



Treball Final de Grau

Design of new electroactive fluids for redox flow batteries based on quinones.

Diseño de nuevos fluidos electroactivos para baterías de flujo redox basados en quinonas.

Daniel Rueda García

June - 2014

Aquesta obra esta subjecta a la llicència de:
Reconeixement–NoComercial–SenseObraDerivada



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>

“Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas”

Marie Curie

Quiero agradecer enormemente al profesor Pedro Gómez Romero la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación y sobre todo lo mucho que he aprendido gracias él, más allá de lo que haya aprendido de química he aprendido a pensar, planificar y analizar mi trabajo a corto y largo plazo, he aprendido a investigar.

Pero tan agradecido estoy de la oportunidad que me ha dado y de lo que aprendido como del gran trato personal que me ha dado, más cercano al de un amigo que al de un tutor.

Por supuesto no me puedo olvidar del resto de mis compañeros en el grupo de investigación, Omar, Rita, Deepak, Mara y Julieth que siempre estuvieron dispuestos a echarme una mano cuando me hizo falta, pero en especial quiero mencionar a Zahilia que es con quien más tiempo he tenido el placer de compartir.

También quiero agradecer profundamente al profesor Pere Lluís Cabot su tutela que ha ido más allá de este trabajo, por lo que le estoy muy agradecido.

REPORT

CONTENTS

| | |
|--|----|
| 1. SUMMARY | 3 |
| 2. RESUM | 5 |
| 3. INTRODUCTION | 7 |
| 3.1. Flow batteries | 8 |
| 3.2. Quinones | 9 |
| 3.3. Why quinones | 10 |
| 4. OBJECTIVES | 11 |
| 5. EXPERIMENTAL | 12 |
| 5.1. Reagents | 12 |
| 5.2. Instrumentation | 12 |
| 5.3. Electrochemical cells | 12 |
| 5.3.1. Bulk cell | 12 |
| 5.3.2. Tube cell | 13 |
| 5.4. Methods | 14 |
| 5.4.1. Cyclic voltammetry | 14 |
| 5.4.2. Chronoamperometry | 14 |
| 5.4.3. Preparation of Carbon/Teflon electrodes | 15 |
| 5.5. Reference electrode | 16 |
| 6. EXPERIMENTS AND RESULTS | 17 |
| 6.1. Determination of initial work condition for CV | 17 |
| 6.2. Determination of working conditions with quinones | 19 |
| 6.2.1. Test eutectics | 19 |
| 6.2.2. Test of organic solutions of quinones | 22 |
| 6.2.3. Solubility tests of methyl-p-benzoquinone in CH ₃ CN | 23 |
| 6.2.4. Tests peak current depending on the concentration of LiClO ₄ | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 6.2.5. Tests of stability and reactivity of the solutions of methyl-p-benzoquinone and LiClO ₄ in acetonitrile at different concentrations | 24 |
| 6.2.6. Tests of stability and reactivity of the solutions of methyl-p-benzoquinone and LiClO ₄ in acetonitrile with water | 27 |
| 6.3. Study and optimization of charge transfer | 30 |
| 6.3.1. Determining the charge transferred | 30 |
| 6.3.2. Test with different electrodes | 34 |
| 6.3.3. Addition of protons | 39 |
| 10. CONCLUSIONS | 49 |
| 11. REFERENCES AND NOTES | 51 |

1. SUMMARY

Redox Flow Batteries (RFBs) store energy in electroactive solutions stowed outside the electrochemical cells and are strong candidates to serve as load-leveling devices contributing to the development of smart grids and to offset the intermittency of renewable energy sources.

Current RFBs use aqueous solutions of electroactive species¹ (i.e. aqueous vanadium solutions, max conc. 2M) whose limited solubility limits in turn the energy density of the systems.

In this work quinones are proposed as electroactive species to be explored as the main components in molten fluxes or in concentrated organic fluids. This approach would increase considerably the concentration of electroactive species eventually leading to a competitive alternative to vanadium solutions by providing increased voltage range, specific capacity and energy density. Quinones are known to have an electrochemical reversible process between quinone and hydroquinone, with good kinetics and a high electrochemical equivalent² (two electrons per mole of quinone). Our work has centered on the initial and preliminary studies of electroactivity of simple quinones in organic media to determine their solubility, electroactivity, feasible voltage range and redox processes with different electrodes and electrolytes.

Keywords: Redox Flow Batteries (RFB), quinone, organic electrolytes, cyclic voltammetry.

2. RESUMEN

Las baterías de flujo redox almacenan energía en disoluciones electroactivas situadas fuera de la celda electroquímica y son unas grandes candidatas para ser utilizadas como dispositivos niveladores de carga que permitan el desarrollo de sistemas inteligentes que compensen la intermitencia de las energías renovables.

Las actuales baterías de flujo utilizan disoluciones acuosas¹ (por ejemplo, soluciones de vanadio de concentración máxima 2M) cuya limitada solubilidad limita la densidad energética de los sistemas.

En este trabajo se proponen las quinonas como especie electroactiva a ser investigada ya sea en estado líquido o en disoluciones orgánicas concentradas. Esta propuesta podría incrementar considerablemente la concentración de especies electroactivas permitiendo que fueran una alternativa competitiva para las disoluciones de vanadio, proporcionando un mayor rango de potencial, capacidad específica y densidad de energía. Se sabe que las quinonas tienen un proceso redox reversible entre quinona e hidroquinona, con buena cinética y una elevada equivalencia electroquímica² (se transfieren dos electrones por mol de quinona). Nuestro trabajo se centra inicialmente en los estudios preliminares de actividad electroquímica de quinonas simples en medio orgánico, determinar su solubilidad, rango de potencial factible, y los procesos redox con distintos electrodos y electrolitos.

Palabras clave: Batería de flujo, quinona, electrolitos orgánicos, voltamperometría cíclica.

3. INTRODUCTION

Redox Flow Batteries (RFBs) are devices capable of storing energy as electrochemical liquid substances that are stored in a tank located outside the electrochemical cell, so the capacity of these will depend on the volume of the tank and the electrochemical equivalent and concentration of solutions.

These types of batteries are applied to load leveling and storage of energy produced by renewable sources because they can help to solve the problem of intermittency with which these sources provide energy over the constant demand of energy.

A more recent target for application of RFBs that is being considered is their use as electroactive “fuel” for electric vehicles. However this application will only be feasible if a much larger energy density (electrical charge stored per unit volume) would be attained for the electroactive fluids.

Currently these batteries are based on aqueous solutions of electroactive species, with Vanadium salts as the most prominent example. However these have several problems. In addition to the high price of Vanadium, aqueous solutions cannot reach high concentrations, in the case of Vanadium 2M is the maximum that has been used.¹

In this work we consider quinones as active electrochemical species to be used in REFBS. Quinones are inexpensive organic products, which have been confirmed to have a perfectly reversible electrochemical process with good kinetics and a high electrochemical equivalent² (two electrons are transferred per mole of quinone) . The ideal case would be the development of an eutectic liquid mix of quinones at ambient temperature since in that case the entire volume would contribute to store charge, which would cause a huge increase in capacity by volume, although there is also the possibility of working with organic solutions that can reach higher concentrations than aqueous solutions for these organic molecules and therefore would get a significant increase in capacity by volume.

3.1. FLOW BATTERIES

Redox Flow Batteries have the feature of being able to store large amounts of charge because the electroactive species are solutions stored in deposits separate from the electrochemical cell. Unlike traditional batteries, in RFBs energy density and power density are effectively detached; energy being proportional to the size of the external reservoir and power depending upon the number of cells and area of electrodes in them.

RFBs need that electroactive solutions be liquid preferably with low viscosity in order to favor their flow from the tank to the electrochemical cell and back. Therefore a pumping system is needed for each tank which ensures the transfer of solutions. The power of these batteries is regulated by the area of the electrodes in the cell therefore may also have a large size, this type of battery is not designed to be portable, neither is as efficient as traditional batteries (needs energy for pumping system), but instead can store huge amounts of energy and not suffer memory effect.

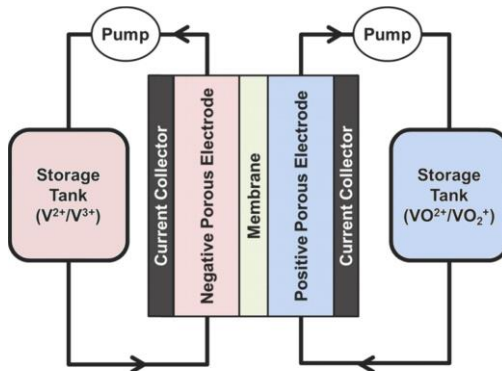


Figure 1. Diagram of an All-Vanadium flow battery
(03-04-2014, jes.ecsdl.org)

These features make them ideal for systems coupled to energy production from renewable sources, these sources of energy are intermittent but thanks to flow batteries can be made to provide energy for extended periods of time, by storing the surplus energy produced during high activity and returning it when renewable sources stop producing energy. This would not be possible with conventional batteries which would be too expensive for large amounts of energy stored and would decrease their capacity upon repeated cycling.

3.2. QUINONES

Quinones are oxidized derivatives of aromatic compounds like benzene or naphthalene formally obtained by the conversion of an even number of hydrogens to ketones:

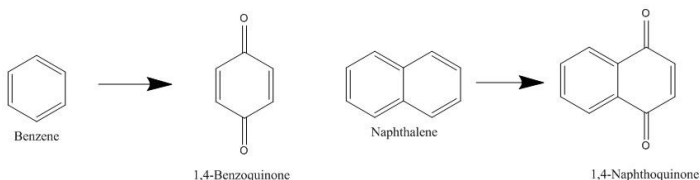


Figure 2. Example of quinones

Quinones can be reduced to dialcohols in a reversible redox process that exchanges two electron per quinone and that has been confirmed as having good kinetics².

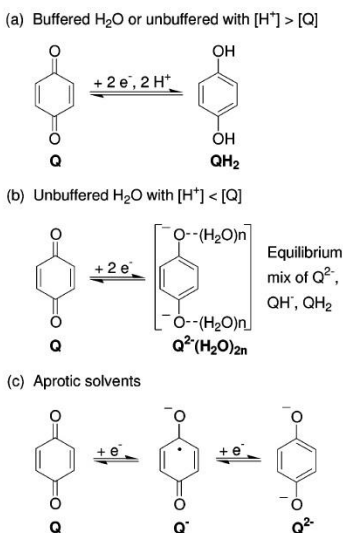


Figure 3. Different redox mechanisms for quinones. (Picture from reference 2)

Moreover the redox reactions of these molecules have been shown to follow different mechanisms depending on the nature of the reaction media (Figure 3). Thus, for protic solvents, the redox reaction takes place in a single step and involves two electrons whereas for aprotic solvents two one-electron steps are confirmed.²

3.3. WHY QUINONES

Quinones can provide a large increase in capacity by volume and a remarkable reduction in costs compared to the solutions of vanadium being currently used in conventional RFBs. This can be checked with a few simple approximate calculations shown below.

From Sigma Aldrich catalog we established an approximate average price of 30 € per gram of vanadium salts (for current flow batteries, both vanadium(II/III) salts and vanadyl salts are used, Figure 1) and a price of 1€ per gram for simple quinones, sufficient to compare two 2M solutions of the same volume (maximum concentration for solutions of vanadium) to check that quinones are cheaper and can store more charge per unit of mass or volume.

