comportamiento de los tiempos de residencia de las especies en el canal de flujo con electrodos porosos, se puede observar una disminución considerable en los tiempos respecto al uso de electrodos planos en la Fig. 43 gracias a una distribución más homogénea del fluido y por consecuencia de la disminución de vórtices en las zonas de baja velocidad. Sin embargo, se esperaba que el tiempo de residencia de la simulación fuese mayor debido a una mayor resistencia interna de la geometría de los electrodos porosos, además, experimentalmente se obtuvo un tiempo de residencia mayor a 10 segundos.

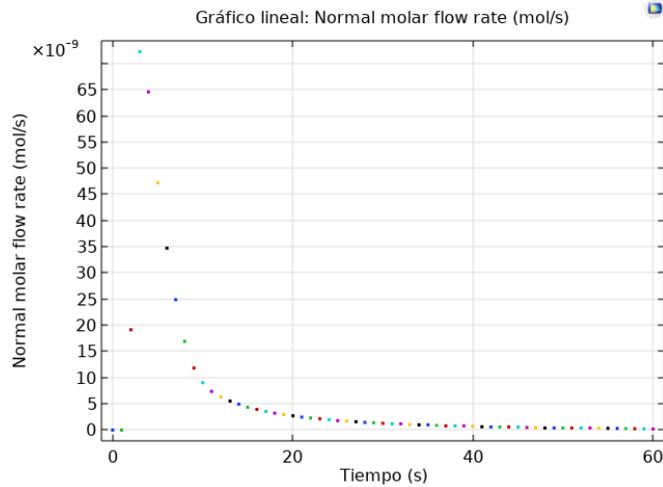


Fig. 47 pulso gaussiano que representa la inyección de especies en la celda y los tiempos de residencia.

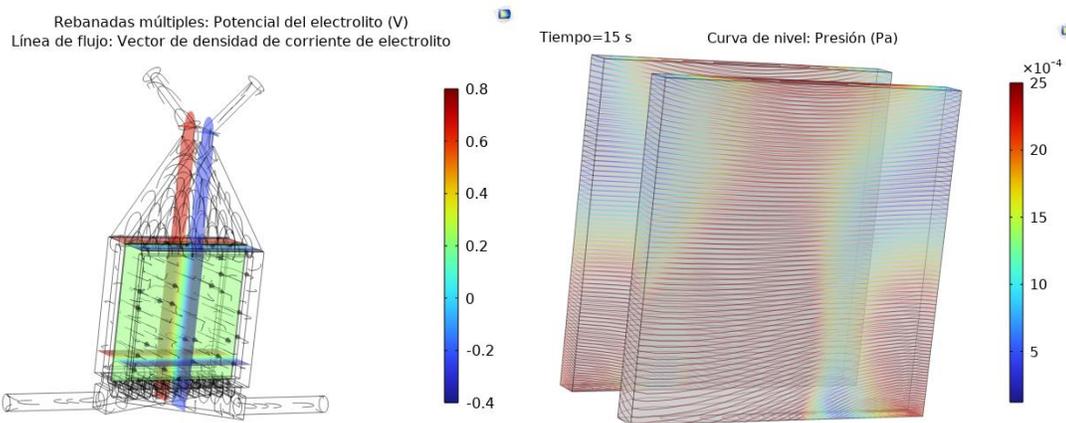


Fig. 48 Líneas de flujo: Densidad de corriente del electrolito y curvas de presión sobre los electrodos porosos.

La Fig. 48 muestra la distribución de corrientes dentro del canal de flujo de la celda completa, se logra apreciar una perturbación de las líneas de flujo al hacer contacto con los electrodos porosos (Fig. 48a), generando desviaciones de las corrientes. De acuerdo con la Fig. 48b, los electrodos porosos reciben una mayor presión de lado izquierdo por que el fluido preferentemente ingresa ahí dada la geometría propuesta.

El incremento de la presión en el área de los electrodos es consecuencia de un incremento en la velocidad de flujo en esas zonas por consecuencia un mayor incremento de masa, lo anterior da como resultado un valor de corriente mayor.

Construcción del prototipo de batería de flujo

Para la construcción de la celda que se utilizará en las pruebas de batería, se realizó el diseño en SolidWorks de una celda de flujo con 1 entrada y 1 salida que, en paralelo con otra de las mismas características, y separadas por una membrana, permite obtener una celda completa (Fig. 49).



Fig. 49 Canales de flujo obtenidos mediante impresión en 3D utilizando materiales de nylon y ABS.

Pruebas de transporte de masa

Para evaluar el transporte de masa del sistema se empleó en medio acuoso el arreglo de celda completo como se muestra en la Fig. 50. La finalidad de este estudio era definir la mejor velocidad de flujo en el sistema a fin de favorecer en la medida de lo posible el transporte de masa.

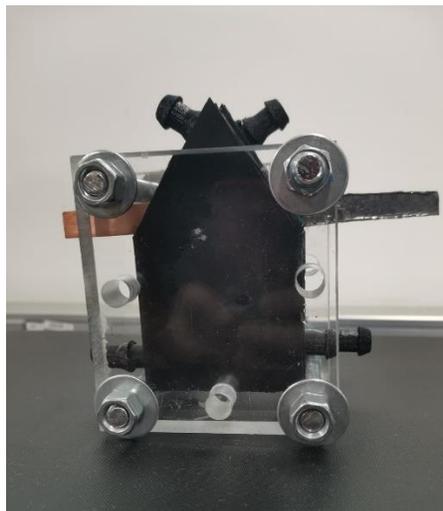


Fig. 50 Batería de flujo con electrodos planos de cobre-grafito y filtros de carbono para incrementar el área superficial.

Mediante una fuente de poder de corriente directa marca EZ Digital modelo GP-4303DU y dos bombas peristálticas de la marca masterflex modelo I/s series, se realizaron las pruebas de transporte de masa en medio acuoso empleando soluciones de Ferro y Ferricianuro, esto con la finalidad de estudiar diferentes flujos de entrada y aplicando escalones de potencial.

En la Fig. 51, se muestran los resultados de corriente vs potencial aplicado a diferentes flujos volumétricos (25 mL/min hasta los 375 mL/min). Los estudios demuestran una correlación importante en todas las velocidades de entrada empleadas, se observa una corriente límite del sistema con electrodos de grafito a partir de los 600 mV de potencial de celda para la velocidad de entrada más baja, esta meseta de corriente se mantiene a potenciales mayores hasta que se rompe el equilibrio y se desarrollan reacciones secundarias dentro del sistema.

Al incrementar la velocidad del flujo de entrada, evidentemente el aumento en el transporte de masa por efecto de la hidrodinámica del sistema promueve una mayor disponibilidad de especies en la interfaz metálica y por consiguiente un incremento en los valores de corriente. Se pueden observar desplazamientos de la corriente límite a potenciales más electropositivos, lo cual está asociado con fenómenos de caída óhmica.

A 375 mL/min, la corriente límite, o limitación del sistema para transformar las especies no se presenta en ningún momento, por lo que podemos inferir que el sistema se encuentra bajo un régimen de control mixto, donde el transporte de masa y carga no

limitan en su totalidad las reacciones de especies-electrodo. En este sentido se puede suponer que el sistema se encuentra limitado por el transporte de carga, aunque por la geometría del diseño y la separación de los electrodos, es posible atribuir también una contribución resistiva lo cual afecta directamente el sobrepotencial de la batería.

