






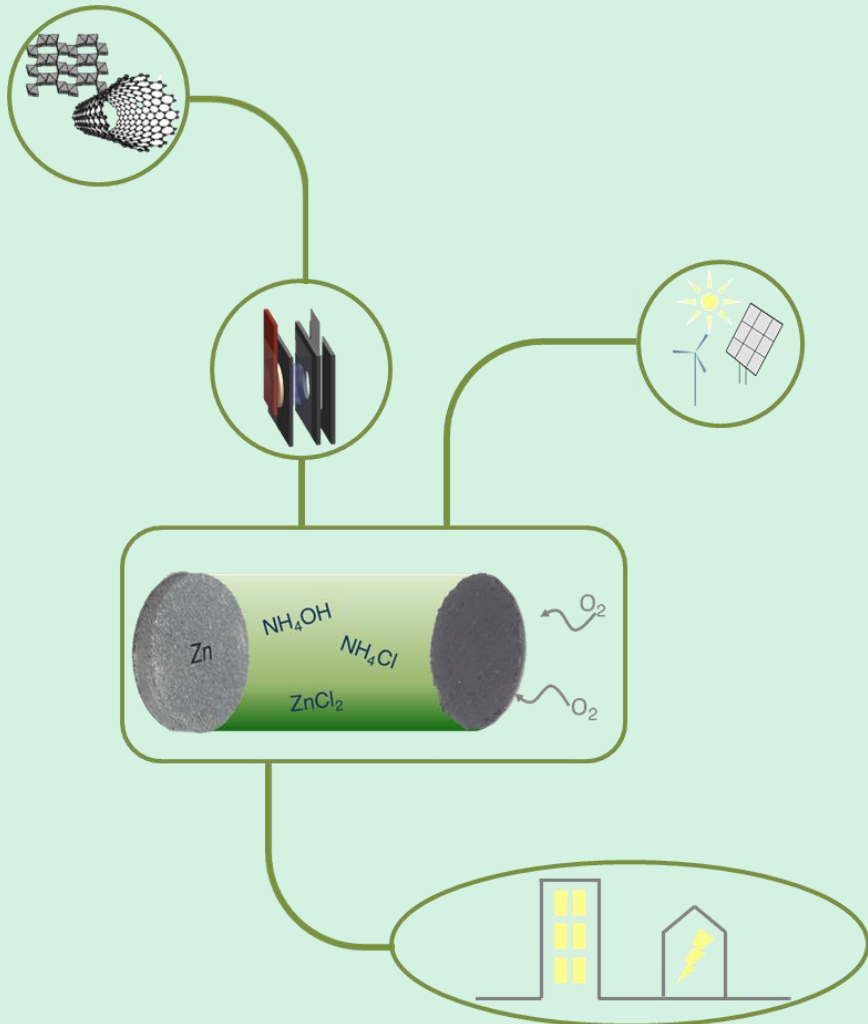
Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

Desarrollo de baterías secundarias de zinc-aire con electrolitos acuosos alternativos



Gurasoei

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en la Unidad de Materiales para la Energía de CIDETEC Energy Storage, bajo la dirección del Dr. J. Alberto Blázquez y dentro del Programa de Doctorado de Ciencia de Materiales de la Universidad Autónoma de Barcelona. Me gustaría agradecer a todas las personas que, en esos diferentes ámbitos, me han ayudado profesional y personalmente durante la realización de este trabajo. Trabajo que se ha podido llevar a cabo gracias a la financiación procedente de la Comisión Europea, en el proyecto ZAS [646186] “Zinc Air Secondary innovative nanotech based batteries for efficient energy storage”, y del Gobierno Vasco en el proyecto CIC ELKARTEK 2017.

El trabajo no hubiera sido posible sin mis compañeros de trabajo de CIDETEC que me han amenizado el día a día y me han ayudado siempre que lo he pedido. En concreto, tengo que dar expresamente las gracias al grupo de investigación al que pertenezco, constituido por el ya mencionado J. Alberto Blázquez, Aroa Ramos y Amane Lago. A Alberto por haber confiado en mí para llevar a cabo este proyecto y por haberme ayudado a que este trabajo se haga realidad. A Amane por su ayuda y cariño, siempre rosa. Me gustaría terminar este párrafo agradeciendo a Yanko Iruin, padrino, búho y gran químico, por haberme prestado su ayuda siempre que se lo he pedido.

Generalmente, en los agradecimientos de la tesis, el orden “establecido” para nombrar a las personas que quieres agradecer tu apoyo va desde lo profesional hasta lo personal. En mi caso, creo necesario escribir este párrafo de transición, ya que hay una persona que ha conseguido cubrir todos los requisitos. Su nombre es Aroa Ramos, una trabajadora excepcional y muy buena amiga, a la que le tengo que agradecer todas las horas que hemos pasado juntas, por haberme enseñado tanto de tantas cosas. Indudablemente, sin ella yo no estaría aquí. Gracias por enseñarme, apoyarme, por aceptar mis pezuñadas y por hacer que el día a día sea más fácil. Un ejemplo a seguir, doctora House.

Siempre he tenido claro que soy muy afortunada en cuanto a familia, amigos y pareja se refiere. Agradezco a mi familia y, en particular a mis padres, todo lo que han hecho por mí en estos 27 años, enseñándome a ser trabajadora, fuerte y buena persona. Esta tesis va dedicada a vosotros, por estar conmigo siempre, y porque os merecéis lo mejor. Porque gracias a vosotros sé que a veces se gana y otras, se aprende.

La amistad es algo sagrado para mí. Ibane, gracias por mantener esta bonita amistad desde los tres años, y por compartir y reírnos de las desgracias e inseguridades que requiere hacer una tesis. A Ianire, gracias a ti los viernes se han reducido a compartir buenas experiencias y olvidar los días atrás a través de risas y picoteos. Al resto de ellas, Nuria, Leire, Lara, Leyre, por preocuparse por mí y por “mis pilas”. A Elena y Annabelle que, a pesar de la distancia, les considero parte de mi vida, gracias por vuestro cariño.

No puedo terminar los agradecimientos sin antes mencionar a Martin, mi pareja, la persona con la que he vivido día tras día estos últimos años. Gracias por transmitirme esa paz y optimismo como sólo tú sabes hacerlo, gracias por estar siempre ahí, en las buenas y en las malas. Eres el mejor compañero de viaje que podría imaginar, estoy deseando comenzar una nueva etapa contigo. Borobildu zaizkit ertzak, zure ondoan.

ÍNDICE GENERAL

Objetivos	<i>i</i>
CAPÍTULO I. Introducción	1
CAPÍTULO II. Electrolitos acuosos “casi neutros”	59
CAPÍTULO III. Electrodo bifuncional de aire (EBA)	101
CAPÍTULO IV. Electrodo de zinc y celda completa	145
CAPÍTULO V. Conclusiones y trabajo futuro	169
Anexo I. Técnicas experimentales	177
Anexo II. Publicaciones científicas	185
Anexo III. Nomenclatura	189

1.1. Motivación	3
1.2. Estado del arte	11
1.2.1. Introducción	11
1.2.2. Baterías de metal-aire	15
1.2.3. Baterías primarias de zinc-aire	18
1.2.4. Baterías secundarias de zinc-aire	20
1.2.5. Conclusiones	25
1.3. Sistema electrolítico	27
1.3.1. Introducción	27
1.3.2. Sistema electrolítico acuoso alcalino.....	28
1.3.3. Sistema electrolítico acuoso “casi neutro”	31
1.4. Electrodo bifuncional de aire	35
1.4.1. Introducción	35
1.4.2. Componentes del electrodo bifuncional de aire	37
1.5. Ánodo de zinc	43
1.5.1. Introducción	43
1.5.2. Mecanismo de reacción de sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros”	44
1.5.3. Electrodo de zinc 3D	45
Referencias	49

2.1. Introducción	61
2.2. Sistema electrolítico acuoso basado en $ZnCl_2$, NH_4Cl y NH_4OH	65
2.3. Preparación y estudio de las propiedades fisicoquímicas de los electrolitos acuosos “casi neutros”	69
2.3.1. Preparación de electrolitos: Formulación y pH	69
2.3.2. Densidad y conductividad iónica.....	74
2.3.3. Evaporación de los electrolitos acuosos “casi neutros”	77
2.4. Propiedades de los electrolitos pH4, pH6, pH7 y pH8 para su incorporación en una batería de zinc-aire	79
2.4.1. Concentración de oxígeno disuelto en el electrolito.....	80
2.4.2. Ventana de potencial de los electrolitos	81
2.4.3. Caracterización de las especies formadas en el ánodo en función de la formulación electrolítica.....	84
2.4.4. Determinación de la velocidad de evaporación de los sistemas electrolíticos en una celda de zinc-aire.....	96
2.5. Conclusiones	97
Referencias	99