Given the great variety of quinones and vanadium salts available we decided to use an approximate formula weight in addition to our estimated average prices. Thus, for the following calculations we selected a formula weight of 150g/mol for a simple quinone, which would correspond to a single-ring quinone possibly with a small substituent (the FW of benzoquinone is 107.12 g / mol). As it is well-known, the number of electrons transferred per vanadium is one, whereas each molecule of quinone will provide two².

$$\begin{aligned} \text{Vanadium solution} &\rightarrow 1L \times 2 \text{ mol V} / 1L \times 1 \text{ mol } e^- / 1 \text{ mol V} \times 96480C / 1 \text{ mol } e^- = 192960C \\ &\rightarrow 1L \times 2 \text{ mol V} / 1L \times 50,94g V / 1 \text{ mol V} \times 30\text{€} / 1g = 3000\text{€} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Quinone solution} &\rightarrow 1L \times 2 \text{ mol Q} / 1L \times 2 \text{ mol } e^- / 1 \text{ mol Q} \times 96480C / 1 \text{ mol } e^- = 385920C \\ &\rightarrow 1L \times 2 \text{ mol Q} / 1L \times 150g Q / 1 \text{ mol Q} \times 1\text{€} / 1g = 300\text{€} \end{aligned}$$

Given two solutions of equal volume and concentration of quinone and Vanadium, the solution of quinone can store ca. 100% more charge than that of vanadium. Concerning cost, the quinone solution cost is only 10% over the price of vanadium, a minor difference, especially taking into account that the calculations for vanadium have been made only for the metal ions, without including counterions in their salts (i.e. SO_4^{2-} for example), which would have increased the molecular weight and consequently the mass needed for a given charge and the price.

These are preliminary calculations that confirmed the potential of quinones as an alternative to Vanadium and motivated the realization of this work because they may store double charge than Vanadium (expected to work with higher concentrations) at a lower cost. It should be stressed that the calculations in this section are very approximate, yet, they make it clear that there is a big difference in favour of the quinones, especially if a proper eutectic mixture could be found, or alternatively in highly concentrated organic solutions.

4. OBJECTIVES

The general objective of this work is the development of prospective research on electroactive fluids based on quinones which could be applied in Redox Flow Batteries, the formulation of suitable mixtures and solutions and their electrochemical characterization.

Target fluids would be expected to show high capacity (equal or higher than current alternatives), low viscosity and should be able to cycle reversibly between the oxidized form (quinone) and reduced forms (hydroquinone).

In order to fulfill that general objective we considered the following specific objectives:

- Explore possible eutectic mixtures as well as solutions in organic solvents
- Study their electrochemical performance, including redox potentials of quinones and electrochemical stability windows of the formulated fluids.
- Study the effect of various possible electrodes (metallic, carbons) concerning thermodynamics (potentials) and kinetic aspects.

5. EXPERIMENTAL

5.1. REAGENTS

Acetylsalicylic acid (99.5%) from Panreac, all next reagents are from Sigma Aldrich: 3-hydroxybenzoic acid (99%), acetonitrile "ACN" ($\geq 99.9\%$), benzoic acid ($\geq 99.5\%$), dioctyl sulfosuccionate sodium salt (96%), iron(II) chloride tetrahydrate ($\geq 99\%$), lithium perchlorate ($>95\%$), m-cresol ($\geq 98\%$), methyl-p-benzoquinone "MBQ" (98%), polytetrafluoroethylene preparation (60 wt % dispersion in H_2O), tetraethylammonium tetrafluoroborate (99%), trisodium citrate dihydrate, ($\geq 99.0\%$), sodium dodecyl sulfate ($\geq 98.5\%$).

5.2. INSTRUMENTATION

Two potentiostat-galvanostats were used, first an SP-200 and second a VMP3 both from BioLogic Science Instrument. In the results and discussion section the point at which we switched from the former to the latter will be indicated. The software EC-Lab V 10.31 was used in both cases.

A five-digit balance model Citizon CX165 was used for weighing and a 1000 μL Nickipet EXPlus micropipette for volume transfer. A PK-3 electrode polishing kit was used for polishing glassy-carbon electrodes.

Finally, heating was carried out with a 100 ml heating mantle or with magnetic stirrers.

5.3. ELECTROCHEMICAL CELLS

5.3.1. Bulk cell

Conventional electrochemical cells available in the lab were too large for the micro scale considered for our present work. Therefore, we made one small cell with a 20 mL beaker and a suitable plastic cover with holes made "ad hoc" for the setting up of the various electrodes. This cell was initially designed to work with a platinum mesh working electrode, a silver wire reference electrode and a counter electrode to be contained in a glass tube with a suitable porous frit bottom. Later this configuration was changed to work with a $Ag/AgNO_3$ reference electrode (Figure 4).

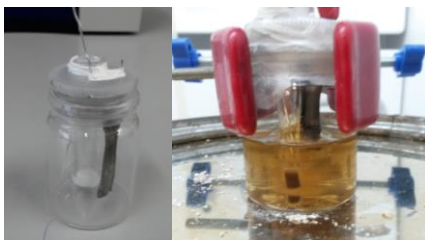


Figure 4. Bulk cell constructed, left Ag reference, right Ag/AgNO₃ reference.

5.3.2. Tube cell

This cell was designed to carry out a specific series of experiments combining two different redox reactions at the working electrode (quinone) and the counter electrode (auxiliary redox pair). It was made with silicone tubing (tested to be insoluble in the electrolyte solvent for 24 h). The tube was cut in half and a PTFE membrane (1 μm pore diameter) was fixed between the two halves which were then taped together (Figure 5).

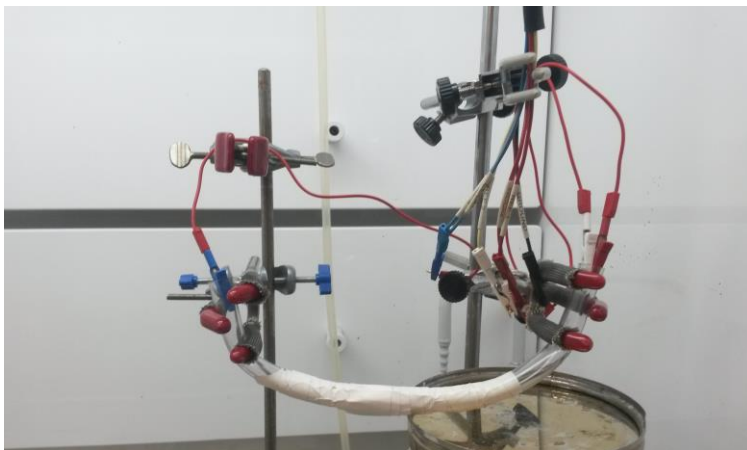


Figura 5. Tube Cell.

5.4. METHODS

5.4.1. Cyclic voltammetry

Cyclic voltammograms (CV) were carried out with three-electrode cells by passing current between the working electrode (WE) and the counter electrode (CE) and measuring the potential difference between the WE and a reference electrode (RE) (Figure 6).

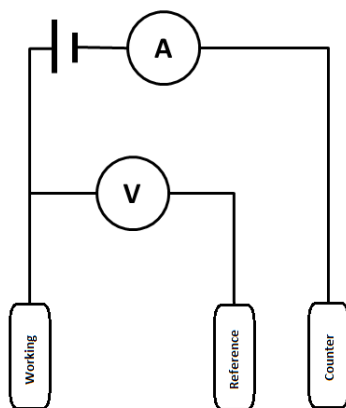


Figure 6. Diagram of CV experiment

The CV was performed at 100 mV / s between various voltage ranges, as wide as -2 V to 2 V and chosen in each case to focus on the redox waves of interest.

The electrodes used will be indicated for each experiment.

5.4.2. Chronoamperometry (CA)

In order to carry out chronoamperometric measurements, the auxiliary or counterelectrode was separated from the rest of the cell by being contained in a glass tube with a porous glass frit (pore number 4), in contact with the same electrolyte solution than the working electrode but without the active species, in this case the quinone. The working solution was magnetically stirred throughout the experiment.

The electrodes used will be indicated in every experiment.

5.4.3. Preparation of Carbon/Teflon electrodes

Composite graphite electrodes were considered at some point as possible working electrodes. The starting materials were graphite powder 95% and Teflon suspension in water (polytetrafluoroethylene preparation, PTFE dispersion 60%wt dispersion in H₂O). Teflon solution was stirred for 5 minutes before using it.

The carbon/teflon mix was immersed in EtOH. The mix was stirred and warmed up to 100 °C until the EtOH was evaporated.

The paste thus obtained was not sufficiently malleable, so more EtOH was added and reheated with stirring.

The paste obtained was still not sufficiently malleable, thus more Teflon was added up to 15% approx. The sample was stirred and covered with a watch glass without heating overnight to the EtOH does not evaporate. The next day the watch glass was removed and the mixture heated up to 100C ° to evaporate the EtOH. After evaporation the mixture of graphite and Teflon was molded to form the electrode that was placed in a petri dish and heated in an oven at 80C ° overnight. Next day the electrode appeared ready and had a consistency similar to a polymer, but when it was put in contact with the working solution, this electrode became soft and broke easily.

Teflon was added to obtain a 33% of Teflon mix. EtOH was added to completely submerge the solid core and stirred at 100 °C and covered overnight. Finally the container was uncovered to let EtOH evaporate, then it was shaped and cut to obtain two electrodes. Silver wire was integrated in the electrodes to facilitate their electrical connection. These assemblies were finally treated in the oven overnight at 80°C.

5.5. REFERENCE ELECTRODE

Appropriate reference electrodes were prepared to work in acetonitrile (in the next section the procedure of selection of acetonitrile as solvent is explained).

Ag/AgNO₃ was chosen, thus a 10mM AgNO₃ solution was prepared in ACN. A portion of this solution was used to fill the counter electrode (Ag wire) tube (separated from the main solution by a glass frit (Figure 4)). Another part of the solution was used to properly maintain the electrode when not in use. It was observed that both solutions (counterelectrode tube and storage tube) eventually turn cloudy, as if some precipitation would be taking place. On the other hand, the remaining of the original solution remained completely translucent.

CVs was performed on saturated (6M) MBQ solutions in ACN with 1.4M LiClO₄, with Pt as work/counter electrode.

Initial CVs results presented some noise in the signal and loss of intensity upon cycling. The experiment was repeated with Ag electrode as pseudoreference. The result was good, no noise in the signal and no decreased peak intensity. The reference electrode presented a problem, since a precipitate was formed.

Our hypothesis for the failure of the electrode is related to the fact that we used a plastic syringe to add the solution, it is possible that the ACN dissolved some of the plastic causing the precipitate. It is also possible that the noise in the signal was due to the relatively low conductivity of the medium and could be solved by adding some supporting electrolyte.

A new electrode is prepared, this time a glass dropper was used, and LiClO₄ was added to the solution to obtain 0.1M concentration.

CV with the new reference electrode was performed with a 5M MBQ, 1.5M LiClO₄ in ACN solution, Pt as working/counter electrode. The result was satisfactory.

The potential difference between the new reference electrode and the Standard Hydrogen Electrode (SHE) was described in the literature³ to be 0.542V.

6. EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

6.1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO INICIALES PARA LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA

A partir de una búsqueda bibliográfica se encontró información⁴ de eutécticos entre p-cresol con diversas quinonas que, aunque no eran líquidos a temperatura ambiente, si lo eran entre 50 y 100 °C. A falta de encontrar resultados mejores mediante la búsqueda bibliográfica se decidió trabajar con m-cresol ya que tiene un punto de fusión más bajo que el p-cresol y con la MBQ, que era la quinona disponible más simple y con el punto de fusión más bajo (cuanto más bajos son los puntos de fusión de los componentes que conforman un eutéctico más bajo será el punto de fusión de este) con la esperanza de conseguir mejores resultados que los encontrados en la bibliografía.

Se decide iniciar los experimentos con un sistema de 3 electrodos formado por carbono vítreo en el electrodo de trabajo, Pt en el electrodo auxiliar y Ag/AgCl como electrodo de referencia ya que son los electrodos con los que más se trabaja en toda la bibliografía consultada.

Los primeros voltamperogramas cíclicos se llevaron a cabo sobre m-cresol puro, con objeto de verificar que no presenta ningún proceso redox en el rango de trabajo de las quinonas. Los primeros errores de sobrecarga en el sistema parecían indicar que a pesar de tratarse de un líquido polar el m-cresol no era suficientemente conductor como para actuar como electrolito por sí mismo⁵. Efectivamente, la adición de tetrafluoroborato de tetrametilamonio hasta solución saturada permitió eliminar el problema de sobrecarga. Sin embargo la señal obtenida presentaba mucho ruido y oscilaba de forma periódica. A pesar de todo ello, estos experimentos preliminares permitieron confirmar que el m-cresol no tiene actividad electroquímica en el rango de actividad teórico de las quinonas (Figura 7).

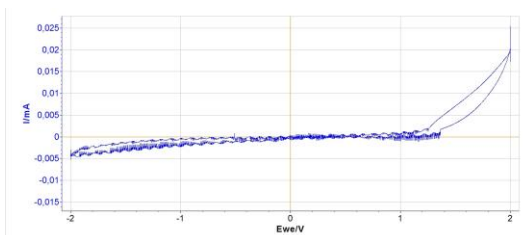


Figura 7. CV of m-cresol with tetrafluoroborate de tetraethylammonium
Ag/AgCl as reference electrode

Se añade ACN, tras comprobar que es completamente miscible con el m-cresol (dado que se trata de un disolvente muy estable y presenta un gran momento dipolar lo que favorece la disolución de sales) se realizan CVs con una mezcla aproximada de 30% acetonitrilo, 70% m-cresol y tetrafluoroborato de tetrametilamonio hasta solución saturada. Se mejoran los resultados ya que se elimina la oscilación periódica, pero el ruido de fondo sigue igual, se confirma que el ACN no presenta ningún tipo de reactividad (Figura 8).

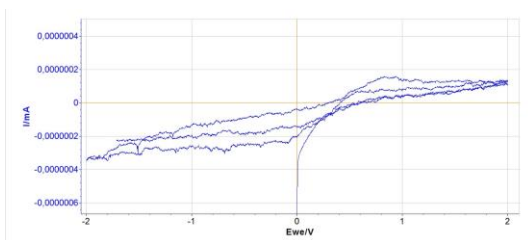


Figura 8. CV of m-cresol 70% and ACN 30% solution saturated with tetraethylammonium
tetrafluoroborate, Ag/AgCl as reference electrode

Se cambia el electrodo de referencia de Ag/AgCl por uno pseudoreferencia de Ag, se realizan los CV con una solución 1:1 de ACN y m-cresol saturada de tetrafluoroborato de tetrametilamonio y se verifica que se ha eliminado el ruido de fondo, se sustituye la Ag por Ag/AgCl en el mismo experimento y vuelve a aparecer el ruido de fondo.

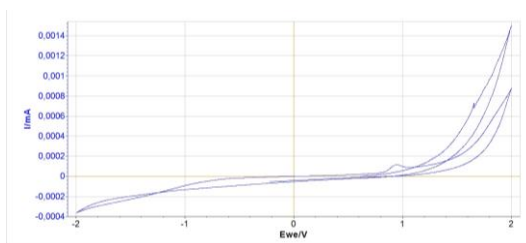


Figura 9. CV of m-cresol and ACN solution saturated with tetraethylammonium tetrafluoroborate
Ag as reference electrode.

Se estudia el uso de otras sales para aumentar la conductividad: Sulfosuccinato de sodio dioctilo, dodecilsulfato sódico y citrato trisódico dihidratado. No se mejoran los resultados ya que resultan menos solubles.

Por lo tanto en principio se trabajará con carbono vítreo como electrodo de trabajo, Pt como auxiliar y Ag como pseudoreferencia, solución saturada de tetrafluoroborato de tetrametilamonio y un poco de ACN poder añadir más sal en caso de que sea necesario, para realizar los próximos experimentos (condiciones de trabajo de partida, se irán optimizando a medida que se obtengan nuevos resultados).

6.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO CON QUINONAS

6.2.1. Pruebas de eutécticos

Todos los experimentos que se describen a continuación se llevaron a cabo calentando hasta 180 °C aproximadamente.

Primer experimento. Se ensayó una relación 50% m-cresol, 50% MBQ en peso. La mezcla es completamente líquida a temperatura ambiente y nada viscosa. Después de haberla calentado, al dejarse enfriar de nuevo a temperatura ambiente sigue siendo líquido.

Segundo experimento con m-cresol 20 %, MBQ 80%. Queda mucha quinona sin disolver, se aprecia que a partir de los 40 °C aprox la mezcla es completamente líquida. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se obtiene un sólido cristalino, no se aprecia una fase líquida abundante aunque parece que el sólido está algo húmedo.

Tercer experimento m-cresol 35%, MBQ 65%. Se obtiene una masa viscosa, otra vez se aprecia que a 40 °C aprox la mezcla es líquida. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se obtiene un sólido idéntico al del anterior experimento.

Cuarto experimento de mezcla con m-cresol 44%, MBQ 56%. Se forma un líquido con pequeñas partículas sólidas, se aprecia que a partir de los 40 °C es completamente líquido. Se deja enfriar a temperatura ambiente, ha solidificado en gran medida también de forma cristalina pero mantiene una parte de la fase líquida.

En todos los experimentos se forman cristales, supuestamente de MBQ en la parte superior del balón al enfriar a temperatura ambiente, donde no tapa la manta calefactora.

Se decide realizar un CV del experimento 1 (1:1) para comprobar la reactividad de la MBQ.

A partir de ahora se deja de trabajar con el potenciómetro SP-200 para pasar a trabajar con un VMP3 también de BioLogic Science Instrument y se sigue usando el mismo software, EC-Lab V 10.31.

El voltamperograma no registra actividad electroquímica, la señal se corresponde con la de un dieléctrico, una recta de pendiente constante.

Se realiza un experimento con MBQ 0.66M en H₂O para confirmar la reactividad electroquímica de la quinona. No se obtiene un buen CV, pero parece que se dan dos procesos electroquímicos, esto podría deberse a que la constante de disociación del H₂O es muy baja lo cual da lugar a una baja concentración de H⁺ y que el mecanismo de reacción electroquímica de la quinona se da en dos etapas cada una con una transferencia de 1e⁻ (información obtenida de la bibliografía²). Se añade HCl 1M (dos gotas) pero prácticamente no varía el CV.

Se decide repetir el experimento del artículo de la referencia 2, es decir, en medio acuoso,² pero en principio manteniendo los electrodos actuales. Para ello se prepara una solución 1mM de metil-p-benzoquinona y 0.5 M KCl

Los CV son completamente satisfactorios. Se obtienen los resultados esperados, se aprecian perfectamente los procesos de oxidación y reducción de la metil-p-benzoquinona (Figura 10), aunque se pueden apreciar pequeños picos secundarios que pueden deberse a que una pequeña parte de la quinona reacciona mediante el mecanismo de dos etapas quedando una de ella solapada por los picos del mecanismo de reacción principal de una sola etapa.

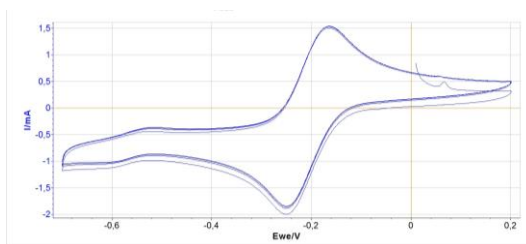


Figura 10. CV of MBQ 1mM, 0.5M KCl in H₂O

Esto confirma que la mezcla entre la metil-p-benzoquinona y el m-cresol no es suficientemente conductora como para constituir un electrolito.

Se añade sal tetrafluoroborato de tetrametilamonio a la mezcla 1:1 de MBQ y m-cresol y se repite el CV, los resultados obtenidos esta vez sí muestran actividad electroquímica, pero muy pequeña, no se ven picos de oxidación/reducción, pero ya no se obtiene una recta correspondiente a un dieléctrico. Se añade perclorato de litio para mejorar aún más la conductividad pero prácticamente no varía el resultado.

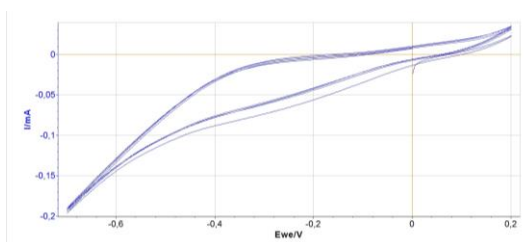


Figura 11. CV of m-cresol, MBQ mix 1:1 mass saturated with tetraethylammonium tetrafluoroborate

Dado que el m-cresol resulta poco conductor y es poco favorable para la disolución de sales y dada la dificultad de buscar otro posible eutéctico en menos de 3 meses (aún ni se ha encontrado el de la mezcla m-cresol/metil-p-benzoquinona) se decidió investigar el uso de un disolvente orgánico que permita la mayor cantidad de quinona disuelta en él y a la vez presente una buena conductividad ya sea de forma intrínseca o mediante la disolución de sales en él.

6.2.2. Pruebas de disoluciones orgánicas de quinonas

Dado que ya se había comprobado mediante un experimento de CV que el ACN no es electroquímicamente activo en la zona de trabajo de las quinonas, y también que tiene mucha más capacidad para disolver sales se decidió hacer las primeras pruebas con este disolvente orgánico. Así, se llevó a cabo un CV de una disolución aproximadamente 2M de LiClO_4 (saturada) y 0.08 M de metil-p-benzoquinona en ACN.

Los CV muestran perfectamente los procesos de oxidación y reducción de la quinona (Figura 12) aunque sólo se aprecia un par cuando en medio aprótico se deberían dar dos según la bibliografía.² Se llevaron a cabo varios ciclos y se pudo apreciar la reversibilidad de los procesos redox. Un ligero desplazamiento de las ondas redox (especialmente la de oxidación) con los ciclos podría ser debido al uso de un electrodo de pseudoreferencia.

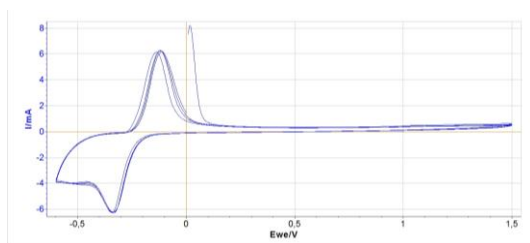


Figura 12. CV of MBQ 0.08M, saturated of LiClO_4 in ACN

Así pues, con este experimento se ha confirmado que la MBQ presenta procesos redox reversibles en las nuevas condiciones de trabajo.