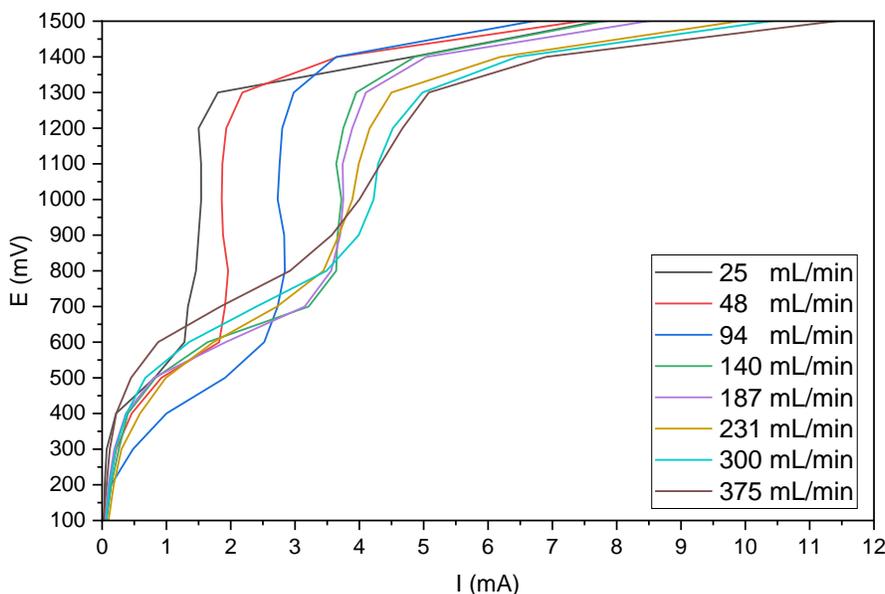


Fig. 51 Gráficos de corriente vs potencial a diferentes flujos volumétricos, empleando electrodos planos de grafito como ET y CE, además de filtros de carbono para incrementar el área superficial.

Utilizando electrodos de grafito y cobre se observa en la Fig. 52 que, en todas las velocidades estudiadas, se alcanza a observar una corriente límite del sistema, este hecho está asociado a la cinética del cobre, la cual es más rápida que la de grafito, por lo que el transporte de masa es quién limita la reacción electroquímica en todas los flujos empleados [102].

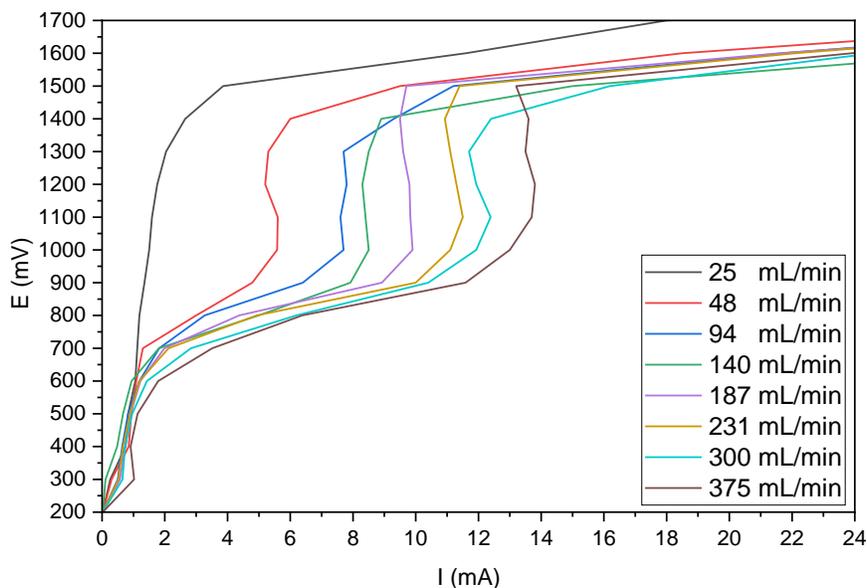


Fig. 52 Gráficos de corriente vs potencial a diferentes flujos volumétricos, empleando electrodos planos de grafito y cobre como ET y CE respectivamente y filtro de carbono para incrementar el área superficial.

Considerando que, los mayores potenciales de celda del sistema de acuerdo con la tabla 12 es mediante el empleo de electrodos de cobre y grafito, y que, en esta configuración (cobre-grafito), los resultados de corriente límite son mayores (consecuencia de emplear electrodos diferentes) y se presentan en todas los flujos de entrada estudiados, se propone el estudio de la batería se enfoque a partir de los 100 mL/min y hasta los 300 mL/min de manera que se alcance el mayor transporte de masa en el sistema pero también que no se afecte la turbulencia interna en el sistema.

Para los estudios en medio aprótico, el material de construcción inicialmente propuesto era ABS, ya que su fabricación se realizaría mediante impresión 3D, sin embargo, la incompatibilidad del material con el acetonitrilo requirió de la búsqueda de otro material, siendo necesaria la fabricación de la celda a través de un torno y empleando polipropileno debido a su resistencia a ese tipo de solventes de cadena larga.

Con la disponibilidad de todos los materiales necesarios, se armó al celda de polipropileno siguiendo el arreglo de la Fig. 53.

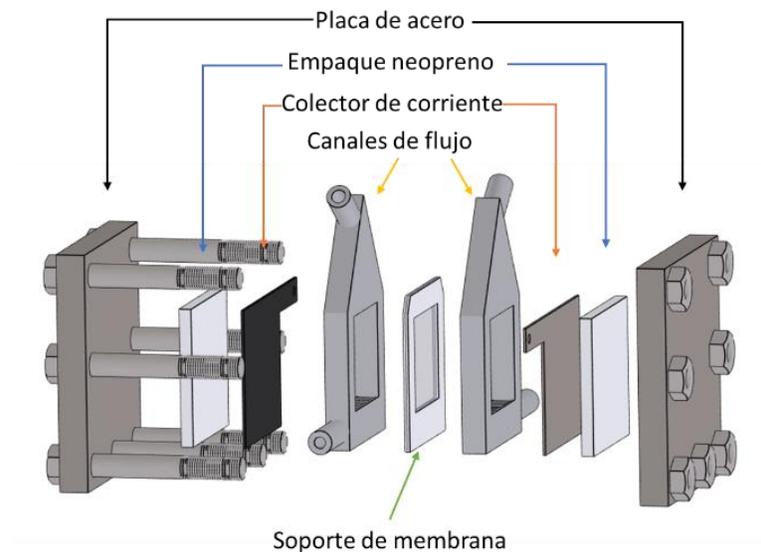


Fig. 53 Arreglo de batería empleado para mediciones de densidades de corriente.

De acuerdo con los resultados discutidos previamente y con ayuda de la tabla 13 se definió que, los mayores potenciales de celda se obtenían con el empleo de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en el catolito y $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)_3$ en el anolito en acetonitrilo y electrolito soporte de TBAPF_6 0.1 M, con electrodo de trabajo de grafito y cobre respectivamente, ambos con un área superficial de 21 cm^2 , además se seleccionó la velocidad de flujo de 300 ml/min de acuerdo con los resultados de la Fig. 52.

Una primer medición del sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)_3$ con electrodos de Grafito y Cobre respectivamente confirma el potencial teórico del sistema calculado en la tabla 13 obteniendo un potencial de celda de 1.185 V de acuerdo con la Fig. 54.

Antes de realizar las mediciones de densidades de corriente, es importante conocer el valor de resistencia de nuestra batería y si es posible disminuir lo mayormente posible, esto con la finalidad de evitar pérdidas de corriente por efecto del sobrepotencial de activación del sistema, mismo fenómeno que se explica más adelante. Por lo anterior, se realizaron mediciones de impedancia en altas frecuencias para la celda completa.