3.1. Introducción.....	103
3.2. Selección de un agente conductor	105
3.2.1. Motivación	105
3.2.2. Caracterización de los posibles agentes conductores	107
3.3. Desarrollo de un electrodo bifuncional de aire en base a óxidos de manganeso	113
3.3.1. Motivación	113
3.3.2. Análisis de la actividad catalítica de óxidos de manganeso en los procesos OER y ORR para sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros”	114
3.3.3. Caracterización fisicoquímica	119
3.4. Análisis del EBA seleccionado durante el ciclado	123
3.4.1. Estudio electroquímico de la batería de zinc-aire	123
3.4.2. Estudio fisicoquímico de la batería de zinc-aire durante el ciclado	125
3.5. Capacidad tampón de los sistemas electrolíticos	131
3.6. Conclusiones	137
Referencias	139

CAPÍTULO IV

Electrodo de zinc y celda completa

4.1. Introducción.....	147
4.2. Selección del material activo de zinc para pH4 y pH8	149
4.2.1. Propiedades fisicoquímicas de las aleaciones de zinc	149
4.2.2. Caracterización electroquímica	151
4.3. Optimización del ánodo de zinc en un prototipo de celda completa y análisis de la misma.....	159
4.3.1. Ánodo de zinc y porosidad	159
4.3.2. Análisis de la celda completa de zinc-aire desarrollada	162
4.4. Conclusiones	165
Referencias	167

CAPÍTULO V

Conclusiones y trabajo futuro

5.1. Conclusiones y trabajo futuro.....	171
Referencias	176

OBJETIVOS

En el ámbito de los dispositivos de almacenamiento de energía, las baterías de zinc-aire se presentan como una tecnología prometedora debido a sus propiedades competitivas, entre las que se pueden mencionar su elevada densidad de energía, su baja toxicidad y su reducido coste. Sin embargo, en el estado actual, esta tecnología presenta ciertos retos que aún quedan por superar y que han frenado, por el momento, su desarrollo y comercialización.

En los últimos años, se han presentado diversas estrategias con el fin de paliar las principales limitaciones de estas baterías y poder así competir en el mercado con otras tecnologías de mayor coste o toxicidad. En este contexto, una de las estrategias recientemente descritas se basa en el cambio de la naturaleza del electrolito, utilizando electrolitos acuosos “casi neutros” (con pH comprendido entre 4 y 8) en lugar del electrolito acuoso convencional de carácter alcalino, ya que muchas de las limitaciones presentes en las baterías secundarias de zinc-aire acuosas alcalinas son fruto de la elevada alcalinidad del medio.

Debido a la escasez de artículos relativos a la tecnología de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros”, el objetivo genérico de esta tesis es extender el conocimiento relativo a esta novedosa estrategia y contribuir a sentar las primeras bases para su adecuada implantación en las baterías de zinc-aire. Para ello se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo para optimizar todos los componentes de la celda: el sistema electrolítico, el electrodo bifuncional de aire y el ánodo de zinc. Además, se han evaluado de manera experimental distintas propiedades que habían sido descritas hasta ahora de manera computacional.

De forma más detallada, los objetivos genéricos arriba reseñados pueden establecerse en los siguientes apartados:

- Sistema electrolítico $ZnCl_2-NH_4Cl-NH_4OH$: se pretendía analizar el efecto de la formulación y el pH del electrolito acuoso en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas. Más específicamente, se pretendía realizar un estudio sistemático de distintas formulaciones para conocer la solubilidad de las mismas, además de sus propiedades fisicoquímicas para evaluar las formulaciones óptimas para su incorporación en una batería de zinc-aire. Así mismo, se pretendía evaluar la estabilidad de estos electrolitos en el rango de voltaje apropiado para su uso en una batería de zinc-aire y

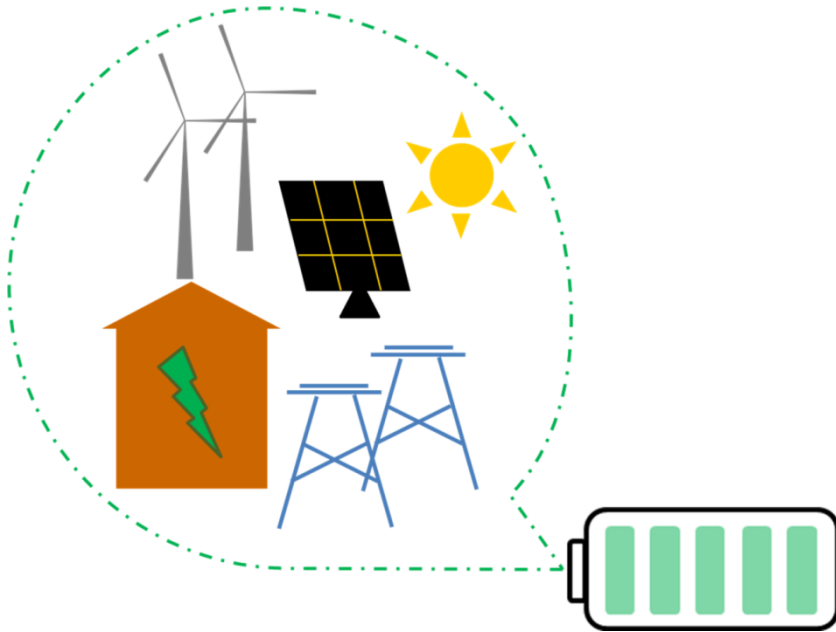
las posibles especies que pudieran precipitar durante la descarga de la batería.

- Electrodo bifuncional de aire (EBA): se planificó la preparación de distintas formulaciones de EBA para baterías de zinc-aire con distintos catalizadores basados en óxidos de manganeso y distintos agentes conductores basados en materiales carbonosos. Se pensó en estudiar la influencia del carbón y de la fase de óxido de manganeso utilizados en el comportamiento electroquímico de una batería de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros”, algo no descrito previamente en la literatura. Además, se planificó una caracterización post-mortem del EBA optimizado y el electrolito después de 100 ciclos de carga y descarga, y llevar a cabo medidas “in-situ” de la variación del pH durante el funcionamiento de la batería en distintos electrolitos acuosos “casi neutros”.
- Ánodo de zinc y celda completa: Para seleccionar un ánodo de zinc con una corrosión reducida y mayor eficiencia en electrolitos acuosos “casi neutros”, se planificó el estudio de distintas aleaciones de zinc con pequeñas cantidades de trazas metálicas. Una vez seleccionado el material activo, se analizará el efecto de la porosidad del electrodo de zinc. Finalmente, el ánodo optimizado, junto con el EBA seleccionado en la sección anterior, se evaluará electroquímicamente en una celda completa de zinc-aire con los electrolitos acuosos “casi neutros” seleccionados, con el fin de calibrar el alcance de la tecnología.

La presente tesis ha sido realizada en el marco de los proyectos Elkartek CICE2017, financiado por el Gobierno Vasco y el proyecto europeo ZAS (NMP-13-2014. GA N° 646186), financiado por la Comisión Europea. El objetivo principal de ambos proyectos, acorde con el de esta Tesis, se centró en el desarrollo de baterías de zinc-aire basadas en electrolitos acuosos de naturaleza “casi neutra”. Pero mientras en el marco del proyecto Elkartek CICE2017, se ha llevado a cabo el desarrollo y optimización del electrodo bifuncional de aire en colaboración con el centro CIC Energigune, el proyecto europeo ZAS ha permitido evaluar el efecto de la formulación y pH de los diferentes electrolitos acuosos “casi neutros” en sus propiedades y en el comportamiento en la celda de zinc-aire. Para ello se ha contado con la colaboración del Centro Sintef y del Centro Aeroespacial Alemán DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.).

Capítulo I.

Introducción



1.1.Motivación

Europa es una de las regiones líderes en la introducción de fuentes de energía renovables en la red eléctrica para contrarrestar el cambio climático y reducir la dependencia de las importaciones de energía. La Comisión Europea ha manifestado con claridad, en su Plan Estratégico, su ambición de reducir de forma importante las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) asociadas al uso de combustibles fósiles [1].

Este marco normativo y político fija los siguientes objetivos vinculantes para la UE (véase **Tabla 1**)

Tabla 1. Objetivos energéticos europeos [2].

	Reducción de emisiones de GEI frente a niveles de 1990 (%)	Energías renovables en la UE (%)	Mejora de la eficiencia energética (%)
Objetivos 2020	20	20	20
Objetivos 2030	40	32	32.5
Objetivos 2050	85-90		

La consecución de estos objetivos transformará de manera notable el sistema energético europeo hacia una mayor autosuficiencia energética, sobre la base de aprovechar de manera sistemática y eficiente el potencial de las energías renovables, particularmente la solar y la eólica. En este marco, el sector eléctrico está llamado a ser un actor clave en el cambio hacia un nuevo modelo energético cuyos elementos centrales son la electrificación de la economía, la máxima integración de las energías renovables en el mix energético y la eficiencia energética, garantizando siempre la seguridad del suministro.