6.2.3. Pruebas de solubilidad de metil-p-benzoquinona en CH_3CN

Se prepara una disolución inicial 3M de MBQ en ACN a la que se va añadiendo quinona pasando por concentraciones de 4M, 5M, y finalmente 6M que es cuando ya no se ha podido disolver más MBQ.

Se realiza un CV para comprobar la reactividad de la quinona pero el sistema no resulta ser conductor, se añade LiClO_4 hasta disolución saturada, 1.4M aproximadamente, sorprendentemente el hecho de añadir LiClO_4 ha disuelto completamente la MBQ que quedaba por disolver, por lo tanto se realizará un CV de una disolución 6M de MBQ. Los CV obtenidos son satisfactorios (Figura 13).

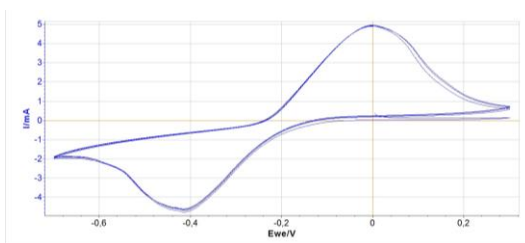


Figura 13. CV of MBQ 6M, LiClO_4 saturated, on ACN (vs Ag pseudoreference electrode)

La explicación para la disolución total de la MBQ al añadir el LiClO_4 se da por un factor entrópico según la bibliografía consultada⁶, donde el LiClO_4 permite una nueva y mejor organización de las moléculas en disolución permitiendo así aumentar un poco la solubilidad de la MBQ.

Las disoluciones 6M de MBQ presentan el problema de que tras 24 horas precipita algo de quinona y cristaliza parte del LiClO_4 . Obviamente este tipo de precipitación no es permisible para la aplicación final en baterías de flujo, por lo que será necesario optimizar las concentraciones máximas estables a lo largo del tiempo, algo por debajo de 6M.

Por lo tanto se prepararán distintas disoluciones de MBQ en ACN con LiClO_4 de las que se realizarán CV para comprobar cómo afecta la concentración de la MBQ y del LiClO_4 y determinar las mejores concentraciones de trabajo que no precipiten ni cristalicen con el paso del tiempo.

6.2.4. Pruebas de intensidad de pico en función de la concentración de LiClO_4

Para comprobar la dependencia de la intensidad de pico en función de la concentración de LiClO_4 se prepara una nueva disolución 6M de MBQ, que mostraba unas intensidades de pico alrededor de 5 mA i -5 mA.

Se añade LiClO_4 hasta una concentración 0.28M y se realizan CV, las intensidades obtenidas están entre 1,4 mA y -2,2 mA

Se añaden más LiClO_4 hasta una concentración 0.56M y se realizan de nuevo CV, las intensidades obtenidas están entre 2 mA y -3,3 mA.

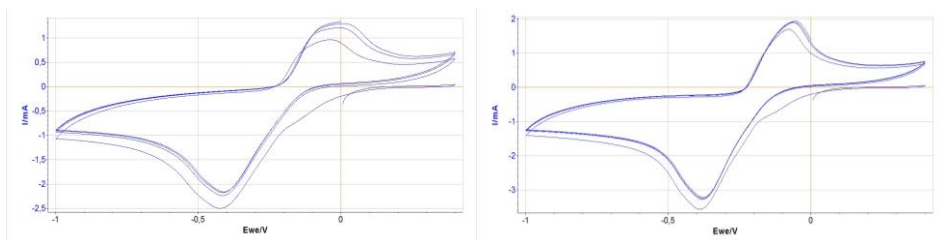


Figura 14. CV of MBQ 6M, LiClO_4 0.28M (left) and 0.56M (right), on CAN

Se comprueba que la intensidad de los picos aumenta con la concentración de LiClO_4 y que a una concentración mucho más baja los picos no son simétricos.

6.2.5. Pruebas de estabilidad y reactividad de las disoluciones de MBQ y LiClO_4 en ACN a distintas concentraciones

Se prepara una disolución más diluida para comprobar su estabilidad frente a la precipitación con el tiempo. Se opta por ensayar una disolución 4.5 M de MBQ, 0.5M de LiClO_4 y otra 5M de MBQ y 0.3M de LiClO_4 .

Ambas disoluciones se han mantenido perfectamente líquidas y sin ningún precipitado o cristalización tras 24 horas, se realizan CVs de control con resultados satisfactorios.

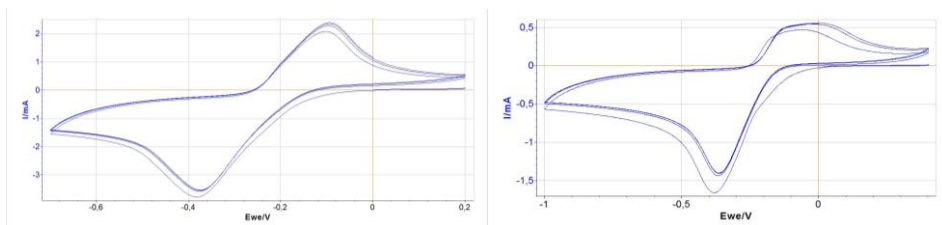


Figura 15. CV of MBQ 4.5M, 0.5M LiClO₄(left) and MBQ 5M, 0.3M LiClO₄ (right) both on CAN

Se vuelve a observar que los picos no son simétricos y que la diferencia es mayor en la disolución con menor concentración de LiClO₄, además la menor concentración de MBQ también disminuye la intensidad de pico respecto a las intensidades obtenidas con la disolución concentrada 6M de MBQ con concentraciones muy similares de LiClO₄, 0.28M vs 0.3M y 0.5M vs 0.56M.

Se observa además que si se aplica un potencial de oxidación mayor aparece otro proceso redox, inicialmente es un pequeño pico de oxidación que no afecta al proceso redox principal, pero si aplica un potencial mayor aparece también un pico de reducción que resta intensidad de pico en el proceso redox principal.

Se preparan dos nuevas disoluciones para estudiar este fenómeno a distintas concentraciones de LiClO₄, una 3.5M de MBQ, 0.5M de LiClO₄ y otra 5.5 M de MBQ, 0.5M de LiClO₄.

Se realizan CVs de las disoluciones, seguidamente se añade LiClO₄ hasta conseguir una concentración 1M y se vuelven a realizar CVs, finalmente se añade más LiClO₄ hasta conseguir una concentración 1.5M que se esperaba que diera unas disoluciones saturadas en las que parte del LiClO₄ no se hubiera disuelto tal y como pasaba con la disolución 6M de MBQ, pero al ser disoluciones más diluidas se ha disuelto completamente el LiClO₄.

Los resultados confirman que con una concentración casi máxima de sal, 1.5M de LiClO₄, los picos tienen la misma intensidad y los mayores valores, a concentraciones menores de LiClO₄ además de perder intensidad el pico de reducción es mayor que el de oxidación (Figura 16).

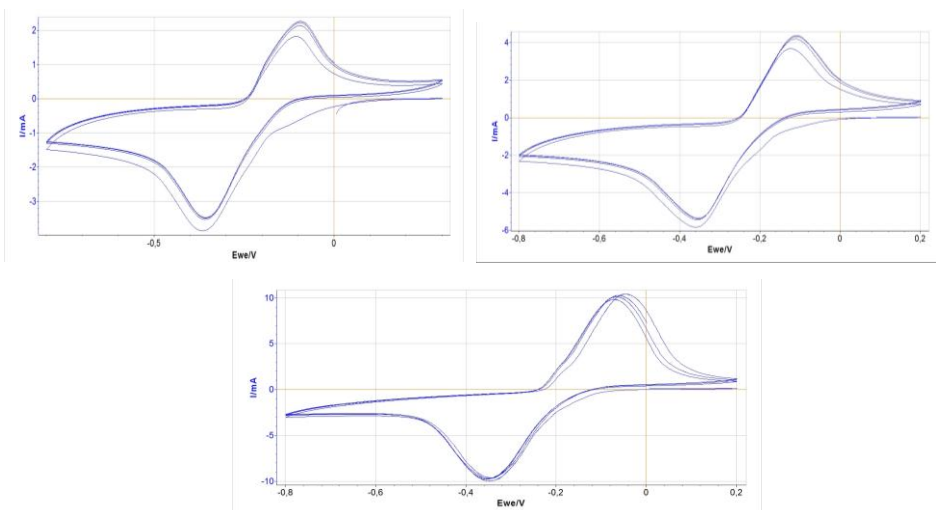


Figura 16. CV of MBQ 5.5M on ACN, LiClO₄ 0.5M (left up), 1M (right up), 1.5 (down)

También se confirma que a potenciales positivos más altos aparece un nuevo proceso redox, si el potencial aplicado no es muy elevado tan solo se ve un pequeño pico de oxidación que no parece afectar al proceso redox principal, pero si aumenta más el potencial aparece un pico de reducción que si afecta al proceso redox principal disminuyendo su intensidad (Figura 17).

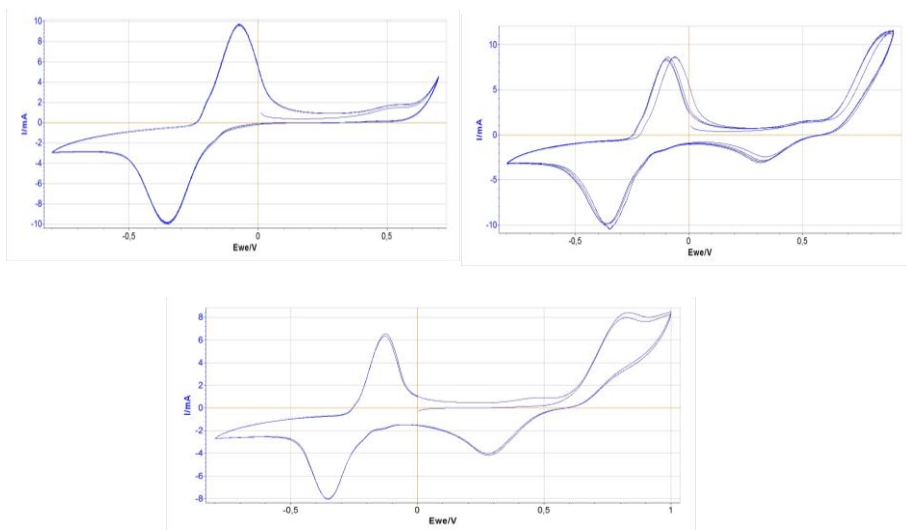


Figura 17. CV of MBQ 5.5M, LiClO_4 in ACN with oxidation limits $E = 0.7\text{V}$ (left up), 0.9V (right up), 1V (down)

Se plantea la hipótesis de que el ion Li^+ esté actuando de un modo similar al que lo hacen los H^+ , favoreciendo un solo proceso redox, por eso con una concentración baja se pierde simetría en los picos dado que no hay suficiente ion Li^+ para que toda la quinona reaccione mediante el mismo mecanismo.

Por lo tanto sería interesante intentar conseguir mejorar la solubilidad del LiClO_4 .