Impedancia de la batería y densidades de corriente y potencia

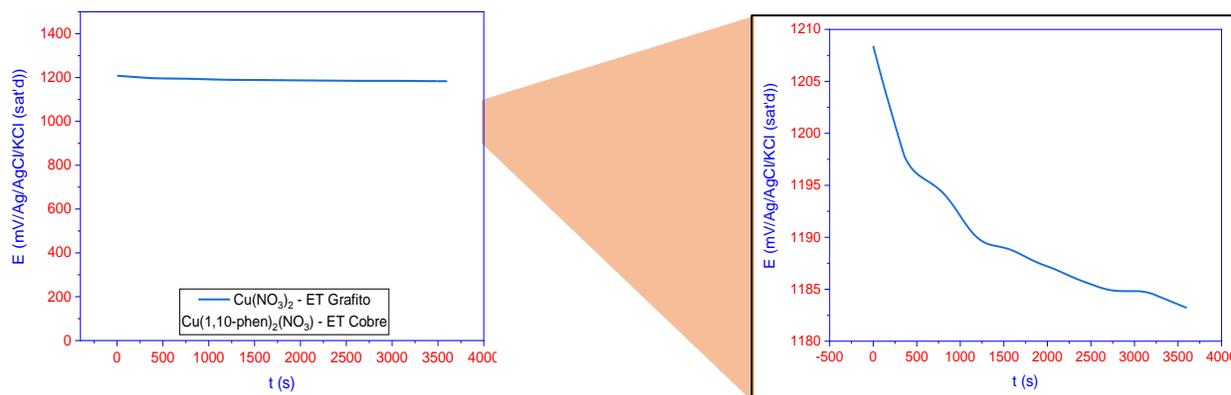


Fig. 54 Potencial a circuito abierto de la celda completa utilizando acetonitrilo (MeCN) y TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte.

En la Fig. 54 muestran el comportamiento del potencial de celda en función del tiempo, la disminución de potencial alrededor de 30 mV/Ag|AgCl se debe a las reacciones de oxidación y reducción de los electrodos en busca del equilibrio. Este potencial tiende a buscar el equilibrio entre los dos electrodos hasta que la corriente sea cercana a cero o bien que el medio se sature con los productos de reacción de acuerdo con la teoría electroquímica, la disminución del potencial se asocia también con la disminución en la concentración de oxígeno en el medio, lo cual también se relaciona con las reacciones redox de la batería.

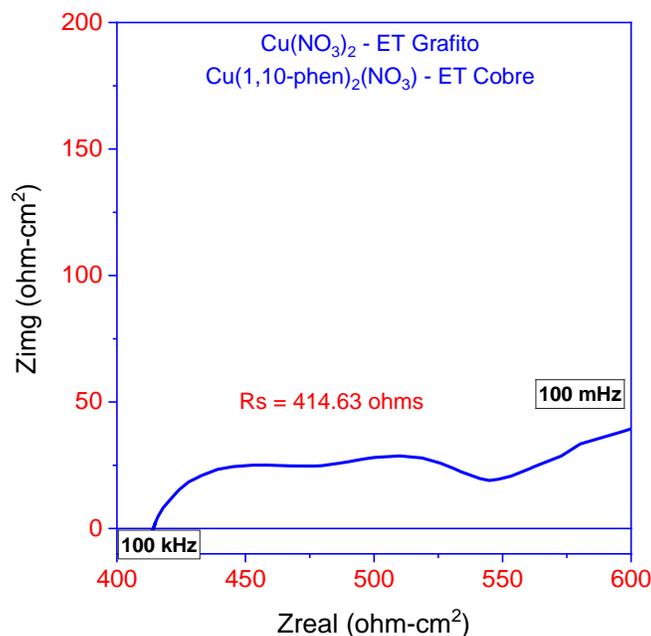


Fig. 55 Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia electroquímica obtenido para la celda completa. Visualización de la resistividad de la batería utilizando acetonitrilo (MeCN) y TBAPF₆ 0.1 M como medio y electrolito soporte, respectivamente.

Como podemos observar en la Fig. 55, el espectro de impedancia muestra un valor de resistencia a altas frecuencias alrededor de 410 ohm-cm², lo que indica un valor de resistividad alto, atribuido a la baja concentración de electrolito soporte, pero también a los componentes que integran la batería, es decir es un valor de resistencia que involucra la resistencia de la membrana, de las conexiones eléctricas, de los electrodos y de la separación entre ellos, resultando en un sobrepotencial de activación muy alto y reduciendo la eficiencia de la batería.

Para comprender mejor lo que ocurre en estos casos, a continuación se explican las características principales de los diferentes tipos de polarización que pueden afectar el sistema (Fig. 56). Los principales fenómenos que causan las pérdidas de corriente de una batería se dividen en tres, la primera de ellas denominada, polarización por activación, este tipo de fenómeno ocurre como consecuencia de un desgaste energético del sistema para lograr romper la barrera para que las reacciones electroquímicas tengan lugar. En la zona intermedia se encuentran las pérdidas por resistencias o caídas óhmica y se relacionan a las pérdidas de voltaje causadas por la resistencia asociada a los componentes de la batería, es decir a los electrodos, el medio electrolítico y todas las

conexiones eléctricas del sistema. Estas pérdidas de voltaje son proporcionales a la densidad de corriente, además otros factores como la naturaleza de los electrodos y la temperatura pueden contribuir a esta problemática. Finalmente, las pérdidas por concentración, resultan de una caída de concentración de los reactantes en la superficie de los electrodos, es decir, se consumen a velocidades mayores que las que se pueden suministrar, resultando en caídas de corriente y un fenómeno controlado por el transporte de masa

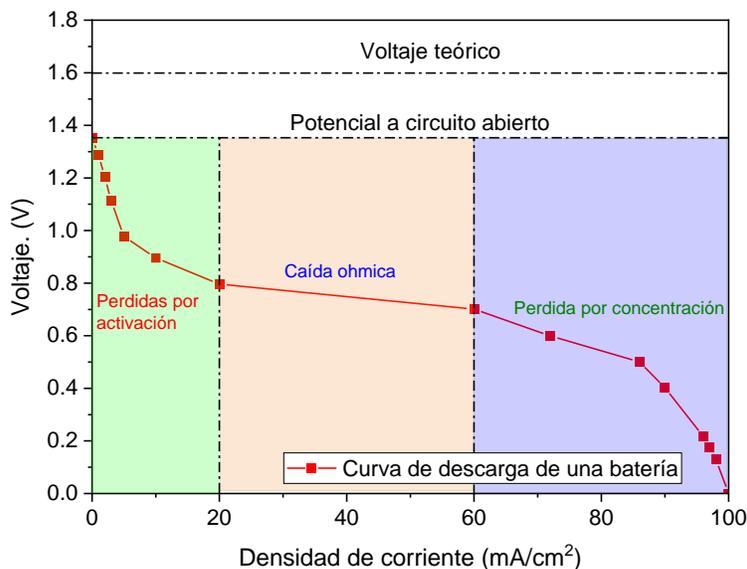


Fig. 56 Curva de descarga típica de una batería de Vanadio incluyendo los tipos de polarización que la afectan.