Sin embargo, las fuentes de energía renovables no están exentas de limitaciones asociadas a su variabilidad e intermitencia. Normalmente, los momentos del día en los que existe mayor disponibilidad de recurso solar y eólico no coinciden con los instantes de mayor demanda eléctrica, por lo que se necesitan mecanismos para desplazar en el tiempo dicha generación y conseguir una mejor adaptación a la demanda.

En este contexto, el almacenamiento de energía y muy especialmente el almacenamiento de energía mediante baterías, está identificado como un elemento clave para el desarrollo de las redes eléctricas del futuro, ya que su

participación permite desacoplar la generación del consumo de energía eléctrica (**Figura 1**). En concreto, será fundamental para la integración en la red de altas cuotas de energías renovables, de forma que proporcionen soporte de red, regulación de frecuencia, recorte de picos, etc., brindando en líneas generales mayor autonomía, fiabilidad, estabilidad y menor costo a dicha red eléctrica. Al conjunto de las necesidades del sistema eléctrico en torno al almacenamiento de energía se conoce como almacenamiento estacionario de energía.

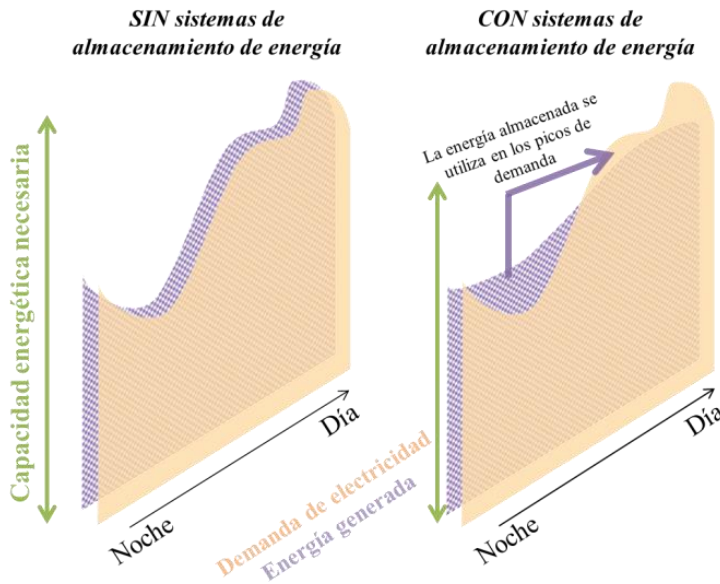


Figura 1. Comparación del uso de la electricidad en función de la presencia o ausencia de sistemas de almacenamiento de energía.

Los sistemas de almacenamiento de energía (SAE) son dispositivos donde se almacena la energía en cualquiera de sus formas para poder ser distribuida en forma de energía eléctrica cuando es necesario. Los SAE se pueden dividir en cuatro tipos en función de la forma en la que se almacena la energía [3]–[6].

- SAE Mecánico: conservan la energía en forma de energía cinética o potencial. Las centrales hidroeléctricas reversibles (pumped hydro) son uno de los SAE con mayor capacidad de almacenar energía. En ellas, la energía se conserva en forma de energía potencial mediante el bombeo de agua hasta un embalse cuando hay exceso de generación eléctrica y haciéndola pasar por una turbina cuando hay picos de demanda. Jugando con la altura del agua se pueden suplir

las variaciones de demanda que se dan a lo largo de un día. Por otro lado, la energía se conserva en forma de energía cinética en dispositivos como los volantes de inercia (flywheels), para lo que se hacen girar masas cilíndricas a gran velocidad para luego aprovechar la energía cinética que conservan.

- SAE Eléctrico: conservan la energía en forma de energía eléctrica. Entre ellos se encuentran los supercondensadores, capaces de almacenar energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas y cederla rápidamente en el momento necesario.
- SAE Térmico: se acumula energía aprovechando el calor, subiendo o bajando la temperatura de una sustancia, cambiando de fase a una sustancia o una combinación de ambos mecanismos. Entre los métodos existentes, el almacenamiento de calor sensible es el método más simple y de menor precio, ya que se basa en conservar la energía térmica a través del calentamiento o enfriamiento de un medio sólido o líquido (agua, arena, sales fundidas o rocas) [7].
- SAE Electroquímico: las fuentes de energía electroquímica convierten la energía química en eléctrica. Los sistemas más utilizados son las baterías, dispositivos que convierten la energía química de sus materiales activos en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas de oxidación/reducción. La energía de dicha reacción se encuentra disponible como corriente eléctrica a un tiempo y voltaje definidos [3], [8].

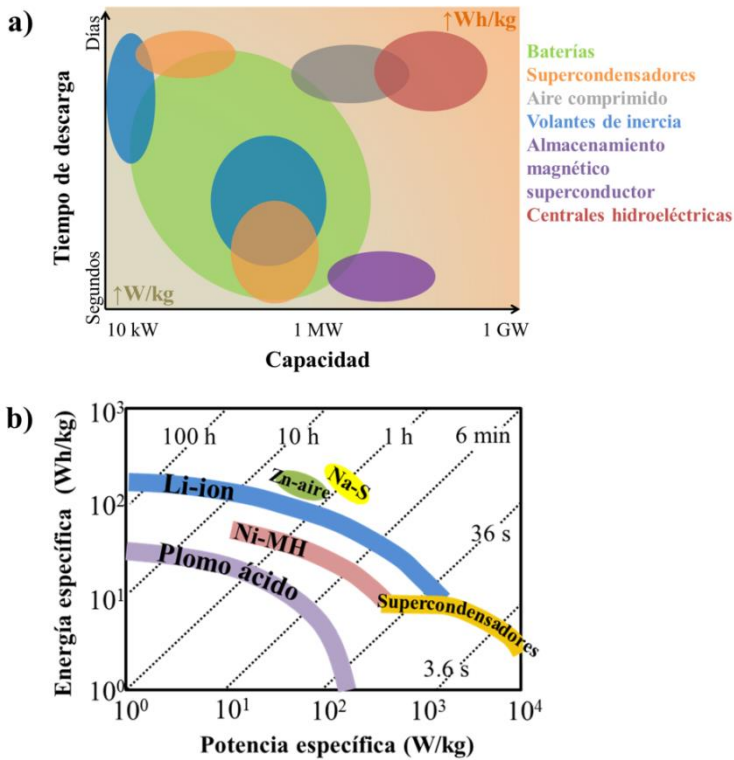


Figura 2. a) Clasificación de los sistemas de almacenamiento de energía [9] y b) comparativa de distintas tecnologías de baterías y supercondensadores [10].

Tal y como se puede observar en la **Figura 2**, los sistemas de almacenamiento de energía pueden clasificarse dependiendo de la cantidad de energía que son capaces de almacenar y el tiempo en el que la pueden suministrar. Concretamente las baterías cubren un amplio rango de necesidades. Además, las baterías son dispositivos portátiles que pueden ser incorporados en cualquier entorno geográfico, a diferencia de otros sistemas que están más limitados por su infraestructura, como las centrales hidroeléctricas. En este contexto, las baterías son uno de los sistemas de almacenamiento de energía más prometedores para el futuro incremento en el uso de fuentes de energía renovables, y juegan un papel clave en la sustitución de los combustibles fósiles.

Tal y como se ha mencionado previamente, el dispositivo por el que una reacción electroquímica de oxidación-reducción (redox) convierte la energía química en energía eléctrica se denomina batería. Las reacciones que ocurren en ella implican, por un lado, la transferencia de electrones de un material a

otro mediante un circuito eléctrico y, por otro, un transporte iónico a través de un electrolito. En el caso de las baterías secundarias o recargables, este proceso es reversible y permite la recarga de la batería.

En general, las baterías están compuestas por dos electrodos, el ánodo y el cátodo. Más concretamente, el electrodo negativo o ánodo es definido como el electrodo en el que ocurre la oxidación de un material activo y en el que se liberan electrones al circuito externo; los electrones son transportados al electrodo positivo o cátodo, donde se produce la reacción de reducción. En función de los materiales anódico y catódico utilizados, se obtendrán propiedades diferentes a nivel de celda, como son el voltaje, la energía específica o la densidad de potencia de la batería.

Las baterías clásicas secundarias (recargables), como las de plomo ácido (Pb-ácido), níquel-cadmio (Ni-Cd), níquel metal hidruro (Ni-MH) o ion litio (Li-ion) (**Figura 2(b)**) han sido extensamente analizadas para su uso en aplicaciones de almacenamiento de energía a partir de fuentes de energía renovable. Sin embargo, ninguna de estas tecnologías satisface de forma completa los requerimientos de este tipo de aplicaciones, bien sea por sus bajas prestaciones, problemas de seguridad, razones económicas o limitaciones ambientales. Es por ello que se hace necesaria la búsqueda y desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento de energía baratos, fabricados a partir de recursos abundantes y compatibles con el medio ambiente, para su utilización tanto en medios de transporte, como en el apoyo a dispositivos de producción de energía eléctrica a partir de fuentes renovables.