De todas las disoluciones preparadas tan solo en la 5.5M ha aparecido un precipitado tras un par de semanas, por lo tanto se trabajará con una concentración máxima 5M de MBQ.

6.2.6. Pruebas de estabilidad y reactividad de las disoluciones de MBQ y LiClO_4 en ACN con H_2O

Se decide comprobar si con un poco de agua se puede mejorar la solubilidad del LiClO_4 y por lo tanto las intensidades de pico, además de que al añadir un medio prótico se debería favorecer el mecanismo de reacción de transferencia de dos electrones simultáneamente.

Se comprueba que el agua y el ACN son miscibles en una mezcla 20% H₂O, 80% ACN y verificando que hay una sola fase. En principio no se experimentará con un porcentaje mayor de agua ya que la quinona es menos soluble que en ACN (7.3g/L en agua concretamente para la MBQ, la disolución 6M en ACN con LiClO₄ presenta una solubilidad de 732.7g/L) por lo que aumentar el porcentaje de agua para aumentar la concentración de LiClO₄ sería contraproducente para la solubilidad de la propia quinona.

Se prepara una disolución 6M de MBQ 1.8M de LiClO₄ en ACN y agua, con una relación del 90% de ACN y un 10% de H₂O como disolvente, se disuelve la mayoría del LiClO₄ aunque aún queda un poco, esta vez además queda un poco de quinona sin disolver.

Se realiza un CV que resulta completamente satisfactorio, se consigue un aumento en la intensidad de los picos, se pasa de 5 mA y -5mA a 8.5 mA y -14 mA, se pierde simetría en los picos. También se observa que el agua desplaza los procesos redox a potenciales más negativos (Figura 18).

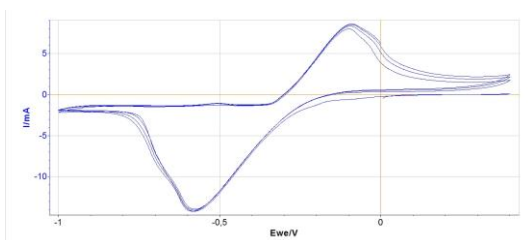


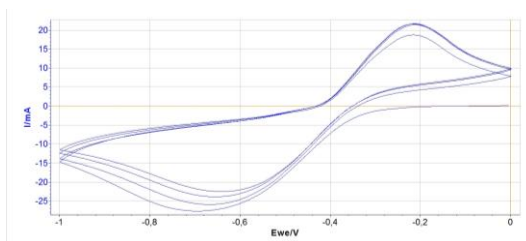
Figura 18. CV of MBQ 6M, LiClO₄ saturated, on ACN 90%, H₂O 10% as solvent

Se realiza otro experimento con una disolución con la misma proporción de agua y ACN, la misma concentración de LiClO₄, pero esta vez la concentración de MBQ es de 5,5 M, los CV son iguales, esta vez sí se ha disuelto completamente la MBQ.

El aumento de la intensidad de pico se atribuye a la presencia de protones en el medio, que da lugar a una mayor conductividad, sin embargo no está claro por qué se pierde la simetría de los picos.

Se añade agua a la disolución diluida de MBQ, 0.08M, y saturada de LiClO₄ dando una proporción de un 9.1% de H₂O y un 90.9% de ACN. Se realiza un CV para comprobar cómo afecta el agua en la disolución diluida. Los resultados muestran un aumento enorme de las

intensidades de pico, 20 mA y -25 mA, aunque sigue sin haber simetría en los picos. Lo más



destacable de los resultados es que el pico de reducción no parece ser reproducible.

Figura 19. CV of MBQ 0.08M, LiClO₄ saturated on ACN 90.9%, H₂O 9.1% as solvent

Se procede a realizar pruebas con una solución que sea estable, con una concentración de MBQ que no precipite tras un cierto tiempo. Se añade agua (90.9% ACN 9.1% H₂O) a la solución 4.5M de MBQ y 0.5M de LiClO₄, dado el aumento de intensidad debido al agua se emplea una concentración menor de LiClO₄, para así poder disolver en agua la máxima cantidad posible de MBQ, ya que suponemos que con agua la intensidad de los picos no se verá muy afectada por la disminución en la concentración de LiClO₄.

Se realiza el CV y esta vez se obtiene algo completamente distinto, el CV se alarga y los picos varían completamente, parece otro CV.

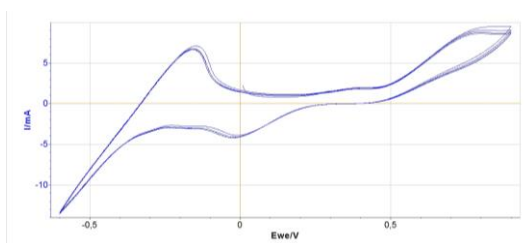


Figura 20. CV of MBQ 4.5M, LiClO₄ 0.5M on ACN 90.9%, H₂O 9.1% as solvent

Se prepara otra disolución 4.5M de MBQ y 0.5M de LiClO₄ por si le hubiera pasado algo a la primera disolución por la noche. Se realiza un CV de control, resulta satisfactorio. Se añade agua y se realiza otro CV, este vuelve a ser completamente distinto, se repite el resultado obtenido al añadir agua en el experimento anterior.

Se prepara una disolución 5M de MBQ y 0.5M de LiClO_4 en 90.9% ACN, 9.1% H_2O y se realizan CV, los resultados muestran el mismo comportamiento que en los experimentos anteriores. Se añade más agua (83.3% ACN, 16.7% H_2O) y se aumenta la concentración de LiClO_4 a 1M, los resultados muestran una pérdida de intensidad mayor.

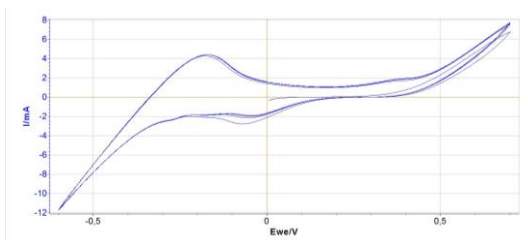


Figura 21. CV of MBQ 5M, LiClO_4 1M, on ACN 83.3%, H_2O 16.7% as solvent

Vistos los resultados se descarta el uso del agua para las disoluciones de la quinona.

6.3. ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA

6.3.1. Determinación de la carga transferida

Para comprobar si en el rango de trabajo, de -0.7 V a 0,2 V, la carga transferida se corresponde con un proceso de transferencia de 1 o 2 electrones se llevaron a cabo experimentos de Cronoamperometría (CA).

Se prepara una disolución 0.01M MBQ, 1.5 M LiClO_4 en ACN.

Se purga 5 minutos con Ar mientras se agita.

Se realiza un CV de control, no sale muy bien, pero no es sorprendente debido al aumento de la resistencia interna al montar la celda con separación de electrodos a través de una placa porosa (Figura 4)

Se realiza la CA para reducir la MBQ, aplicando una diferencia de potencial de -0,7 V sobre el electrodo de trabajo respecto al de referencia. Se utiliza carbono vítreo como electrodo de trabajo, hilo de Ag como auxiliar y otro hilo de Ag como referencia. Los resultados muestran una intensidad muy pequeña, esto se atribuye a que el área activa del electrodo de trabajo es demasiado pequeña y se tardaría demasiado en completar el experimento. Se cambia el electrodo de trabajo de carbono vítreo por una lámina de Pt de mayor área superficial.

Se observa como el sistema alcanza rápidamente una intensidad constante. Asimismo, a los pocos segundos de comenzar, el electrodo de trabajo adquiere un característico color verde que no se difunde pese a la constante agitación (Figura 22). Ambas observaciones indican que dicho electrodo se pasiva, presumiblemente por adsorción de la forma reducida de la MBQ. Se detiene el experimento.



Figura 22. Adsorption of reduced MBQ on Pt surface.

Se opta por utilizar una malla de Pt como electrodo trabajo, la intensidad registrada durante unos 5 minutos es mucho mayor a la obtenida en los otros experimentos anteriores. Se realiza un experimento de re-oxidación aplicando una diferencia de potencial de 0,2 V sobre el electrodo de trabajo respecto al de referencia hasta intensidad constante, unos 15 minutos, para asegurar que se ha re-oxidado toda la especie activa a la forma de quinona.

Se vuelve a realizar el experimento de reducción y se deja hasta el día siguiente.

Como el recipiente no estaba cerrado herméticamente el ACN acabó evaporándose. A falta de una celda para electrolisis adecuada para los pequeños volúmenes de trabajo que usamos, se adapta un recipiente y su tapón para poder usarlo como celda hermética donde encajen los electrodos y el tubo con placa porosa para el contraelectrodo.

Se prepara una nueva disolución de MBQ 0.01 M, 1.5M de LiClO_4 en ACN

Se lava la placa porosa del número 4 primero con HNO_3 , luego con agua y ultrasonidos.

Se repite el experimento de reducción de la MBQ (electrodo de trabajo malla de Pt).

Tras 17.8 horas se obtiene un 66.3% de la carga total teórica de la MBQ (para un proceso de dos electrones). Se observa que la disolución está turbia y se aprecia un precipitado oscuro. El experimento se detuvo dado que la intensidad era del orden de 10^{-2} mA desde hacía horas. Es probable que si se prolongara durante mucho más tiempo se completara la reducción.

Se procede a re-oxidar la disolución aplicando una diferencia de potencial de 0.2 V sobre el electrodo de trabajo respecto al de referencia. Tras 5 horas solo se ha obtenido un 0.31% de la carga teórica total de la MBQ. La oxidación por tanto no funciona para el total de la quinona disuelta, sino, como mucho, para una pequeña porción adsorbida sobre el electrodo.

Se desmonta la celda y se comprueba que el electrodo auxiliar de Ag se ha consumido en parte, la Ag se ha oxidado durante la reducción y ha formado una sal con la forma reducida de la MBQ que ha precipitado, este debe ser el motivo por el cual la oxidación no ha funcionado.

Tras este primer experimento se puede confirmar que, al menos parte de la MBQ se reduce mediante un mecanismo de una etapa con transferencia de dos electrones. De la oxidación no se pueden sacar conclusiones, por lo cual se decide repetir el experimento utilizando como electrodo auxiliar una lámina de Pt.

Se prepara nuevamente una disolución 0.01M de MBQ, 1.5M de LiClO_4 en ACN.

Se repite el experimento de reducción de la MBQ.

Tras 24 horas se aprecia un cambio de color en la disolución, esta pasa de amarillo a rojo/marrón (Figura 23).



Figura 23. Color change after reduction

Se ha transferido un 51.3% de la carga total teórica en el proceso de reducción. En el experimento anterior se transfirió un 66% de la carga teórica en la reducción en el mismo periodo de tiempo y con el mismo electrodo de trabajo a pesar de tener un contra electrodo o electrodo auxiliar con un área mucho menor, esto puede ser debido a la precipitación de la forma reducida de la MBQ con la Ag.

Se repite el experimento de oxidación de la disolución.

No se aprecia ningún cambio en la disolución, sigue roja/naranja, no ha vuelto al amarillo original, la transferencia de carga confirma que prácticamente no ha habido actividad electroquímica ya que se ha transferido un 0.69% de la carga total teórica.

Se realizan CVs para confirmar que hay quinona. Los primeros salen muy mal, así que se une al sistema el electrodo auxiliar, ahora salen mejor los CV, y tras 3 o 4 se obtiene un buen CV que confirma que hay MBQ. Podemos concluir por tanto que ésta no ha reaccionado generando un producto distinto que no es su forma reducida.