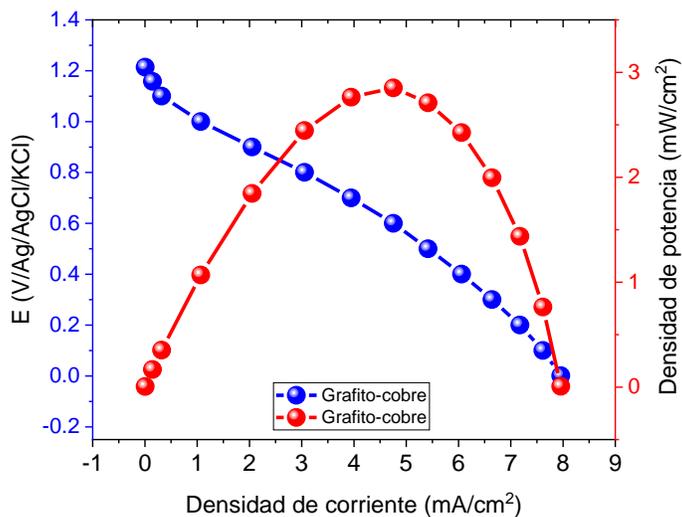


Fig. 57 Curva de polarización y potencia de la batería de flujo redox de cobre-grafito en $\text{Cu}(1,10\text{-fen})_2(\text{NO}_3)$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ durante la descarga con TBAPF_6 0.1 M.

Por efecto de la polarización por activación, el potencial ideal de la celda decrece hasta 1 V, además en la región por caída óhmicas, se aprecia una pendiente bastante pronunciada atribuida al efecto de la resistencia de la batería (Circuito interno) lo cual promueve un decaimiento significativo de la corriente del sistema. Alrededor de los 7 mA/cm² la polarización por concentración toma lugar, resultando en la caída de potencial y corriente de manera instantánea, dando por hecho el consumo total de la batería. Es importante mencionar que, para fines de operación un voltaje inferior a 0.6 V ya es deficiente para poder satisfacer una necesidad energética, de ahí la importancia del escalamiento de este tipo de sistemas en forma de módulos continuos.

Una nueva medición llevada a cabo, con el aumento de electrolito soporte para tratar de compensar la caída óhmica de la batería, se muestra en la Fig. 58.

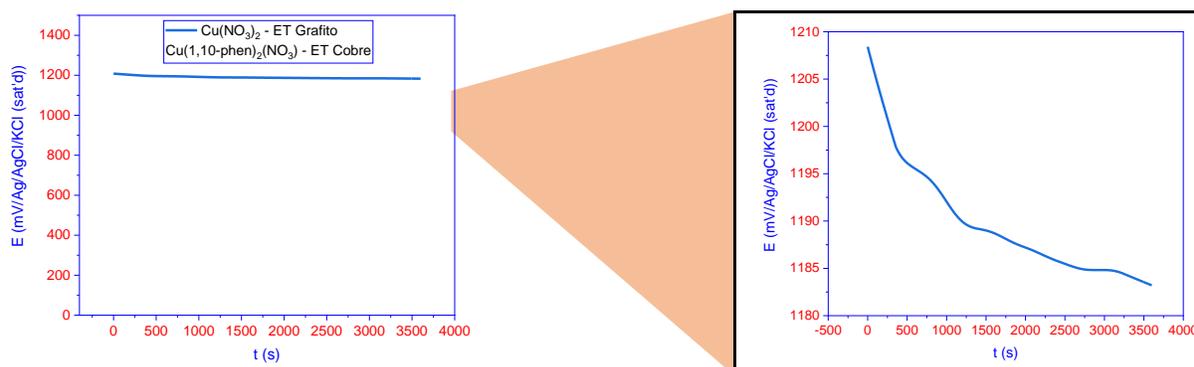


Fig. 58 Potencial a circuito abierto de la celda completa utilizando acetonitrilo (MeCN) y TBAPF₆ 0.3 M como electrolito soporte.

El incremento de la concentración en el electrolito soporte de 0.1 M a 0.3 M no proporciona ninguna contribución al potencial de celda de acuerdo con la Fig. 58, sin embargo, la resistencia de la celda completa al incremento de la concentración de la sal si logra disminuir alrededor de 200 ohm-cm² de acuerdo con el diagrama de impedancia de la Fig. 59. En este punto es pertinente decir que, dado que el único parámetro que se modificó respecto a los establecidos en la medición de la Fig. 54, fue la concentración del electrolito soporte, los valores de impedancia de la batería que no pueden disminuirse más están asociados con la impedancia de la membrana, de los electrodos utilizados y de las conexiones eléctricas.

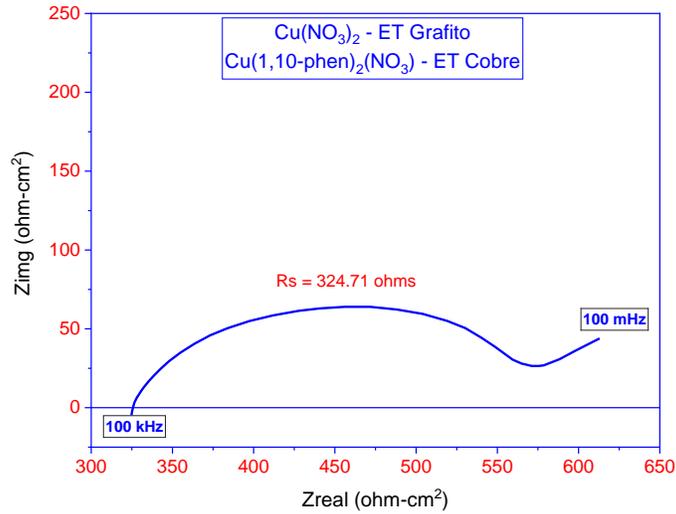


Fig. 59 Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia electroquímica obtenido para la celda completa. Visualización de la resistividad de la batería utilizando acetonitrilo (MeCN) y TBAPF₆ 0.3 M como medio y electrolito soporte, respectivamente.

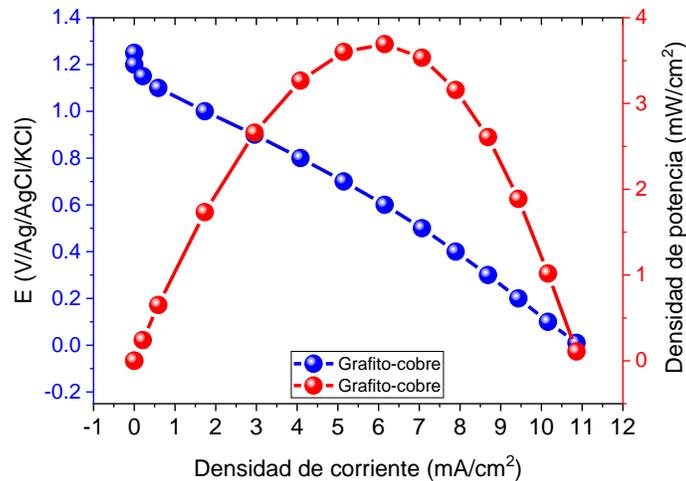


Fig. 60 Curva de polarización y potencia de la batería de flujo redox de cobre-grafito en $\text{Cu}(1,10\text{-phen})_2(\text{NO}_3)$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ durante la descarga con TBAPF₆ 0.3 M.

Las nuevas curvas de descarga de la Fig. 60, evidencian un decaimiento de la densidad de corriente, similar a lo presentado en la Fig. 57 con la concentración de electrolito soporte de 0.1 M, incluso, la pendiente atribuida a la zona de resistencia óhmica parece no cambiar nada, es decir que, aunque la impedancia de la celda disminuyó con el aumento de la concentración del electrolito soporte, esta no es suficiente para compensar la caída de la corriente. Además, a potenciales cercanos a 0 V, no se observa un comportamiento de polarización por concentración controlando al sistema lo cual evidencia que, las reacciones de transferencia de carga no están siendo

tan rápidas como para requerir de mayor concentración de especies en la interfase, o bien, que la velocidad de difusión de especies en el medio es lo suficientemente rápida para compensar las pérdidas de iones en la interfase.