Las baterías secundarias de zinc-aire son consideradas a priori una alternativa prometedora para superar la problemática descrita, ya que están basadas en materiales abundantes como el zinc y el oxígeno del aire, presentan un bajo impacto medioambiental y una elevada seguridad, consecuencia de emplear un electrolito de naturaleza acuosa. De hecho, esta tecnología tiene presencia en el mercado en su formato de batería primaria, es decir, no recargable, en aplicaciones donde la seguridad, autonomía y el coste son requisitos principales, como la señalización de carreteras, audífonos, etc. Durante las últimas décadas, han sido numerosos los esfuerzos llevados a cabo por parte de la industria y de la comunidad científica en desarrollar baterías de zinc-aire secundarias, es decir, recargables, por su potencialidad en el almacenamiento de energía masivo. Sin embargo, la baja reversibilidad del sistema, consecuencia de la rápida corrosión del electrodo de aire y el envejecimiento temprano del ánodo de zinc, íntimamente relacionados con la

naturaleza acuosa alcalina del electrolito, han impedido su consolidación comercial hasta la fecha.

La mayoría de los estudios realizados en baterías secundarias de zinc-aire se han centrado en el uso de electrolitos acuosos alcalinos por su elevada conductividad iónica en un amplio rango de temperaturas. La principal ventaja de esta aproximación radica en que el ánodo está compuesto por una alta fracción de zinc metal, que asociada a su elevada densidad (7.14 g ml^{-1}), podría suponer, a priori, el desarrollo de dispositivos de elevada capacidad de almacenamiento de energía. Desafortunadamente, la naturaleza alcalina de los electrolitos convencionales provoca, por un lado, una elevada solubilidad del zinc que promueve la formación de dendritas y el consiguiente cambio de forma en el ánodo, y por otro, una pronta corrosión/degradación del electrodo de aire[11].

Recientemente se ha propuesto el desarrollo de baterías de zinc-aire secundarias con sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros” ($\text{pH}=4\text{-}8$) que evitan o minimizan la problemática asociada al empleo de electrolitos acuosos alcalinos convencionales [12]–[15]. Los primeros resultados descritos según este nuevo concepto, han mostrado la elevada reversibilidad de este sistema. Sin embargo, en el estado del arte actual no existe un estudio detallado en cuanto a la optimización de materiales se refiere. Es por ello que el presente trabajo se centrará en el desarrollo de baterías de zinc-aire secundarias basadas en sistemas electrolíticos acuosos “neutros”, analizando y optimizando los diferentes componentes de la celda con el fin de conseguir un sistema de zinc-aire secundario de prestaciones avanzadas. Concretamente, los principales objetivos marcados en la Tesis son los siguientes:

1. Desarrollo y caracterización de distintas formulaciones electrolíticas acuosas basadas en sales de ZnCl_2 y NH_4Cl .
2. Búsqueda y optimización de catalizadores bifuncionales de aire de bajo coste basados en óxidos de manganeso para su uso en sistemas electrolíticos acuosos “neutros”. Análisis de materiales carbonosos de distinta naturaleza como aditivos conductores eléctricos en la estructura del cátodo de aire.
3. Evaluación de diferentes aleaciones de zinc. Análisis de la presencia de trazas metálicas en la respuesta electroquímica del sistema y preparación de ánodos tridimensionales porosos para reducir el peso relativo del sistema electrolítico en la batería y aumentar así, los valores de energía específica y densidad de energía.

4. Incorporación de los componentes de celda previamente desarrollados en un prototipo funcional de celda que permita calibrar los avances conseguidos con el análisis precedente.

1.2. Estado del arte

1.2.1. INTRODUCCIÓN

El primer sistema de batería fue descrito por Alessandro Volta en 1800 y consistía en pares de discos de cobre y zinc apilados uno encima del otro (de ahí el nombre de pila), separados por una capa de tela o de cartón impregnados en salmuera, que constituye el sistema electrolítico. Este primer descubrimiento puso de relieve al zinc como un material adecuado para su uso como material activo anódico en multitud de sistemas de baterías diferentes descritos en la época. Sin embargo, no fue hasta 1866 cuando Georges Leclanché describió un novedoso sistema de batería no recargable basado en un ánodo de zinc y un cátodo de dióxido de manganeso, sumergidos en un frasco conteniendo una disolución de cloruro de amonio (NH_4Cl), que suministraba un voltaje de 1.4-1.6 voltios y una corriente con cierta estabilidad lo que, unido a su relativo bajo coste, le confirió un éxito muy rápido en aplicaciones comunes como la telegrafía, señalización y timbres eléctricos [16], [17].

Paralelamente al desarrollo de baterías no recargables de ciertas prestaciones y bajo coste, durante la segunda mitad del siglo XIX, se comenzaron a desarrollar las primeras baterías recargables, entre las que destacaron las baterías de plomo ácido (1859, Gaston Planté) y níquel cadmio (1899, Waldmar Jungner) [18]. La batería de níquel cadmio fue el primer sistema de batería basado en un electrolito acuoso alcalino en base a hidróxido potásico (KOH). Este sistema de batería se comercializó en Suecia en 1910 y llegó a Estados Unidos en 1946. Los primeros modelos eran robustos y tenían una densidad de energía significativamente mayor que las baterías de plomo ácido, pero eran mucho más caras. Sin embargo, la robustez de este sistema, consecuencia del concurso de un sistema electrolítico de naturaleza acuosa alcalina, motivó durante los años 1940-1960 el despegue de nuevos sistemas de baterías basados en dicho sistema electrolítico, como las baterías de zinc y óxido de mercurio (Zn-HgO), cadmio y óxido de mercurio (Cd-HgO), zinc y óxido de plata (Zn-AgO), y zinc y óxido de manganeso (Zn-MnO₂) [18], [19].

En este contexto, el desarrollo de las baterías alcalinas basadas en zinc y óxido de manganeso (Zn-MnO₂) supusieron una mejora en la densidad de energía y coste con respecto a la tecnología de Leclanché y han llegado hasta nuestros tiempos como la tecnología de batería primaria más extendida en el mercado.

La obtención de baterías primarias de bajo coste con una energía específica mayor a la pila alcalina (**Figura 3**) se consiguió a través del desarrollo de las baterías de zinc-aire. Esta tecnología, basada también en un electrolito acuoso alcalino, un ánodo de zinc y un cátodo expuesto al aire, fue comercializada en 1930 [20], [21]; sin embargo, no fue hasta 1970 cuando estas baterías fueron ampliamente utilizadas en distintas aplicaciones donde la autonomía era un parámetro crítico, como en audífonos o señalización de carreteras [18], [22], entre otras.

En el año 1973, SAFT introdujo las primeras baterías primarias basadas en litio como material anódico para aplicaciones militares [23]. Las baterías primarias basadas en litio utilizan disolventes orgánicos para el sistema electrolítico debido a la alta reactividad del litio con disoluciones acuosas. Se han considerado diversos materiales para ser utilizados como cátodos de estos sistemas de baterías basados en litio, tales como SO_2 , MnO_2 o FeS_2 . Las principales ventajas de estas baterías consisten en una elevada energía específica, consecuencia de su alto voltaje, y la alta capacidad específica del litio (3860 mAh g^{-1}); sin embargo, presentan ciertas limitaciones tales como su elevada toxicidad por el uso de disolventes orgánicos e importantes problemas de seguridad, consecuencia de la inestabilidad del litio en condiciones ambientales.

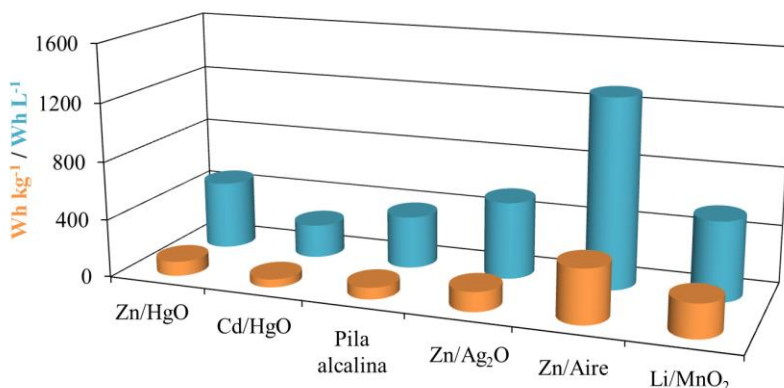


Figura 3. Energía específica (Wh kg^{-1}) y densidad de energía (Wh L^{-1}) de distintas tecnologías de baterías primarias (datos obtenidos de [18] teniendo en cuenta el formato de pila botón).