Tras repasar los datos del experimento me doy cuenta que se me olvidó realizar la purga con Ar, así que se repetirá el experimento esta vez purgando con Ar durante 5 minutos.

Se repite el experimento de reducción de la MBQ, esta vez se ha prestado especial atención al electrodo de trabajo, malla de Pt, en el que aunque no se aprecia tan claro como en la lámina de Pt también sufre una “pasivación” por la forma reducida de la MBQ que no se elimina con lo agitación.

Se vuelve a apreciar el mismo cambio de color en la disolución. Tras 20h 22 minutos se ha transferido un 55,84% de la carga total teórica.

Se repite el experimento de re-oxidación. Otra vez la oxidación no funciona, tras 24 horas se ha transferido un 1,5% de la carga total teórica.

No parece que el hecho de purgar varíe los resultados, también es cierto que la celda de trabajo rediseñada no sea perfectamente hermética, pese a los esfuerzos, con lo cual a lo largo de 24 horas entre oxígeno y esto podría explicar que los resultados sean similares, aunque tampoco se aprecia una diferencia significativa en los primeros momentos del experimento cuando no debería haber oxígeno en la disolución.

Tras una consulta bibliográfica^{7,8,9} se confirma la adsorción de quinonas sobre metales, lo cual explicaría por qué no se consigue oxidar ya que, a simple vista sólo se aprecia las primeras horas, la superficie del metal está cubierta por la especie reducida, también explicaría por qué para obtener un buen CV tras un experimento de CA hacen falta varios ciclos, ya que cuesta eliminar la capa formada sobre la superficie del electrodo.

6.3.2. Pruebas con distintos electrodos

Dado que los electrodos de Pt y carbono vítreo no parecen adecuados se llevaron a cabo experimentos con electrodos de grafito, Au, Ni y Cu. La selección de los metales se ha realizado con dos criterios, el primero es el de comprobar el comportamiento de la MBQ sobre metales no nobles, y el segundo es a partir del artículo⁸ del que se deduce que el Au es el metal noble sobre el que la adsorción de las quinonas es menor.

Con una disolución 1.5M de LiClO₄ en ACN se realizan CVs ampliando en 0.1V el rango de trabajo con el que se está trabajando, de -0.8V a 0.3V vs Ag, para comprobar si son estables en las condiciones de trabajo los electrodos de Cu y Ni. El de cobre presenta un pequeño pico de oxidación, lo cual se confirma visualmente ya que la disolución presenta un leve tono azulado, por lo tanto el Cu se descarta como electrodo.

Se prepara una nueva solución 0.01M de MBQ, 1.5M LiClO₄ en ACN.

Grafito

Como no se disponía de ningún otro electrodo de carbono aparte de los de carbono vítreo, se decide fabricar unos electrodos de grafito a partir de una mezcla de grafito en polvo con PVDF para darle consistencia. Para formar los electrodos se utiliza el mismo método de aplicación de presión uniaxial que se utiliza para las pastillas para espectroscopia de infrarrojos.

Estas pastillas no resultan estables en disolución, se ablandan y se rompen rápidamente. Se propone como alternativa una mezcla de grafito con teflón que da lugar a un material con propiedades similares a las de un polímero. Dicho compuesto y procedimiento de síntesis ya ha sido realizado con éxito por otros compañeros del laboratorio.

Inicialmente se intenta preparar electrodos con un 5% de teflón, pero no resulta posible ya que el compuesto no tiene la suficiente consistencia para trabajar con él.

Se aumenta la cantidad de teflón al 15%. Con esta proporción se consiguen sintetizar los electrodos pero estos no resultan ser estables en disolución, se ablandan rápidamente y se rompen.

Se vuelve a aumentar la proporción de teflón, esta vez hasta el 33%. Los electrodos obtenidos si resultan estables en disolución pero resultan ser no conductores debido al elevado porcentaje de teflón.

Finalmente nos fue posible conseguir electrodos de carbono en dos formas distintas: barras de grafito y una lámina de grafito flexible (99,8%).



Figura 24. Adsorption of reduced MBQ on flexible graphite (left), and graphite rod (right)

Se realizan CVs con una disolución 0.01M de MBQ, 1.5M LiClO_4 en ACN y ambos electrodos padecen el problema del recubrimiento por parte de la forma reducida de la quinona

El comportamiento del grafito flexible resulta además curioso, parece que la corriente en el experimento sea de tipo capacitivo en lugar de faradaico como se deduce de la forma aproximadamente rectangular del CV.

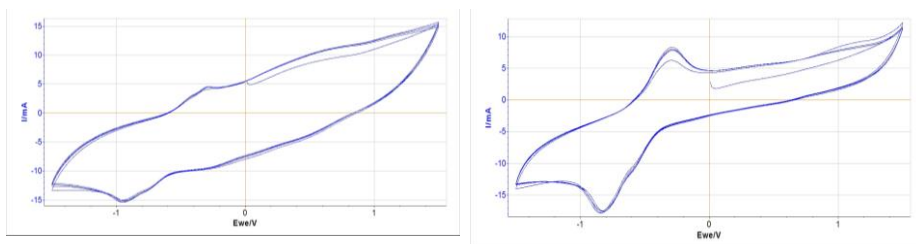


Figura 25. CV of 0.01M MBQ, 1.5M LiClO₄ on ACN, work/auxiliary electrode as flexible graphite (left), graphite stick (right), Ag/AgNO₃ as reference electrode.

Oro

Se utiliza como electrodo láminas muy finas tanto en electrodo de trabajo como en el auxiliar. A pesar que según la bibliografía⁸ es el metal noble que menor adsorción presenta tampoco funciona en nuestro caso.

Se realizan CVs con una disolución 5M MBQ, 1.5M LiClO₄, electrodo de Ag como referencia, oro también como electrodo auxiliar y enseguida queda recubierto por la forma reducida de la MBQ. Se observa que al aumentar el E de reducción aumenta el pico de oxidación llegando a tener el mismo valor que de reducción a partir de -1,3V. También se aprecia una disminución en la diferencia de potencial entre los picos en los CV.

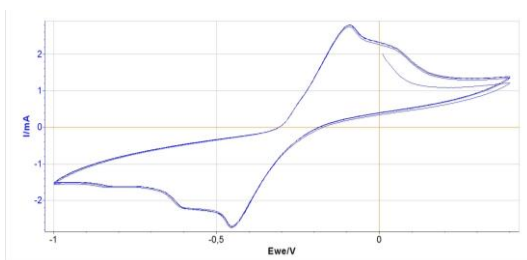


Figura 26. CV of MBQ 5M, LiClO₄ 1.5M on ACN, Gold as work/auxiliary, Ag reference.

Se decide intentar un nuevo experimento, se utilizará un par redox auxiliar para favorecer la reducción y sobre todo la oxidación de la MBQ. Para ello se diseña y monta una celda “tubo” en la que tanto el electrodo de trabajo como el auxiliar puedan contener un volumen importante de solución (hasta ahora en las CA el electrodo auxiliar estaba contenido en un “recipiente” muy pequeño) para poder utilizar cantidades equivalentes de la quionona y su par redox auxiliar.

Se decide utilizar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en forma de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como par redox auxiliar ya que tiene un potencial de reducción muy cercano al de las quinonas (0,77V vs SHE para el $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ quinonas sobre 0,7V vs SHE).

Se realiza un experimento en la celda “tubo” con 15ml de la solución de $\text{FeCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (se ha secado en estufa para eliminar toda el agua posible) 0,02M y 15 ml de la disolución de MBQ 0,01M, ambas disoluciones se han purgado previamente con Ar durante 5 minutos.

Se utiliza Au como electrodo de trabajo y auxiliar, y el Ag/AgNO_3 como referencia.

Se hace un CV previo, no sale muy bien dado el sistema pero se aprecian los picos de la quinona donde deberían aparecer.

Se realiza a continuación una CA. Se reduce durante 1h aplicando una diferencia de potencial de -1,3V sobre el electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia, en seguida se forma la capa de “pasivación” sobre el Au. Se transfiere una carga de -47,40mA·h.

Se oxida durante 1h aplicando una diferencia de potencial de 0,2V sobre el electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia. La mayoría de la carga se transfiere durante el inicio del experimento, cuando el electrodo de trabajo está cubierto por la forma reducida de la quinona (aproximadamente 2mA·h) y después, paradójicamente, prácticamente no se ha transferido carga cuando visualmente ya no se apreciaba el recubrimiento sobre el electrodo de Au. La carga total transferida ha sido 3,30 mA·h.



Figura 27. “Tube cell” experiment

Queda claro que el problema de la oxidación no se debe a la falta de agente redox auxiliar que ceda o reciba electrones en función de lo que pase en el electrodo de trabajo. El problema está en los metales utilizados que se pasivan con la quinona y aunque no se vea visualmente tienen una capa de la forma reducida que impide que los procesos redox se den con una buena cinética.

Níquel

Se utilizan láminas circulares como electrodo de trabajo y como electrodo auxiliar, también presenta una fuerte adsorción de la forma reducida de la MBQ.

Se realiza un CV utilizando como referencia un electrodo de Ag/AgNO_3 con una disolución 5M de MBQ, 1.5M LiClO_4 .

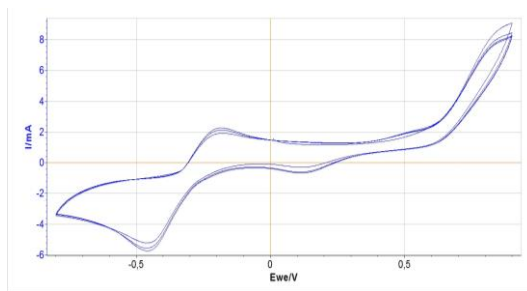


Figura 28. CV of MBQ 5M, LiClO_4 1.5M on ACN, Ni as work/auxiliary, Ag/AgNO_3 as reference .

Se realiza un prueba de solubilidad de la capa formada sobre el electrodo, que resulta ser insoluble en agua y soluble en acetona. En principio la forma reducida de la MBQ, y de cualquier quinona, debería ser soluble en agua dada la carga negativa localizada en los oxígenos, por lo que se plantea que esta capa esté formada por una forma polimerizada de la quinona.



Figura 29. Adsorption of reduced MBQ on Ni surface

Esta hipótesis se basa en el conocido mecanismo de dos etapas para la reducción de las quinonas en medio aprótico, según el cual, en la primera etapa se genera un radical que podría ser el iniciador de la polimerización. Una búsqueda bibliográfica^{10,11} confirma esta posibilidad con la posible formación de al menos una especie dimérica.

6.3.3. Adición de protones

Se decide añadir protones para intentar evitar la formación del radical que actuaría como iniciador de la polimerización/dimerización. Dada la naturaleza del sistema se iniciarán las pruebas con el ácido 3-hidroxibenzoico, 3OHBz, ya que no presenta carácter oxidante y el grupo OH que posee podría sufrir reacciones redox reversibles en el rango de trabajo permitiendo aumentar la capacidad por unidad de volumen.

Ácido 3-hidroxibenzoico

Se añade 1 eq de 3OHBz a una disolución 0.01M MBQ, 1.5M LiClO₄ en ACN (disolución 0,02M de 3OHBz).