La comparación de curvas de polarización de la Fig. 61 deja en claro que, el incremento de la concentración de electrolito soporte favorece el rendimiento de la batería en densidad de corriente y potencia, es claro que si seguimos aumentando la concentración de TBAPF₆, el rendimiento mejorará aún más, sin embargo, debido a la disponibilidad del reactivo, las mediciones se limitaron a las concentraciones de 0.1 y 0.3 M.

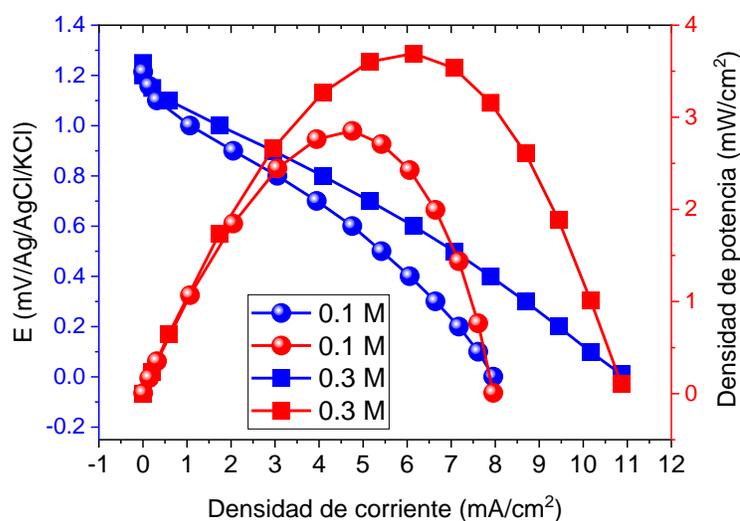


Fig. 61 Comparativa de curvas de polarización y potencia de la BFR de cobre-grafito en Cu(1,10-fen)₂(NO₃)₂ y Cu(NO₃)₂ durante la descarga. TBAPF₆ a 0.1 y 0.3 M.

Evidentemente, la resistencia de la batería está por encima de los valores óptimos para su funcionamiento eficiente, sin embargo, vale la pena evaluar su estabilidad en función de algunas corrientes de descarga para obtener un panorama amplio de las mejoras que puede recibir el modelo para próximos estudios.

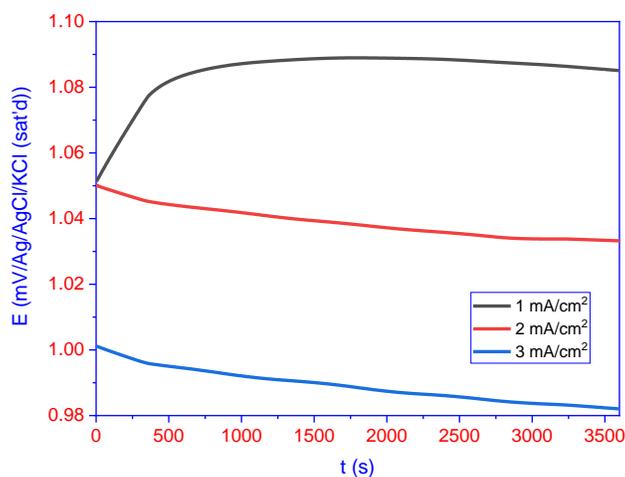


Fig. 62 Estabilidad de BFR durante 1 hora a -1 mA/cm^2 , -2 mA/cm^2 y -3 mA/cm^2 .

En la Fig. 62 se muestran las curvas de estabilidad de la batería, a diferentes corrientes de descarga, estos valores de densidades de corriente fueron seleccionados como resultados de las curvas de descarga donde la polarización por activación ha sido superada.

Al parecer a 1 mA/cm^2 el potencial de la batería es capaz de mantener su estabilidad durante los 3600 segundos de monitoreo, lo cual es gracias a la naturaleza de los electrodos empleados, específicamente el cobre, así como a la concentración de las sales empleadas.

A 2 y 3 mA/cm^2 de descarga, la batería muestra signos de pérdida de estabilidad en el potencial decreciendo de 1.05 V a 1.035 V para el primer caso y de 1 V a 0.985 V para el segundo, lo cual es causado por la alta resistencia encontrada en la batería. Es comprensible que, el voltaje de celda en el circuito tenga mayor deterioro a medida que transcurre el tiempo por la distancia entre los electrodos de la batería y la resistencia de la membrana, resultando en caídas de voltaje un tanto aceleradas para la primer hora de medición.

CONCLUSIONES

En este estudio se realizó una caracterización electroquímica y física de pares redox basados en cobre para ser utilizados en un sistema RFB empleando electrolitos acuosos y apróticos a bajas concentraciones de cobre para evitar interferencias en las técnicas espectrofotométricas aquí empleadas. De los resultados encontrados, se puede observar que en soluciones acuosas con ligantes Cl^- y NO_3^- , el cobre se reduce electroquímicamente muy bien sobre electrodos de carbón, sin embargo, los espectros UV-Visible no muestran una señal fuerte en longitudes de onda cercanas a 500 nm, que es donde comúnmente aparece la señal de Cu^+ . De acuerdo con la literatura, es evidente que es necesario lograr la estabilización de los complejos de Cu^+ para que estos electrolitos puedan ser utilizados como media celda en una batería de flujo redox. Para ambos ligantes acuosos, los depósitos de cobre presentan muy buena distribución y geometría, siendo incluso los depósitos de CuCl_2 los más uniformes, mientras que los obtenidos a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ parecen tener un área efectiva mayor, pero con una morfología tipo estalactita, que podría favorecer la pérdida de capacidad en la batería, por la precipitación de las dendritas metálicas formadas.

Probando los mismos ligantes en los electrolitos apróticos, los voltamogramas muestran los 4 picos característicos de los cambios en el estado de oxidación del cobre, sin embargo, estos presentan un mayor desplazamiento, a diferencia del medio acuoso, por lo que sugieren un mayor potencial de celda. Los espectros UV-Visible para el medio aprótico no muestran la presencia de Cu^+ , sin embargo, en algunos casos, es posible apreciar la disminución en los valores de absorbancia de Cu^{2+} , donde una fuerte afinidad de unión es inferida, atribuida a una transición de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) con una respuesta de señal leve en la región de 400-500 nm, lo que sugiere un cambio en el estado de oxidación atribuible a la presencia de Cu^+ estable en el electrolito.

Es importante señalar que el sistema de cobre con ligando NO_3^- en medios apróticos muestra un comportamiento promisorio para ser utilizado en un concepto de RFB, sin embargo, se sugiere que la estabilización de las especies Cu^+ mediante reacciones químicas o utilizando complejos, es un tema de estudio para futuras investigaciones, ya que permite su uso en baterías de flujo redox sin perder eficiencia en el sistema en función de los ciclos de carga y descarga.

Los diagramas EIS muestran una relación importante con las respuestas VC en potenciales donde se dan los fenómenos de nucleación de las especies de cobre en las sales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, además, el análisis realizado sustenta lo evidenciado en las micrografías MEB y espectros UV-VIS.

La formación de complejos de 1,10-fen y 2,2-bipi con compuestos de cobre (II) tienen una gran capacidad para estabilizar el par redox $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$, sin embargo, no permiten la reducción del par $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{0})$ que se vuelve problemático para el propósito de este proyecto. Para el caso de los compuestos sin complejos, los valores de absorbancia no parecen denotar un cambio significativo en el estado de oxidación. Los nitratos de cobre con y sin fenantrolina presentan un mejor comportamiento de los potenciales de celda utilizando electrodos de cobre y grafito en comparación con el resto de materiales y medios. Usando electrodos de cobre y carbono en compuestos coordinados y no coordinados, muestran un potencial de celda de aproximadamente 1,2 V.