A pesar de que las baterías primarias siguen siendo ampliamente utilizadas en aplicaciones en las que se requiere de un suministro de energía de bajo coste y donde el reemplazo de la batería no es un factor limitante, como en

dispositivos médicos, aplicaciones militares o señalización, el mercado de baterías secundarias ha aumentado en los últimos años debido al creciente uso en aplicaciones de uso diario o diseño complejo donde el reemplazo de la batería supone una seria limitación, como son los dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos o energías renovables.

En este contexto, las baterías de plomo ácido fueron las primeras baterías recargables comercializadas [19]. Después de varias modificaciones que han permitido su desarrollo y evolución, actualmente estas baterías representan una fracción importante del mercado de las baterías recargables, sobre todo en aplicaciones donde un reducido coste y elevada seguridad son requisitos importantes. Por otro lado, las baterías de níquel-cadmio fueron ampliamente utilizadas para aplicaciones industriales, aeronáuticas y para dispositivos portátiles. Sin embargo, estas baterías fueron sustituidas en aplicaciones portátiles con la aparición de las baterías de níquel metal-hidruro y ion litio, por presentar una mayor energía específica, potencia y durabilidad [18].

En la **Tabla 2** se muestran las diferentes tecnologías de baterías secundarias más relevantes en la actualidad. Como se puede observar en ella, las baterías de Li-ion presentan propiedades muy competitivas en comparación con otras baterías a nivel de reversibilidad y densidad de energía. Sin embargo, su elevado coste y baja seguridad, asociada a la elevada volatilidad e inflamabilidad de los electrolitos de naturaleza orgánica que emplean, limita su uso en ciertas aplicaciones. Por el contrario, las baterías de plomo ácido o níquel-cadmio son baterías de bajo coste, siendo penalizadas por una energía específica limitada.

Tabla 2. Resumen de las tecnologías de baterías recargables [24]-[33].

Propiedad	Pb-ácido	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Energía específica (Wh kg ⁻¹)	30-50	45-80	60-120	110-260
Densidad de energía (Wh L ⁻¹)	90	120	240	300-700
Potencia específica (W kg ⁻¹)	75-300	150	250-1,000	250-350
Ciclabilidad ^a	200-300	1,500	300-500	500-2,000
Voltaje de celda nominal (V)	2	1.25	1.25	3.6
Coste por KWh (US\$) ^b	\$8.50 ^d	\$7.50 ^c	\$18.50 ^c	\$24.00 ^e

^aal 80% de la capacidad inicial, ^bbasado en el coste de la batería y el n° de ciclos, ^ccelda AA, ^dmódulo estándar, ^ecelda 18650

En este contexto, las baterías secundarias de zinc-aire son objeto de gran interés ya que presentan una elevada densidad de energía teórica ($>900 \text{ Wh kg}^{-1}$), un reducido coste debido a la abundancia natural de los materiales que lo componen, y cubren a priori las especificaciones anteriormente mencionadas. A pesar de ser una tecnología estudiada durante las últimas décadas y haberse comercializado en el año 2012 la primera batería secundaria de zinc-aire por la empresa NantEnergy [34], los estudios reportados hasta la fecha sobre su optimización describen una densidad de energía reducida debido al reducido uso del zinc ($<1\%$ extraído de la capacidad específica del zinc, denominada profundidad de descarga) y una reversibilidad limitada para mayores profundidades de descarga (<100 ciclos) [35]. Así, su todavía baja reversibilidad y durabilidad requiere aún de estudios y desarrollos que permitan solventar estas limitaciones y así promover su aplicación y comercialización.

El desarrollo de materiales y estrategias que aumenten la reversibilidad de las baterías secundarias de zinc-aire podría dar lugar a un sistema de almacenamiento de energía competitivo con las baterías secundarias existentes en el mercado. El objetivo principal de este Capítulo se basa en contextualizar el origen y desarrollo de las baterías de metal-aire, describir las principales ventajas de utilizar el zinc como ánodo y conocer el estado actual de las baterías primarias y secundarias de zinc-aire.

1.2.2. BATERÍAS DE METAL-AIRE

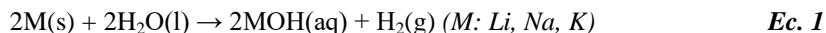
Las baterías de metal-aire fueron descubiertas en 1868 por Georges Leclanché cuando probó a mantener el electrodo de MnO_2 utilizado en su celda de Leclanché (Zn-MnO_2) parcialmente fuera del electrolito, es decir, expuesto al aire. La mejora en el funcionamiento de la batería fue relacionada con la actividad catalítica del MnO_2 para llevar a cabo la reacción de reducción del oxígeno [18], [36].

El mecanismo de las baterías de metal-aire se basa en generar energía eléctrica a través de un proceso de descarga por el que el metal de la parte anódica se oxida, y los electrones liberados reaccionan con el oxígeno de la atmósfera en el cátodo (electrodo bifuncional de aire) mediante la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Por tanto, una batería de metal-aire está formada por tres componentes principales:

- Electrodo bifuncional de aire: el electrodo catódico utilizado en las baterías de metal-aire está en contacto con la atmósfera, no se encuentra en un sistema cerrado, ya que necesita la entrada del oxígeno del ambiente al interior de la celda para que se produzca la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Además, se utilizan materiales porosos para facilitar dicha reacción.
- Sistema electrolítico: medio por el cual se transportan los iones entre el ánodo y el cátodo. El electrolito puede ser de naturaleza acuosa u orgánica. Sin embargo, los electrolitos acuosos presentan ciertas ventajas respecto a los orgánicos por su menor coste y toxicidad además de presentar generalmente mayor conductividad iónica, lo que facilita el transporte de iones y reduce la resistencia de la celda [11].
- Ánodo: el ánodo utilizado está basado en un metal compatible con el electrolito que permita llevar a cabo la reacción de oxidación ($\text{M} \rightarrow \text{M}^{x+} + x\text{e}^-$).

La mayor diferencia con el resto de baterías se basa en que el cátodo es un electrodo de aire que está expuesto al oxígeno para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno (ORR) durante el proceso de descarga del sistema. Por tanto, el oxígeno de la atmósfera es el material activo catódico, lo que convierte a las baterías de metal-aire en una tecnología con elevada energía específica (Wh kg^{-1}), ya que se evita una alta contribución en peso del material activo catódico.

Existen diversas tecnologías de metal-aire en función del ánodo utilizado, como se muestra en la **Tabla 3**. Por un lado, las baterías de metal-aire basadas en metales alcalinos (Li, K y Na) han sido desarrolladas en electrolitos orgánicos, ya que la reactividad de estos metales con el agua genera explosiones violentas y la formación de hidrógeno gas (**Ec. 1**), lo que supone una alta peligrosidad de estas baterías.



Si bien es cierto que se han llevado a cabo diversos estudios relativos a baterías de Li-aire en sistemas acuosos alcalinos mediante el uso de capas protectoras que evitan las reacciones violentas con el agua, estas baterías se encuentran en una etapa de desarrollo inicial, pendientes de superar numerosos retos tales como la rápida degradación de los materiales, la reducida reversibilidad y una baja conductividad que limita la densidad de potencia del sistema [37], [38].

Por otro lado, el uso de metales como el Mg o Al presenta, a priori, propiedades prometedoras en términos de elevada abundancia y energía específica (2840 y 2790 Wh kg⁻¹ para el magnesio y aluminio, respectivamente). Sin embargo, el potencial de reducción de estos materiales supone un hándicap para su uso en electrolitos acuosos, ya que el voltaje asociado a las reacciones de carga de la batería se encuentran próximas a reacciones de descomposición del agua [22], [39].

Tabla 3. Comparativa de distintas tecnologías de metal-aire en función del ánodo utilizado (valores teóricos) [20], [40]-[42].

Tecnología metal-aire	Coste (\$ kg ⁻¹)	Wh kg ⁻¹	Wh L ⁻¹	Voltaje (V)	Naturaleza del electrolito
Li	68	3458	6102	2.96	Orgánico
Na	1.7	1580	4430	2.27	Orgánico
K	20	935	1913	2.48	Orgánico
Mg	2.75	2840	6670	3.09	Acuoso
Al	1.75	2790	6790	2.71	Acuoso
Zn	1.85	1086	5960	1.65	Acuoso
Fe	0.4	763	1431	1.28	Acuoso

En este contexto, el zinc y el hierro se presentan como ánodos prometedores para baterías acuosas de metal-aire. Ambos pueden ser utilizados en medios acuosos debido a su menor voltaje y estabilidad en agua, además de ser metales de bajo coste por su abundancia y disponibilidad. Entre ambos metales, el voltaje y energía específica teórica más elevados que presenta la tecnología de zinc-aire la convierte en la tecnología de metal-aire más prometedora [42], [43].

La situación actual en torno a las baterías de metal-aire impulsa la tecnología de zinc-aire como una apuesta competitiva para el desarrollo de baterías futuras. Debido a la compatibilidad con disoluciones acuosas del zinc metálico y la elevada energía específica y densidad de energía, el presente trabajo estudiará el desarrollo de baterías secundarias de zinc-aire como sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos seguros y de bajo coste.