Se realiza un CV con Pt (electrodo de trabajo y auxiliar) y Ag/AgNO₃ (referencia) con resultados satisfactorios. Se observa que las ondas de oxidación y reducción están más separadas, y que el pico de reducción es más intenso que el de oxidación (Figura 30).

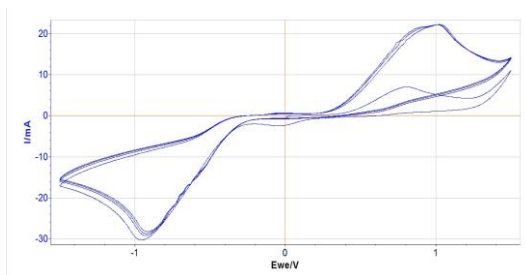


Figura 30. CV of MBQ 0.01M, 3OHBz 0.02M, 1.5M LiClO₄ on ACN, Pt as work/auxiliary, Ag/AgNO₃ reference

Un CV con grafito flexible como electrodo de trabajo vuelve a mostrar corriente capacitiva, mientras que un CV con barra de grafito muestra dos procesos redox distintos (Figure 31).

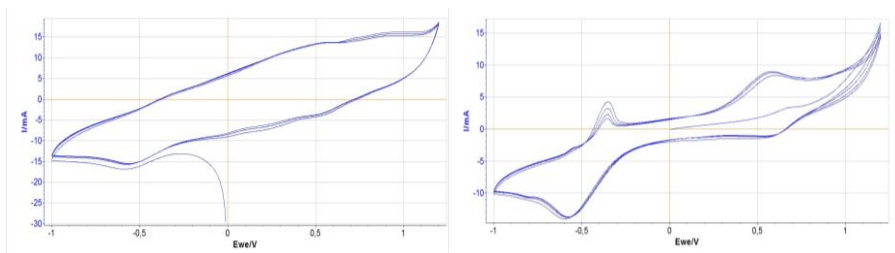


Figura 31. CV of MBQ 0.01M, 3OHbz 0.02M, 1.5M LiClO₄ on ACN, as work/auxiliary flexible graphite (left), graphite rod (right), Ag/AgNO₃ reference.

No se ha apreciado “pasivación” en los experimentos de CV. Se realiza un experimento breve de CA, no se separan los electrodos ya que únicamente se quiere confirmar si hay “pasivación”, se trabaja con Pt como electrodo de trabajo.

Se realiza una reducción de 5 minutos aplicando una diferencia de potencial de -1V sobre el electrodo de trabajo respecto al de referencia de Ag/AgNO₃ con electrodos de trabajo y auxiliar de Pt. No se aprecia formación de la capa verde de la forma reducida de la quinona. La carga transferida es de $dQ = -156 \text{ mA}\cdot\text{h}$

Seguidamente se realiza la reoxidación de 5 minutos aplicando una diferencia de potencial de 1,6 V sobre electrodo de trabajo respecto al de referencia de Ag/AgNO₃ con Pt como electrodo de trabajo y auxiliar. Tampoco se aprecia formación de la capa de la forma reducida de la quinona en el contraelectrodo. La carga transferida es $dQ = 370 \text{ mA}\cdot\text{h}$.

Se confirma así que el problema de la adsorción sobre los electrodos es lo que impedía la reoxidación en experimentos anteriores y que la adición de ácido elimina dicho problema. Por otra parte, la reoxidación en presencia de ácido da lugar por primera vez en nuestra serie de experimentos a una carga sustancial, comparable a la de reducción. De hecho, carga en exceso que debemos asignar a procesos de oxidación adicionales a los de reoxidación de la quinona. La presencia del grupo -OH, oxidable, o la posible existencia de reacciones de dimerización o de tipo Diels-Adler son algunas de las hipótesis plausibles.

Se añade otro equivalente de ácido para tener una concentración de protones superior a la de quinona lo cual según el bibliografía² proporcionaría las mejores condiciones para que la reacción se produzca en una sola etapa con la transferencia simultanea de dos electrones.

Se realizan CVs con electrodos de trabajo de Pt, grafito flexible y barras de grafito. Se obtienen resultados muy similares a los obtenidos con 1 equivalente de ácido, si bien las intensidades son un poco mayores.

En el caso del Pt se observa que, si se amplía el potencial aplicado en la zona de reducción, aparecen hasta 3 picos consecutivos. Sin embargo, al hacerlo la intensidad de las ondas del CV deja de ser reproducible y disminuyen con cada ciclo. Esto cuadraría con la reducción irreversible del grupo carboxílico.

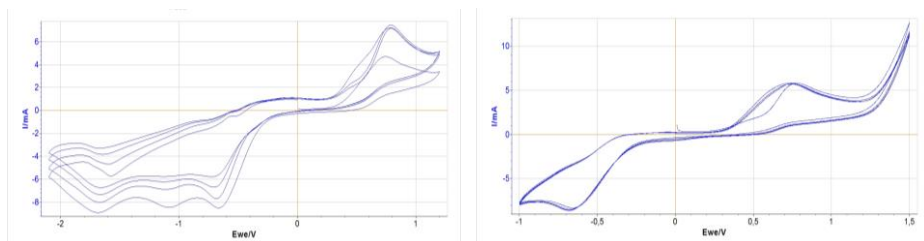


Figura 32. CVs of MBQ 0.01M, 3OHBz 0.04M, 1.5M LiClO₄ on ACN, Pt as work/auxiliary, Ag/AgNO₃ reference

Se realiza un experimento de CA con electrodos de trabajo y auxiliar de Pt y Ag/AgNO₃ como referencia con la disolución 0.01M MBQ, 1.5M LiClO₄ con 2 eq de 3OHBz. Se reduce aplicando una diferencia de potencial de -1V sobre el electrodo de trabajo respecto al de referencia. Tras 21h 53 min se ha transferido un 193% de la carga teórica de la MBQ. La hipótesis más plausible para explicar este comportamiento es que el ácido 3OHBz sufre procesos redox que contribuyen a aumentar dicha carga. Se aprecia que se ha perdido un poco de disolución, esta ha cambiado de amarillo a rojo/marrón, además de quedar algo turbia (Figura 33).



Figura 33. Color change after reduction

Esa misma disolución se somete a reoxidación aplicando una diferencia de potencial de 1V sobre el electrodo de trabajo respecto al de referencia. Tras 24h se ha transferido un 68,6% de la carga teórica de la MBQ. No se aprecia cambio en la disolución.

Se repite el experimento de reducción sobre la misma disolución. Tras 24 horas se transferido un 54,1% de la carga total teórica de la MBQ. No se aprecia cambio en la disolución.

Se repite el experimento de reoxidación. Tras 24 h se ha transferido un 12% de la carga total teórica de la MBQ, no se aprecia cambio en la disolución. Al desmontar la celda y dejar de agitar se aprecia que hay una suspensión marrón.

La evidente pérdida de capacidad con los ciclos parece indicar que se está dando alguna reacción o formando algún producto irreversible, se trata un sistema complejo en que podrían pasar varias cosas como una dimerización/polimerización o una reacción de Diels-Alder.

Dado que el 3OHBz parece reaccionar de forma irreversible, con la MBQ se harán pruebas con un ácido más simple, ácido benzoico, Bz. Con este cambio pretendemos comprobar la hipótesis de que el oxígeno del grupo alcohol en 3OHBz podría actuar como nucleófilo y atacar a la MBQ.

Ácido benzoico

Se prepara una disolución 0.012M de Bz, 0,003M MBQ, 1.5M LiClO₄, para trabajar con 2 eq de ácido respecto a la MBQ y para tener una mayor concentración de protones que pueda favorecer el mecanismo de una sola etapa con transferencia de dos electrones. Se realizan CVs con Pt, grafito flexible y barras de grafito.

Para el Pt se aprecia un sistema reversible con 3 picos de oxidación, dos de reducción (Figura 34) que aparentemente corresponden a dos procesos redox reversibles (pares $E_o=-0.9$, $E_r=-1.6$; $E_o=-0.4$, $E_r=-0.6$) y uno irreversible ($E_o=+0.4$). En principio podría parecer razonable asignar el par con potenciales intermedios ($E_o=-0.4$, $E_r=-0.6$) a la MBQ ya que los potenciales son muy similares a los obtenidos para CVs iniciales (Figuras 12 a 16). Sin embargo debemos notar que aquellos CVs se realizaron en ausencia de ácido y que la adición de un ácido como el 3-OHBz da lugar a una enorme separación entre los picos de oxidación y reducción del orde de 2V (Figura 30). Según esto no podemos descartar que el par redox correspondiente a la MBQ presente ondas a potenciales $E_o=+0.4$ y $E_r=-1.6$ (Figura 34).

En un intento de analizar las correlaciones entre ondas redox se llevo a cabo un CV con un rango limitado de potencial (Figura 35). Al limitar el potencial máximo a -0.3V se aprecia una disminución de la onda a -1.6V lo cual parece confirmar la última hipótesis de asignación de picos (E(MBQ con ácido benzoico): $E_o=+0.4$ $E_r=-1.6$ V)

Quedaría por asignar los otros pares redox que, en todo caso, contribuyen a un notable aumento de la carga total involucrada en un proceso complejo pero reversible que definitivamente vale la pena seguir investigando.

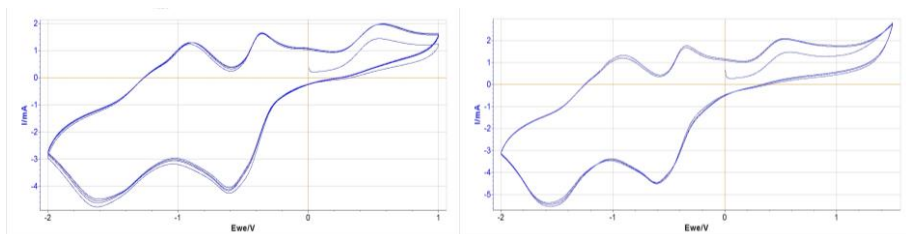


Figura 34. CVs of MBQ 0.003M, Bz 0,012M, LiClO₄ 1.5M on ACN,

Pt as work/auxiliary, Ag/AgNO₃ as reference.

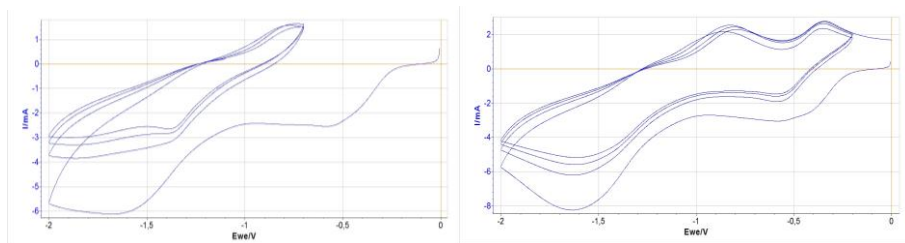


Figura 35. CV of MBQ 0.003M, Bz 0,012M, LiClO₄ 1.5M on ACN,

Pt as work/auxiliary, Ag/AgNO₃ as reference.

Por otra parte, cabe destacar que el sistema con ácido benzoico permite un rango de potenciales sorprendentemente amplio, de más de 3 V (entre -2V y 1.5V frente a Ag/AgNO₃), lo cual lo convierte en un sistema especialmente prometedor para el almacenamiento con alta densidad de energía.