Los estudios de hidrodinámica ofrecieron una perspectiva diferente sobre el favorecimiento del transporte de masa del sistema, es lógico que un aumento en el flujo de entrada promueve una mayor cantidad de especies transformadas, sin embargo, los estudios de CFD nos dicen que, velocidades de flujo muy elevadas podrían dar lugar a vórtices dentro de la celda los cuales podrían no favorecer la conversión de especies, siendo necesaria la validación experimental para este caso.

Las simulaciones computacionales permitieron validar la hidrodinámica del sistema y del transporte de masa bajo las condiciones operacionales de interés. Aunque en algunos casos, se presentan distribuciones del campo de velocidad más significativas que otras, bajo ciertas velocidades, se asegura una uniformidad del flujo, además, la distribución de concentración sobre electrodos porosos se beneficia más con velocidades de entrada altas puesto que la distribución de especies y flujo se orienta más a la interfaz electrodo, solución. Es evidente que, el uso de electrodos porosos favorece la disminución del tiempo de residencia de las especies, gracias a que actúan como micro canales que redistribuyen el flujo, lo cual no ocurre con electrodos planos.

Las curvas de descarga de la batería realizados como un estudio preliminar, muestran una alta resistencia en el sistema a causa del diseño de celda empleado, además de la presencia de una membrana entre los compartimentos del catolito y anolito,

lo que en consecuencia genera pérdidas de corriente por polarización óhmica. Aunque estas resistencias encontradas en los experimentos finales son un limitante para el actual modelo propuesto, es importante mencionar que, con la reingeniería en general del modelo se pueda eliminar esta contribución resistiva en un alto índice, lo cual podría poner el sistema de cobre-grafito en una opción competitiva en cuanto a aplicaciones energéticas.

Por lo anterior, es importante que, próximos estudios se sigan realizando sobre el sistema actual, de manera que, se optimice el rendimiento del sistema para eliminar en la medida de lo posible las pérdidas de corriente por efecto de la polarización, además de que se puedan validar las capacidades de almacenamiento de la batería en un dispositivo comercial para poder considerar su aplicación en beneficio de la sociedad, como método alternativo del almacenamiento de energía a partir de fuentes renovables, las cuales como se ha hecho hincapié desde un inicio, buscan sustituir en la medida de lo posible, el uso de energía proveniente de recursos fósiles los cuales han causado efectos adversos al planeta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ulises Cano Castillo, Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica, boletín iie, septiembre/octubre de 1999.
- [2] IEA (2021), Key World Energy Statistics 2021, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>, License: CC BY 4.0
- [3] Alexis Cruz Zabalegui, Fernando Felipe Rivera Iturbe, René Antaño López. evaluación experimental del cobre para almacenamiento de energía renovable. Revista Nthe, Edición especial, julio 2021: pp. 48-57, ISSN: 2007-9079.
- [4] Geraldine Duffour, Quentin Bchin, Enerdata - GLOBAL ENERGY TRENDS – 2023 EDITION. www.enerdata.net.
- [5] M. Skyllas-Kazacos, M.H. Chakrabarti, S.A. Hajimolana, F.S. Mjalli, M. Saleem, Progress in flow battery research and development, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) R55-R79.
- [6] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, Recent progress in redox flow battery research and development, Adv. Func. Mater. 23 (2013) 970-986.
- [7] P. Leung, X. Li, C. Ponce de León, L. Berlouis, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, RSC Adv. 2 (2012) 10125-10156.
- [8] Wu, F.; Xie, J.; Zhu, Z. 1,10-phenanthroline: A versatile ligand to promote copper-catalyzed cascade reactions. Appl. Organomet. Chem. 2020, 34, e5926. <https://doi.org/10.1002/aoc.5926>
- [9] Kellett, A.; Howe, O.; O'Connor, M.; McCann, M.; Creaven, B.S.; McClean, S.; Foltyn-Arfa Kia, A.; Casey, A.; Devereux, M. Radical-induced DNA damage by cytotoxic square-planar copper(II) complexes incorporating o-phthalate and 1,10-phenanthroline or 2,2'-dipyridyl. *Free Radic. Biol. Med.* **2012**, 53, 564–576. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2012.05.034>.
- [10] Kellett, A.; Connor, M.O.; Mccann, M.; Mccnamara, M.; Lynch, P.; Rosair, G.; Mckee, V.; Creaven, B.; Walsh, M.; Mcclean, S.; et al. Bis-phenanthroline copper(ii) phthalate complexes are potent in vitro antitumour agents with 'self-activating' metallo-nuclease and dna binding properties. *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 1024–1027. <https://doi.org/10.1039/C0DT01607A>.

[11] Coyle, B.; Kinsella, P.; McCann, M.; Devereux, M.; O'Connor, R.; Clynes, M.; Kavanagh, K. Induction of apoptosis in yeast and mammalian cells by exposure to 1,10-phenanthroline metal complexes. *Toxicol. Vitro*. **2004**, *18*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2003.08.011>.

[12] Malachy McCann, Majella Geraghty, Michael Devereux, Denis O'Shea, James Mason, Luzveminda O'Sullivan, "Insights Into the Mode of Action of the Anti-Candida Activity of 1,10-phenanthroline and its Metal Chelates", *Metal-Based Drugs*, vol. 7, Article ID 930520, 9 pages, 2000. <https://doi.org/10.1155/MBD.2000.185>

[13] Coyle, B., Kavanagh, K., McCann, M. et al. Mode of anti-fungal activity of 1,10-phenanthroline and its Cu(II), Mn(II) and Ag(I) complexes. *Biometals* *16*, 321–329 (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1020695923788>

[14] Zhen-Yu Li, Duan-Jun Xu, Wei-Liang Shi, De-Yu Chen, Jing-Yun Wu, Michael Y. Chiang, Synthesis, Characterization and Crystal Structure of (2, 2'-Bipyridine) (μ -maleato) copper (II) Dihydrate, *Chinese journal of chemistry*, Volume20, Issue 4, April 2002, Pages 390-394. <https://doi.org/10.1002/cjoc.20020200418>

[15] Qian-Yong Cao, Xin Gan, Wen-Fu Fu, Synthesis, characterization, spectroscopic and electrochemical properties of new mono- and binuclear copper(I) complexes with substituted 2,2'-bipyridine, *Chinese journal of chemistry*, Volume22, Issue 11, November 2004, Pages 1283-1287. <https://doi.org/10.1002/cjoc.20040221114>.

[16] Y. Li, J. Sniekers, J. Malaquias, X. Li, S. Schaltin, L. Stappers, K. Binnemans, J. Fransaer, I.F.J. Vankelecoma, A non-aqueous all-copper redox flow battery with highly soluble active species, *Electrochim. Acta* *236* (2017) 116.

[17] C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, F. Xing, Vanadium flow battery for energy storage: prospects and challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* *4* (2013) 1281-1294.

[18] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications, *Energy Environ. Sci.* *4* (2011) 1147-1160.

[19] Adam Z. Weber • Matthew M. Mench, Jeremy P. Meyers • Philip N. Ross, Jeffrey T. Gostick • Qinghua Liu, Redox flow batteries: a review, *J Appl Electrochem* (2011) 41:1137–1164.

[20] N. R. C. Committee for the National Academies Summit on America's Energy Future (2008) *The national academies summit on America's energy future: summary of a meeting*. National Academies Press, Washington, DC.