1.2.3. BATERÍAS PRIMARIAS DE ZINC-AIRE

La comercialización de las baterías primarias de zinc-aire tiene su origen en la década de 1930, mostrándose como una alternativa barata y segura a las celdas Zn-HgO [44], [45]. La elevada energía específica como consecuencia de la baja contribución en peso del material catódico por el uso del oxígeno del aire, su elevada seguridad y bajo coste ha promovido el uso de las baterías primarias de zinc-aire en diversas aplicaciones, tales como audífonos, dispositivos de señalización o luces de navegación [18], [22].

Las baterías primarias de zinc-aire comerciales se componen de un ánodo de zinc compuesto por polvo de zinc mezclado con el sistema electrolítico acuoso alcalino y generalmente un agente ligante para formar una pasta de zinc mecánicamente estable [18]. Por otro lado, el cátodo es un electrodo de aire que consiste en un carbón de elevada área superficial y un catalizador basado en un óxido metálico (generalmente MnO₂) unidos mediante un ligante hidrófobo que evite el secado rápido del sistema.

El mecanismo electroquímico que se produce durante la descarga de una batería primaria de zinc-aire se basa en la reducción del oxígeno del ambiente (ORR) y la oxidación del ánodo de zinc. En un medio acuoso alcalino, el zinc forma óxido de zinc [11]:



Las baterías primarias de zinc-aire comerciales presentan hasta 1400 Wh L⁻¹ [22], pudiendo ser utilizadas en un amplio rango de temperaturas de -10 a 55°C [46]. Además, estas baterías pueden ser almacenadas durante un largo periodo de tiempo sin perder su capacidad de descarga, si la entrada del aire se protege correctamente.

Las propiedades competitivas que presentan las baterías primarias de zinc-aire podrían suponer una alternativa a las baterías actuales, por lo que su ulterior desarrollo a un sistema de almacenamiento electroquímico recargable ha sido estudiado en las últimas décadas [42]. Para ello, se han utilizado diversas configuraciones con el fin de aumentar su durabilidad, tal y como se

describirá en el siguiente apartado. Sin embargo, las baterías de zinc-aire eléctricamente recargables presentan aún retos técnicos que requieren de modificaciones en los componentes de la celda que permitan alcanzar una reversibilidad competitiva con las tecnologías existentes. En este contexto, el siguiente apartado describirá las diferentes configuraciones recargables del sistema zinc-aire y, además, describirá las limitaciones que presenta la tecnología de zinc-aire eléctricamente recargable.

1.2.4. BATERÍAS SECUNDARIAS DE ZINC-AIRE

Las baterías secundarias o recargables se caracterizan por poder suministrar energía repetidas veces debido a la regeneración de los materiales activos que componen la celda. En el caso de las baterías de zinc-aire basadas en un electrolito acuoso alcalino, el zinc se oxida durante la descarga de la batería, formando ZnO. Para que el sistema sea recargable, la regeneración del ánodo en zinc se vuelve necesaria. Dicha regeneración se puede llevar a cabo mediante la recarga mecánica, hidráulica o eléctrica, tal y como se explicará a continuación [18], [47], [48] (**Figura 4**).

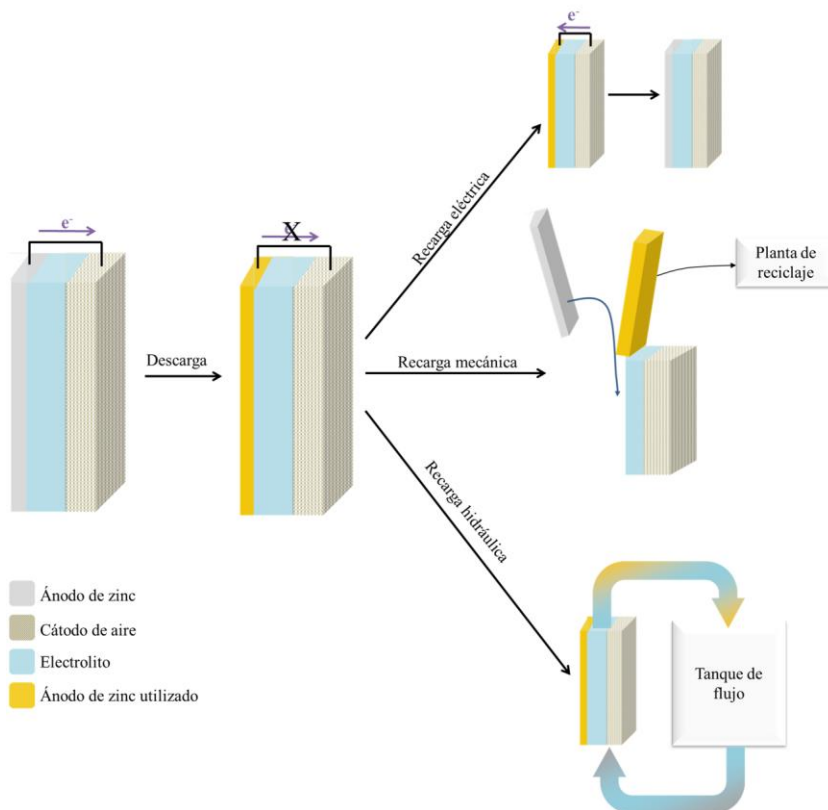


Figura 4. Representación esquemática de los diferentes procesos de recarga en las baterías de zinc-aire.

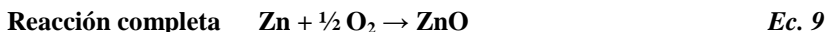
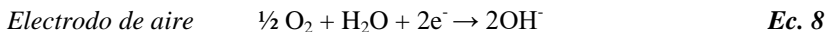
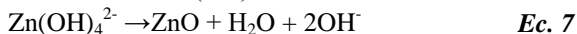
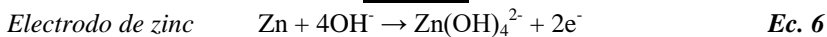
A principios de los años 1960 se exploró la posibilidad de sustituir el ánodo de zinc utilizado durante el proceso de descarga de la batería por uno nuevo [49]. Estas baterías se denominan baterías de zinc-aire mecánicamente recargables, ya que se necesita de un cambio mecánico del electrodo de zinc.

Una vez utilizado, el zinc puede ser recuperado a través de su regeneración en una planta especializada. Los sistemas mecánicamente recargables han sido desarrollados para aplicaciones de tracción. Sin embargo, a pesar de presentar ciertas ventajas como su rapidez del proceso de carga, las baterías de zinc-aire mecánicamente recargables requieren de servicio y mantenimiento después de cada descarga y carece de practicidad para algunas aplicaciones estacionarias.

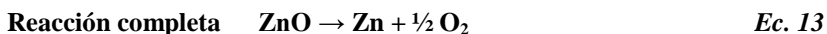
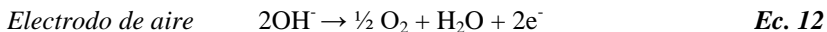
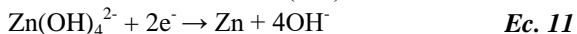
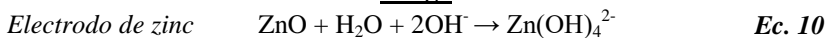
Como alternativa, se diseñó el sistema de zinc-aire hidráulicamente recargable, el cual se basa en el suministro en continuo del sistema anódico y que se encuentra almacenado en un depósito externo, al estilo de los motores de combustión interna convencionales. Esta aproximación de las baterías de zinc-aire fue propuesta hace más de 40 años, y se han desarrollado numerosos diseños diferentes. En principio, un sistema de zinc-aire hidráulicamente recargable elimina los problemas asociados a la formación de dendritas y cambios de forma del electrodo negativo, tal y como se explicará en las siguientes líneas, además de las dificultades durante la carga asociadas al electrodo de aire. Sin embargo, este sistema es difícilmente extrapolable a aplicaciones móviles debido al alto contenido de electrolito para sistemas de alta energía, ya que se requiere de una fracción elevada de electrolito que asegure un flujo adecuado a través del sistema (ver **Figura 4**). Sin embargo, en aplicaciones estacionarias donde el bajo coste y la robustez son requisitos indispensables, la celda de flujo de zinc-aire tiene aún aplicaciones potenciales [50].