Al usar barras de grafito en lugar de Pt como electrodo de trabajo se obtiene un CV distinto, pero también complejo, con 3 picos de oxidación y dos de reducción, el sistema también permite trabajar en un gran rango de potencial, de -2V a 1.5V.

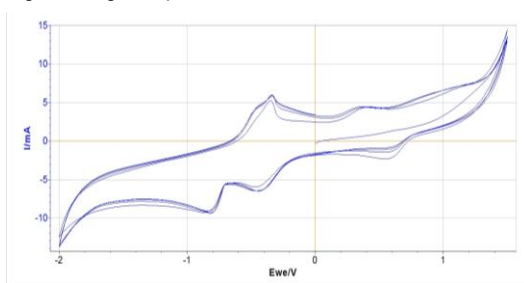


Figura 36. CV of MBQ 0.003M, Bz 0,012M, LiClO₄ 1.5M on ACN,

Graphite rod as work/auxiliary, Ag/AgNO₃ as reference.

Para el grafito flexible se vuelve a apreciar un sistema capacitivo en el que prácticamente no se ven picos de tipo faradaico.

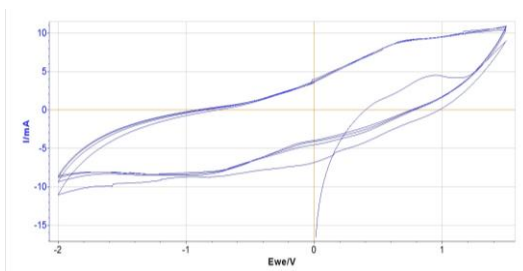


Figura 37. CV of MBQ 0.003M, Bz 0,012M, LiClO₄ 1.5M on ACN, flexible graphite as work/auxiliary, Ag/AgNO₃ as reference.

Una observación importante a destacar es que ningún experimento con ácido benzoico ha presentado problemas de adsorción de la forma reducida de la MBQ sobre el electrodo de trabajo.

Para comprobar la capacidad de carga/descarga reversible del sistema se realiza un experimento de CA, con Pt trabajo/auxiliar, Ag/AgNO₃ referencia, se reduce aplicando una diferencia de potencial de -2V sobre electrodo de trabajo respecto al de referencia. Tras 20 horas de experimento se observa una intensidad muy alta en comparación con el resto de experimentos, cerca de 0.2 mA. También se aprecia un color rojo anaranjado mucho más claro, la disolución es completamente traslúcida, se aprecia una pequeña cantidad de un sólido marrón sobre el electrodo de trabajo.

Tras 23 h y 40 min se ha transferido un 433% de la carga total teórica de la MBQ.



Figura 38. Color change after reduction

Se pone a reoxidar a 1V. Tras 22h y 22 min no se aprecia un cambio de color en la disolución, el sólido marrón sobre electrodo de trabajo parece que ha desaparecido, la intensidad ha vuelto a ser alta, pero no tanto como con la reducción, tras las 22h con 0,02mA.

Se ha transferido un 97,2% de la carga total teórica de la MBQ.

Se desmonta el sistema, se comprueba que en el electrodo de trabajo hay un poco de sólido marrón que resulta ser completamente soluble en agua.

Se reduce de nuevo esa misma disolución con ácido benzoico y MBQ a -2V. Tras 19h y 35 min la disolución se ha vuelto más oscura y turbia. La intensidad de corriente se encuentra en torno a 0,3-0,4mA y se ha transferido un 887.5 % de la carga total de la MBQ. Se añade disolución con LiClO_4 al electrodo auxiliar, con lo que la corriente aumenta hasta 1,8mA (se aumenta el área de electrodo en disolución). Tras 22 horas la disolución vuelve a ser como antes, rojo/naranja completamente traslúcida, se ha transferido un 1250% carga total de la MBQ.

Se pone a reoxidar de nuevo a 1V durante 24h, enseguida la intensidad decae a 0,5/0,4 mA y se mantiene estable, está claro que es mucho más favorable la reducción que la oxidación. Tras 24h se aprecia un cambio de color en la disolución ahora es naranja un poco amarillo. Se ha transferido un 79,1% de la carga total MBQ.

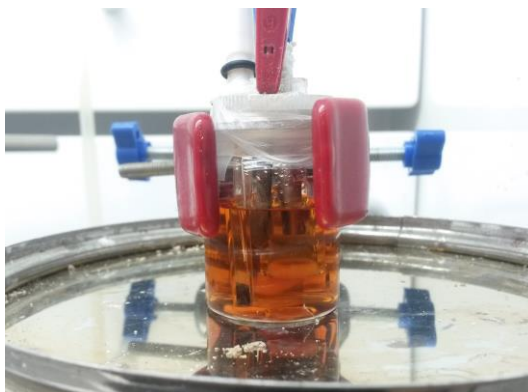


Figura 39. Color change after 24h of oxidation

La intensidad se ha mantenido constante sobre 0,016-0,018 mA, se comprobará si dando más tiempo se consigue la misma carga que con la reducción.

Se deja oxidando a 1V durante 72h, todo el fin de semana.

Tras 2 días 21h y 19 min, se ha transferido un 137,15% de la carga total de la MBQ, se aprecia una tonalidad amarilla más intensa que antes del fin de semana. La intensidad se ha mantenido constante, sobre los 0,01 mA.



Figura 40. Color change after 96h of oxidation

Se aprecia la formación del sólido marrón tanto en el electrodo de trabajo (muy poco) como sobre la placa porosa que se disuelve fácilmente en agua.

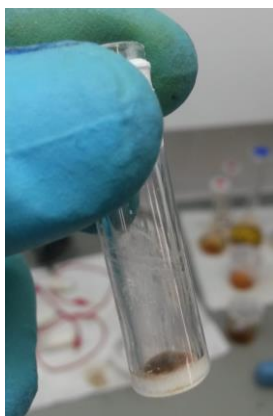


Figura 41. Image of the brown solid formed after CA

Los experimentos de CA descritos más arriba intentaban evaluar la posibilidad de ciclar la MBQ en acetonitrilo y en presencia de ácido como fluido electroactivo, así como cuantificar la carga transferida. Este último aspecto no ha sido posible, al menos en lo que se refiere a la determinación de carga equivalente de las especies electroactivas. Ya los experimentos de Voltamperometría cíclica mostraban una mayor complejidad de la esperada en cuanto al número y tipo de especies electroactivas. Los resultados de las cronoamperometrías manifiestan también esta complejidad que necesitará de estudios más detallados para llegar a una completa comprensión del sistema.

Sin embargo, desde un punto de vista cualitativo, tanto los resultados de CVs como de CAs son muy prometedores e invitan a seguir investigando.

Para disoluciones de MBQ en ACN con ácido benzoico añadido han sido muy positivos y esclarecedores ya que demuestran que la presencia del ácido permite evitar la adsorción de la especie reducida de la MBQ y da lugar a procesos reversibles, con cargas elevadas tanto en la reducción como en la oxidación de las especies electroactivas. Todo ello supone un resultado que consideramos importante de cara a continuar en esta línea de trabajo.

10. CONCLUSIONS

- The results show the feasibility of using solutions of quinones in general and Methyl-Benzoquinone (MBQ) in particular in high concentrations (up to 5M) in organic solvent such as acetonitrile (ACN) to store charge as needed in Redox Flow Batteries.
- In the acetonitrile solutions studied, both metallic and carbon electrodes suffer the adsorption of reduced forms of MBQ upon reduction of the fluid, as shown by the formation of a characteristic green coating on the electrodes. This adsorbed species passivates the electrodes and prevent reduction of the bulk solution under those conditions.
- On the other hand, one important findings of this work is that the addition of acids (in particular benzoic acid) to the solution prevents the formation of the passivating layer.
- Thus, in the presence of acid (i.e. benzoic acid), MBQ shows CVs with several characteristic redox waves and can be repeatedly cycled in a reversible way (with Pt or Graphite as working electrodes) within a very large voltage window, up to 3.5 V.
- Chronoamperometric experiments of the benzoic acid-containing solution confirm that large amounts of charge can be exchanged between electrode and the electroactive solution, which nevertheless presents a behavior much more complex that anticipated.
- In any event, the use of very high concentration of electroactive species, the demonstrated reversibility of the redox processes under the right conditions and the wide voltage range confirm the great potential of these systems to develop redox flow batteries with improved performance with respect to state of the art “all-vanadium” systems. The availability of multiple quinones would also help in designing tailor-made fluids and cells even combining different quinones for the positive and negative fluids of a RFB.

11. REFERENCES AND NOTES

1. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. RSC Publishing, article first published on the web 7th September 2012. By Leung, Puiki; Li, Xiaohong; Ponce de Leon, Carlos; Berlouis, Leonard; Low, C. T. John; Walsh, Frank C.
2. Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution: Reassessing the Roles of Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones. JACS articles published on web 10/02/2007. May Quan, Daniel Sanchez, Mark F. Wasylkiw, and Diane K. Smith.
3. Pavlishchuk, V. V. and A. W. Addison (2000). "Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C." *Inorganica Chimica Acta* 298(1): 97-102.
4. Rational chemical reactions from solid-states by autogenous fusion of quinone-phenol systems via charge transfer complex. *Chem. Eng. Res. Des.* 87(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 97-101. By Hiraoka, R. and M. Senna (2009).
5. Studies on redox behavior of doped polyaniline in m-cresol solutions. Gaofenzi Xuebao(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 1185-1191. By Ma, L., W. Lu, et al. (2008).
6. Effect of Nitrate Salts on Solubility Behavior of Calcium Sulfate Dihydrate (Gypsum) in the Aqueous Sodium Chloride System and Physicochemical Solution Properties at 308.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 59(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 832-838. By Trivedi, T. J., J. Shukla, et al. (2014).
7. Chiu, C.-Y., H. Wu, et al. (2013). "Facet-Selective Adsorption on Noble Metal Crystals Guided by Electrostatic Potential Surfaces of Aromatic Molecules." *J. Am. Chem. Soc.* 135(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 15489-15500.
8. Berry, G. M., B. G. Bravo, et al. (1989). "Spectroscopic and electrochemical studies of iodine coordinated to noble-metal electrode surfaces." *Langmuir* 5(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 707-713.
9. Soriaga, M. P. and A. T. Hubbard (1982). "Determination of the orientation of aromatic molecules adsorbed on platinum electrodes. The effect of solute concentration." *J. Am. Chem. Soc.* 104(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 3937-3945.
10. Rieke, R. D., T. Saji, et al. (1979). "Electrochemical studies of methyl substituted 1,4-quinones. Part I. The electrochemical dimerization of duroquinone." *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 102(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 397-405.
11. Gupta, N. and H. Linschitz (1997). "Hydrogen-bonding and protonation effects in electrochemistry of quinones in aprotic solvents." *J. Am. Chem. Soc.* 119(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 6384-6391.
12. Frontana, C., A. Vazquez-Mayagoitia, et al. (2006). "Substituent Effect on a Family of Quinones in Aprotic Solvents: An Experimental and Theoretical Approach." *J. Phys. Chem. A* 110(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 9411-9419.
13. Zhu, X.-Q. and C.-H. Wang (2010). "Accurate Estimation of the One-Electron Reduction Potentials of Various Substituted Quinones in DMSO and CH₃CN." *J. Org. Chem.* 75(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 5037-5047.