- [21] Grigorii L. Soloveichik, Flow Batteries: Current Status and Trends, *Chem. Rev.* 2015, 115, 11533-11558
- [22] G.J. May, A. Davidson, B. Monahov, Lead batteries for utility energy storage: A review, *J. Energy Storage* 15 (2018) 145–157, <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>.
- [23] A. Hirsch, Y. Parag, J. Guerrero, Microgrids: A review of technologies, key drivers, and outstanding issues, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 90 (September 2017) (2018) 402–411, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.040>.
- [24] C.K. Das, O. Bass, G. Kothapalli, T.S. Mahmoud, D. Habibi, Overview of energy storage systems in distribution networks: placement, sizing, operation, and power quality, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91 (March 2018) (2018) 1205–1230, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.068>.
- [25] M. Baumann, M. Weil, J.F. Peters, N. Chibeles-Martins, A.B. Moniz, A review of multi-criteria decision making approaches for evaluating energy storage systems for grid applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 107 (September 2018) (2019) 516–534, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.016>.
- [26] M.S. Guney, Y. Tepe, Classification and assessment of energy storage systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 75 (February 2016) (2017) 1187–1197, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.102>.
- [27] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation, *Appl. Energy* 137 (2015) 511–536, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.081>.
- [28] H. Zheng, T. Wang, R. Zhao, J. Chen, L. Li, $\{\text{LiMn}\}_2\text{O}_4$ microspheres as highperformance cathode materials for Li-ion batteries, in: *{IOP} Conference Series: Earth and Environmental Science* 108, 2018, p. 22011, <https://doi.org/10.1088/1755-1315/108/2/022011>.
- [29] Z. Wang, et al., Structure and electrochemical performance of LiCoO_2 cathode material in different voltage ranges, *Ionics (Kiel)* 20 (11) (2014) 1525–1534, <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1098-z>.

- [30] W. Du, N. Xue, A.M. Sastry, J.R.R.A. Martins, W. Shyy, Energy density comparison of Li-ion cathode materials using dimensional analysis, *J. Electrochem. Soc.* 160 (8) (2013) A1187–A1193, <https://doi.org/10.1149/2.069308jes>.
- [31] Thaller, L. H. Electrically rechargeable redox flow cells; NASA Lewis Research Center: Cleveland, OH, 1974.
- [32] C. Jia, J. Liu, C. Yan, A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 195 (2010) 4380–4383.
- [33] Q. Zheng, F. Xing, X. Li, T. Liu, Q. Lai, G. Ning, H. Zhang, Investigation on the performance evaluation method of flow batteries, *J. Power Sources* 266 (2014) 145-149
- [34] A.M. Pezeshki, J.T. Clement, G.M. Veith, T.A. Zawodzinski, M.M. Mench, High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation, *J. Power Sources* 294 (2015) 333-338.
- [35] X.L. Zhou, Y.K. Zeng, X.B. Zhu, L. Wei, T.S. Zhao, A high-performance dualscale porous electrode for vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources* 325 (2016) 329-336.
- [36] N. Group (2010) Advanced materials and devices for stationary electrical energy storage applications, Nexight Group.
http://energy.tms.org/docs/pdfs/Advanced_Materials_for_SEES_2010.pdf
- [37] Xi, J.; Wu, Z.; Qiu, X.; Chen, L. Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *J. Power Sources* 2007, 166 (2), 531–536.
- [38] Schulte, D.; Drillkens, J.; Schulte, B.; Sauer, D. U. Nafion Hybrid Membranes for Use in Redox Flow Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157 (9), A989–A992.
- [39] Chen, D.; Hickner, M. A.; Agar, E.; Kumbur, E. C. Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium redox flow batteries. *Electrochem. Commun.* 2013, 26, 37–40.
- [40] G. Kear, A.A. Shah, F.C. Walsh, Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects, *Int. J. Energy Res* 36 (2012) 1105.

- [41] G. Lacarbonara, L. Faggiano, S. Porcu, P.C. Ricci, S. Rapino, D.P. Casey, J.F. Rohan, C. Arbizzani, Copper Chloro-Complexes Concentrated Solutions: An Electrochemical Study, *Batteries* 7 (2021) 83.
- [42] I. Benesperi, R. Singh, M. Freitag, Copper Coordination Complexes for Energy-Relevant Applications, *Energies* 13 (2020) 2198.
- [43] L. Sanz, D. Lloyd, E. Magdalena, J. Palma, K. Kontturi, Description and performance of a novel aqueous all-copper redox flow battery, *J. Power Sources* 268 (2014) 121-128.
- [44] C. Nila and I. González, The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions, *J. Electroanal. Chem.* 401 (1996) 171.
- [45] I. Benesperi, R. Singh, M. Freitag, Copper Coordination Complexes for Energy-Relevant Applications, *Energies* 13 (2020) 2198.
- [46] Y. Li, J. Sniekers, J. Malaquias, X. Li, S. Schaltin, L. Stappers, K. Binnemans, J. Fransaer, I.F.J. Vankelecom, A non-aqueous all-copper redox flow battery with highly soluble active species, *Electrochim. Acta* 236 (2017) 116.
- [47] K. Ozutsumi, T. Kawashima, *Inorg. Chim. Acta* 1991, 180, 231.
- [48] S. Koner, A. Ghosh, N. Ray Chaudhuri, A. K. Mukherjee, M. Mukherjee, R. Ikeda, *Polyhedron* 1993, 12, 1311.
- [49] E. Garribba, G. Micera, D. Sanna, L. S. Erre, *Inorg. Chim. Acta* 2000, 299, 253.
- [50] Stability constants of metal-ion complexes. Part A : inorganic ligands / compiled by Erik Hgfeldt. - Oxford : Pergamon : 1982 - 310 p. : IUPAC Chemical Data Series vol. 21. ISBN: 0-08-020959-9.
- [51] Stability constants of metal-ion complexes. Part A : inorganic ligands / compiled by Erik Hgfeldt. - Oxford : Pergamon : 1982 - 310 p. : IUPAC Chemical Data Series vol. 21. ISBN: 0-08-020959-9.
- [52] P. G. Sammes, G. Yahioğlu, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 23, 327.
- [53] A. Bencini, V. Lippolis, *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 2096.
- [54] P. Alreja, N. Kaur, *RSC Adv.* 2016, 6, 23169
- [55] G. A. L'Herreux and A. E. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 481 (1966).

- [56] H. Sigel and D. B. McCormick, *Accts Chem. Res.* 3, 201. (1970).
- [57] R. Griesser and H. Sigel, *Inorg. Chem.* 9, 1238 (1970).
- [58] H. Sigel, P. R. Huber, R. Griesser and B. Prijs, *Inorg. Chem.* 12, 1198 (1973).
- [59] R.N. Patel, Nripendra Singh, K.K. Shukla, J. Niclós-Gutiérrez, A. Castineiras, V.G. Vaidyanathan, Balachandran Unni Nair. Characterization and biological activities of two copper(II) complexes with diethylenetriamine and 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline as ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Volume 62, Issues 1–3. 2005. Pages 261-268. ISSN 1386-1425. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.12.034>.
- [60] Fei BL, Li W, Xu WS, Li YG, Long JY, Liu QB, Shao KZ, Su ZM, Sun WY. Two novel copper complexes of 2,2'-bipyridine: evaluation of the DNA binding and cytotoxic activity. *J Photochem Photobiol B.* 2013 Aug 5;125:32-41. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2013.04.011. Epub 2013 May 9. PMID: 23727617.
- [61] Esan, O. C.; Shi, X.; Pan, Z.; Huo, X.; An, L.; Zhao, T.S. Modeling and simulation of flow batteries. *Adv. Energy. Mater.* 2020, 10, 2000758.
- [62] Aurora Ramos, A Margarita Miranda-Hernández, Ignacio González, "Influence of Chloride and Nitrate Anions on Copper Electrodeposition in Ammonia Media," *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (4)C315-C321, 2001.
- [63] D. Starosvetsky, O. Khaselev, M. Auinat, Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5660e5668.
- [64] S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio, Y. Massiani, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3105e3113.
- [65] C. Nila and I. González, "The role of pH and Cu (II) concentration in the electrodeposition of Cu (II) in NH₃," vol. 401, pp. 171–182, 1996.
- [66] Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley.
- [67] S. Fletcher, Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 917.
- [68] P. Peljo, D. Lloyd, N. Doan, M. Majaneva, K. Kontturi, Towards A Thermally Regenerative All-Copper Redox Flow Battery, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 2831.
- [69] H. Zhao, J. Chang, A. Boika, A.J. Bard, *Anal. Chem.* 85 (2013) 7696-7703