Por último, el sistema de batería eléctricamente recargable o batería secundaria es el que presenta a priori una mayor potencialidad, ya que no requiere de protocolos adicionales para renovar los materiales de la celda, como ocurre en los demás casos. Este sistema se basa en la recarga eléctrica de los materiales activos; es decir, el ZnO formado durante la descarga se reduce durante el proceso de carga volviéndose a formar zinc metal. Por su parte, el oxígeno reducido sufre de una oxidación durante el proceso de carga, volviéndose a producir oxígeno en la denominada reacción de evolución de oxígeno (OER). En los sistemas de zinc-aire eléctricamente recargables tradicionales, el sistema electrolítico tradicionalmente utilizado es de naturaleza acuosa alcalina, y las reacciones que ocurren durante los procesos de descarga y carga son las siguientes:

Descarga



Carga



El desarrollo de sistemas de zinc-aire eléctricamente recargables ha sido optimizado durante los últimos años, habiéndose presentado diferentes prototipos funcionales por parte de empresas tales como Eos Energy Storage, Zinium, NantEnergy o ZincNyx Energy Solutions [42]; incluso algunos de ellos han sido utilizados ya en distintos lugares del mundo, suministrando energía eléctrica a partir de la energía proveniente de paneles solares en zonas remotas de África y Asia [51]. Aun así, existen ciertas limitaciones que reducen la durabilidad de estas baterías:

- *Bifuncionalidad del electrodo de aire:* Para el correcto funcionamiento de la batería de zinc-aire eléctricamente recargable, es necesario un electrodo de aire capaz de llevar a cabo tanto la ORR como la OER, a diferencia de las baterías primarias, donde un catalizador con alta actividad catalítica para la ORR es suficiente. Por ello, se requiere de un catalizador único (bifuncional) con capacidad de promover tanto la reacción de evolución de oxígeno (OER) como la reacción de reducción de oxígeno (ORR).
- *Control de la concentración de agua en el sistema electrolítico.* El diseño único y característico de las baterías de metal-aire, un sistema abierto en el que se requiere el contacto con el ambiente hace que, en sistemas electrolíticos acuosos, pueda haber un riesgo de evaporación de electrolito o de consumo de humedad del ambiente. En función de la humedad del ambiente, el electrolito acuoso perderá o tomará agua, ya que ello depende de la presión de vapor entre el electrolito y el ambiente que lo rodea. En entornos muy húmedos, el exceso de agua se acumula causando en el electrodo de

aire el llamado “flooding”, por el que el electrodo queda inundado, limitando la entrada de oxígeno y, por tanto, perdiendo actividad electroquímica. Además, la conductividad iónica del electrolito se ve reducida en disoluciones más diluidas. Por otro lado, si la humedad del ambiente es más baja, la pérdida de agua del electrolito conlleva un aumento en la concentración del electrolito, lo que causa el fallo de la celda debido a una inadecuada concentración de electrolito. El secado de la celda por la evaporación del agua del electrolito hace perder contacto entre los electrodos. Para ello, es necesario un diseño de celda optimizado que regule el volumen y la composición del electrolito. Además, el agua es uno de los componentes en las reacciones de oxidación y reducción del electrodo de aire, por lo que su concentración varía durante el ciclado de la batería.

- *Formación de carbonatos.* El electrolito acuoso alcalino es muy sensible al dióxido de carbono (CO₂) existente en el aire, que reacciona con los grupos hidroxilo (OH⁻), produciendo carbonatos (HCO₃⁻/CO₃²⁻).



La movilidad de estos aniones es menor que la de los grupos hidroxilo y, por tanto, el proceso de carbonatación causa una reducción en la conductividad iónica y un aumento de la viscosidad del electrolito acuoso alcalino. Por otro lado, la baja solubilidad de los carbonatos conduce a su precipitación en la estructura porosa del electrodo de aire, impidiendo el acceso del oxígeno y causando el deterioro de la respuesta electroquímica del electrodo.

- *Disolución de zinc.* La elevada solubilidad del zinc en medio acuoso alcalino causa la formación de disoluciones saturadas o supersaturadas de zincatos, lo que está altamente asociado al proceso de cambio de forma del zinc y a la formación de dendritas. El zinc se disuelve en el electrolito durante la descarga y, al ser depositado durante el proceso de carga, se deposita de manera heterogénea. Esta redistribución favorece la *formación de dendritas*, las cuales crecen en dirección perpendicular al electrodo pudiendo alcanzar el electrodo de aire y, consecuentemente, provocando un cortocircuito interno. Es por ello que una de las alternativas más prometedoras se

ha basado en la saturación del electrolito acuoso alcalino a través de ZnO, con el fin de saturar la disolución de grupos zincato para que los procesos asociados al zinc durante el funcionamiento de la batería se basen en una conversión sólido-sólido ($Zn_{(s)} \leftrightarrow ZnO_{(s)}$) en lugar de sólido-líquido-sólido ($Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} \leftrightarrow ZnO_{(s)}$), lo cual conlleva las limitaciones mencionadas.

- *Evolución de hidrógeno.* El proceso de carga de la batería se encuentra a voltajes cercanos a la reacción de evolución de hidrógeno, por lo que la deposición de zinc compete con la evolución de hidrógeno gas. La formación de hidrógeno gas supone una sobrepresión en el interior de la celda, además de la corrosión del ánodo de zinc.
- *Pasivación del zinc.* Durante la descarga de la batería, en función de la formulación electrolítica utilizada, los productos que se forman pueden presentar propiedades diferentes. En función del producto formado puede ocurrir la pasivación del zinc, la cual conlleva la formación de una capa en la superficie metálica del ánodo que actúa como barrera para los iones OH^- , reduciendo la capacidad de descarga y potencia de la batería.

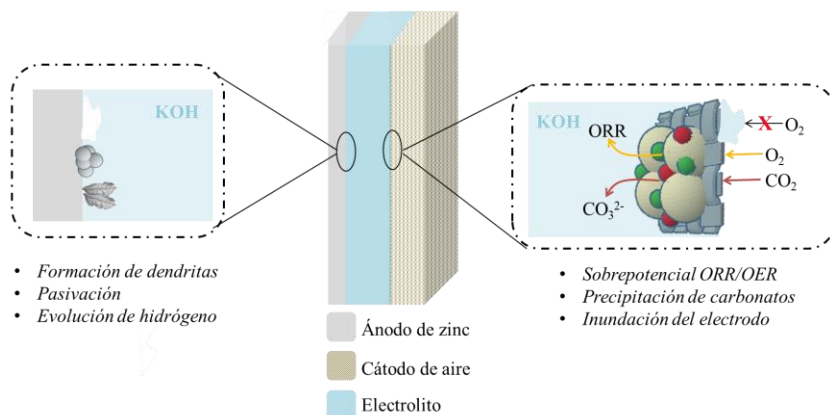


Figura 5. Limitaciones más relevantes de las baterías secundarias de zinc-aire con electrolitos acuosos alcalinos.

1.2.5. CONCLUSIONES

Las baterías de metal-aire son sistemas electroquímicos competitivos debido a su elevada energía específica y densidad de energía. Por otro lado, el zinc es un metal de bajo coste, estable en condiciones ambientales y con una alta capacidad específica. En este contexto, las baterías de zinc-aire se presentan como sistemas electroquímicos competitivos.

La evolución de baterías primarias de zinc-aire a un sistema eléctricamente recargable ha sido estudiada en los últimos años por presentar propiedades competitivas con el mercado de baterías actual. A pesar de que los problemas de reversibilidad se han solventado parcialmente a través de diseños de baterías de zinc-aire mecánicamente recargables o hidráulicamente recargables, la posibilidad de desarrollar una batería de zinc-aire eléctricamente recargable podría dar lugar a un mayor número de aplicaciones, por una mayor facilidad de manejo e independencia de estas baterías.

La posibilidad de desarrollar baterías de zinc-aire eléctricamente recargables conlleva el estudio y optimización de cada uno de los componentes de la celda (el ánodo, el electrolito y el cátodo) para evitar así los problemas mencionados que conllevan una baja reversibilidad del sistema. En este contexto, a continuación se describirán las diferentes soluciones planteadas en el estado del arte para los tres principales componentes de las baterías de zinc-aire.

1.3. Sistema electrolítico

1.3.1. INTRODUCCIÓN

El sistema electrolítico es el medio que permite la transferencia de iones en el interior de la celda entre el ánodo y el cátodo. Por ello, el electrolito debe cumplir algunos requerimientos tales como una alta conductividad iónica, que sea inerte con los materiales de los electrodos y estable bajo presión o temperatura [18].

El sistema electrolítico se puede clasificar en función de su naturaleza acuosa u orgánica. El uso de electrolitos orgánicos en baterías de zinc-aire ha sido descrito como una posible solución a la reacción de evolución de hidrógeno, la formación de dendritas o la evaporación del electrolito. Sin embargo, generalmente son electrolitos inflamables, tóxicos y de baja conductividad iónica.