- [70] G. Guanawardena, G. Hills and I. Montenegro, Electrochemical nucleation: Part I. General considerations, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225.
- [71] G. Guanawardena, G. Hills and I. Montenegro, Electrochemical nucleation: Part IV. Electrodeposition of copper onto vitreous carbon, *J. Electroanal. Chem.* 184 (1985) 357.
- [72] Mennucci, Marina. (2011). Estudo da corrosão do cobre em meios de sulfato e de cloreto com auxílio do microeletrodo com cavidade e de uma microcélula.
- [73] Daniel Manaye Kabtamu, "The effect of adding Bi^{3+} on the performance of a newly developed iron–copper redox flow battery", Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, 10607, Taipei, *RSC Adv.*, 2018, 8, 8537.
- [74] I. Gonzalez, A. Ramos, and M. Miranda Hernández, "Influence of Chloride and Nitrate Anions on Copper Electrodeposition in Ammonia Media", *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (4) C315-C321, 2001.
- [75] Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine Pébere, Bernard Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1473–1479
- [76] Orazem, Mark & Tribollet, Bernard. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc. New York. febrero 2008. DOI:10.1002/9780470381588.
- [77] W.D. Badenhorst, L. Sanz, C. Arbizzani, L. Murtomäki, Performance improvements for the all-copper redox flow battery: Membranes, electrodes, and electrolytes. *Energ. Reports* 8 (2022) 8690.
- [78] Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents, G. Gritzner and J. Kuta (1984) *Pure Appl. Chem.*, 56, 461. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198456040461>
- [79] Kosuke Izutsu. *Electrochemistry in Non-Aqueous Solutions*. chapter 6-Potentiometry in Non-Aqueous Solutions. pp. 167-200. 2nd edition. John Wiley & Sons, Ltd, <https://doi.org/10.1002/3527600655.ch6>.
- [80] D.E. García-Rodríguez, L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes, M.A. Alatorre-Ordaz, Copper electrodeposition on glassy carbon and highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solutions, *Quim. Nova* 4 (2012) 699.
- [81] Mayra E. Manzanera-Estrada, Marisela Cruz-Ramírez, Marcos Flores-Alamo, José Miguel Gracia y Jiménez, Rodrigo Galindo-Murillo, Juan Carlos García-Ramos, Lena Ruiz-Azuara, Luis Ortiz-Frade, Effect of tunable redox behavior of bis chelate substituted 1,10-phenantroline Cu(II)

complexes on its reaction with superoxide anion in DMSO. Toward a simple criterion to identify a SOD-like mechanism, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Volume 175, 2017, Pages 118-128.

[82] Wang, Xiaoyan & Jia, Gan & Yu, Yuting & Gao, Yanfang & Zhang, Wen & Wang, Hong & Cao, Zhenzhu & Liu, Jiankang. (2015). A new homogeneous electrocatalyst for electrochemical carbonylation methanol to dimethyl carbonate. *Química Nova*. 38. 10.5935/0100-4042.20150003.

[83] N.F. Curtis, Y.M. Curtis, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 804–809.

[84] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed., 30-35 (1989), pp. 92–94.

[85] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy: 2a Ed*, Elsevier, Amsterdam, 1984.

[86] S. Tyagi, B.J. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 5 (1983) 199–203.

[87] L. Lu, S. Qin, P. Yang, M. Zhu, *Acta Cryst E60* (2004) m574–m576.

[88] Y. Lei, F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5003–5009.

[89] C.W. Lee, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 23 (1984) 837–844.

[90] R. Cottis, S. Turgoose, *Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise* (NACE International, Houston, 1999)

[91] Israel Epelboin and Michel Keddam, *Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance*, *J. Electrochem. Soc.:* electrochemical science, August 1970.

[92] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumental Analysis*, McGraw-Hill, Madrid (1993).

[93] S. Bernhard, K. Takada, D. Jenkins, Héctor D. Abruña, *Redox Induced Reversible Structural Transformations of Dimeric and Polymeric Fenanthroline-Based Copper Chelates*, *Inorg. Chem.* 41 (4) (2002) 765-772.

[94] J. F. Nierengarten, I. Nierengarten, M. Holler, A. Sournia-Saquet, B. Delavaux-Nicot, E. Leoni, F. Monti, N. Armaroli, *Dinuclear Copper(I) Complexes Combining Bis(difenyolphosphanyl) acetylene with 1,10-Fenanthroline Ligands*. *Eur. J. Inorg. Chem.* 22 (2019) 2665.

[95] V. Ramírez-Delgado, R.E. Morales-León, L.F. Hernández-Ayala, V.A. Ramírez-Coutiño, F.J. Rodríguez, G. Osorio-Monreal, J.C. García-Ramos, M. Flores-Alamo, L. Ruiz-Azuara, L.

Ortiz-Frade, First example of bridge mono-coordination mode for the ligand 1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (pdto) in a Co(II) tetrahedral complex, *Polyhedron* 74 (2014) 72.

[96] G.V. González-Mercado, C.J. González, M.I. Oliva, V. Brunetti, G.A. Eimer, Morphology of copper deposits obtained by metallic electrodeposition, *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015) 635.

[97] A. Cruz-Zabalegui, R. Antaño, F.F. Rivera. Experimental evaluation of copper redox couples in aqueous and aprotic electrolytes for their application in a flow battery. *Electrochimica Acta*, Volume 448, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142189>.

[98] A.E. Bolzán, Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid, *Electrochimica Acta*, Volume 113, 2013, Pages 706-718, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.132>.

[99] A.B.P. Lever, Electrochemical Parametrization of Metal Complex Redox Potentials, Using the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) Couple To Generate a Ligand Electrochemical Series, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1271–1285.

[100] Dixit N, Koiri RK, Maurya BK, Trigun SK, Höbartner C, Mishra L. One pot synthesis of Cu(II) 2,2'-bipyridyl complexes of 5-hydroxy-hydurilic acid and alloxanic acid: synthesis, crystal structure, chemical nuclease activity and cytotoxicity. *J Inorg Biochem.* 2011 Feb;105(2):256-67. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2010.11.006. Epub 2010 Nov 13. PMID: 21194626.

[101] Bengoa, C., Montillet, A., Legentilhomme, P., Legrand, J., 2000. Characterization and modeling of the hydrodynamic behavior in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell by direct flow visualization and residence time distribution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2199–2206

[102] Eligio P. Rivero, Fernando F. Rivera, Martín R. Cruz-Díaz, Elvia Mayen, Ignacio González. Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Research and Design.* Volume 90, Issue 11, 2012. Pages 1969-1978. ISSN 0263-8762. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.010>.