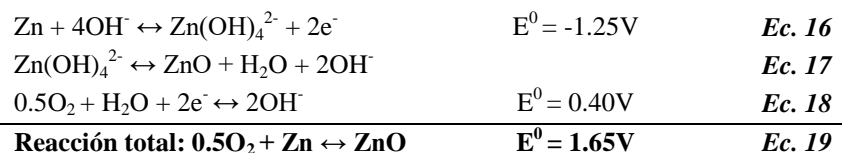
Por el contrario, los sistemas electrolíticos acuosos presentan una mayor conductividad iónica, no son tóxicos ni inflamables y su preparación y manufactura es generalmente más rápida y simple en cuanto a infraestructura requerida se refiere. Estas ventajas han promovido el desarrollo de baterías de zinc-aire acuosas, siendo los mayores aspectos a tener en cuenta el riesgo de evaporación del electrolito, la posible formación de dendritas y la limitada ventana de estabilidad electroquímica del agua [11].

La tecnología de zinc-aire se ha llevado a cabo tradicionalmente en sistemas electrolíticos acuosos alcalinos. Sin embargo, la sustitución de dicho sistema electrolítico por disoluciones acuosas de menor alcalinidad puede solventar algunos de los problemas mencionados. En el presente apartado, se describirán las ventajas e inconvenientes del electrolito acuoso alcalino tradicional y el electrolito acuoso “casi neutro”.

1.3.2. SISTEMA ELECTROLÍTICO ACUOSO ALCALINO

Tradicionalmente, las baterías de zinc-aire se componen de un electrolito acuoso de naturaleza alcalina conteniendo LiOH, NaOH o KOH, debido a que, en dicho medio, las reacciones electroquímicas relativas al oxígeno son cinéticamente más favorables. En la mayoría de los casos el sistema electrolítico se ha basado en una disolución de KOH, debido a su mayor conductividad iónica [11].

El proceso de descarga de una batería de zinc-aire se basa en la reducción del oxígeno del aire y la oxidación del ánodo de zinc. El mecanismo de reacción depende del pH del medio. En un sistema electrolítico acuoso alcalino, el zinc se oxida formando zincatos y posteriormente, ZnO (**Ec. 16** y **Ec. 17**). Los electrones liberados proporcionan, por otro lado, la reducción del oxígeno del aire (**Ec. 18**).



El sistema electrolítico acuoso alcalino, generalmente compuesto por disoluciones de KOH al 30% en peso, ha sido el utilizado durante años en las baterías primarias de zinc-aire y en la mayoría de estudios realizados para baterías recargables de zinc-aire.

Uno de los mayores inconvenientes de los electrolitos alcalinos es la posible formación de carbonatos insolubles [11]. Los grupos hidroxilo del electrolito que se hallan en exceso pueden reaccionar con el CO₂ presente en la atmósfera, formando carbonatos, tal y como se ha descrito previamente (**Ec. 14** y **15**).

Esta reacción parásita reduce la conductividad del electrolito, disminuye la velocidad de reacción por el aumento en la viscosidad del medio y puede bloquear los poros del electrodo bifuncional de aire por los precipitados sólidos resultantes. Estos factores limitan la durabilidad de una batería secundaria de zinc-aire y es por ello que se han llevado a cabo diversas estrategias para evitar o reducir este fenómeno:

- Incorporación de filtros que absorben CO₂ [52].

- Uso de mezclas eutécticas profundas o líquidos iónicos que reducen el transporte de CO_2 [53].
- Incorporación de K_2CO_3 como aditivo del electrolito, para reducir la cinética de formación de carbonatos [54].
- Sustitución de electrolito acuoso alcalino por un sistema electrolítico acuoso neutro: En el siguiente apartado se describirá la alternativa más reciente, reducir la alcalinidad del electrolito para que haya un menor número de grupos hidroxilo disponibles y evitar así la formación de carbonatos [12].

Otras modificaciones que ha sufrido el electrolito acuoso alcalino han venido dadas con el fin de mejorar las prestaciones a nivel anódico. La elevada solubilidad del zinc en electrolitos acuosos fuertemente alcalinos causa la disolución de zinc, la cual está fuertemente asociada a la formación de dendritas durante la deposición de zinc en el proceso de carga de la batería. Como se ha mencionado anteriormente, las dendritas son depósitos de zinc que crecen en dirección perpendicular al ánodo y pueden llegar a atravesar el sistema hasta llegar al cátodo de aire, produciéndose así un cortocircuito (véase la **Figura 6**).

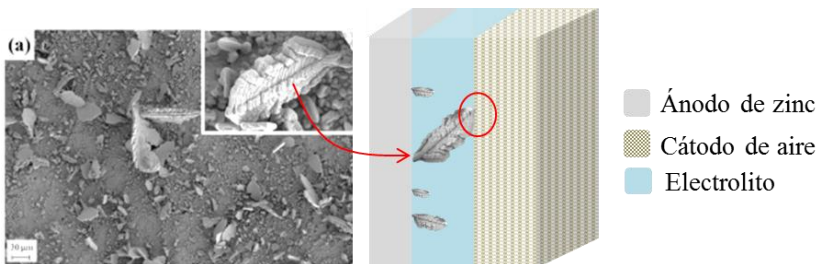


Figura 6. Imagen FE-SEM y representación de la aparición de dendritas en el ánodo de zinc.

Diversas publicaciones han demostrado que mediante estrategias que reducen la solubilidad del zinc, la formación de estas dendritas puede ser reducida o incluso eliminada. Entre esas estrategias, se pueden citar las siguientes:

- Uso de diferentes aditivos en el electrolito acuoso alcalino como KF , K_3BO_3 , K_3PO_4 , K_3AsO_4 , K_2CO_3 para reducir la solubilidad de las especies de zinc [11], [55].

- Protección de la superficie del ánodo de zinc mediante ionómeros [56] que eviten la formación de dendritas.
- Saturación del sistema electrolítico acuoso alcalino con ZnO con el fin de saturar el electrolito de grupos zincato y reducir así la velocidad de disolución de zinc y la migración de zincatos del ánodo. Esta aproximación promueve una concentración uniforme de zincato en el espacio interlaminar electrodo/electrolito y, por tanto, induce una deposición de zinc homogénea durante la carga [55].
- La empresa Eos Energy Storage propone además el uso de electrolitos acuosos “casi neutros” para reducir la solubilidad del zinc, evitando así la formación de dendritas [13].

En la actualidad, las baterías secundarias de zinc-aire son un tema de gran calado en la comunidad científica debido al bajo coste de los materiales y a la facilidad de procesado en condiciones ambientales. Las aproximaciones realizadas han reducido las principales limitaciones del electrolito acuoso alcalino. Aun así, la celda de zinc-aire acuosa alcalina requiere de desarrollos ulteriores para ser competitiva con otras tecnologías en términos de reversibilidad. Tal y como se ha descrito en esta sección, dos de las mayores limitaciones de las celdas de zinc-aire (la formación de carbonatos en el electrolito y la formación de dendritas) pueden ser evitadas mediante el uso de un sistema electrolítico acuoso de menor alcalinidad. Es por ello que el presente trabajo se centrará en el estudio de sistemas electrolíticos de pH entre 4 y 8.

1.3.3. SISTEMA ELECTROLÍTICO ACUOSO “CASI NEUTRO”

A pesar de que las baterías de zinc-aire fueron descubiertas utilizando un sistema electrolítico “casi neutro” basado en NH_4Cl , las diferentes aproximaciones llevadas a cabo para la mejora de un electrolito acuoso alcalino frenaron el desarrollo de electrolitos “casi neutros” para baterías de zinc-aire. Sin embargo, en los últimos años el uso de electrolitos de menor alcalinidad ha sido replanteado en la comunidad científica como una alternativa para evitar los problemas asociados con la naturaleza del medio.

La precipitación de carbonatos insolubles en el electrolito acuoso fuertemente alcalino reduce considerablemente la ciclabilidad de la batería. Por el contrario, un sistema electrolítico fuertemente ácido puede llevar a problemas en el electrodo de zinc debido a una mayor probabilidad de evolución de H_2 y la alta solubilidad del ZnO . Por esta razón, recientemente se han propuesto sistemas electrolíticos acuosos en un rango de pH entre 4 y 8, denominados en el presente trabajo como electrolitos “casi neutros”.

Las disoluciones acuosas “casi neutras” basadas en sales de zinc han sido ampliamente utilizadas para la protección de metales mediante el proceso de galvanizado. De hecho, los baños compuestos por ZnCl_2 o ZnSO_4 se propusieron como sustitutos a los baños basados en cianuros, con el fin de reducir la toxicidad y el coste del proceso [57]. En el campo de las baterías, el sistema electrolítico acuoso basado en la combinación de las sales ZnCl_2 - NH_4Cl ha sido extensamente empleado en baterías comerciales como las de zinc-carbón o Leclanché, con un electrolito de pH cercano a 5, un ánodo de zinc y un cátodo de carbón y/o MnO_2 [58]. Sin embargo, el desarrollo de dichos electrolitos para las baterías de zinc-aire se frenó por el uso de sistemas electrolíticos acuosos alcalinos, que conferirían a estos sistemas mejores prestaciones, principalmente en términos de densidad de energía y potencia.

La baja durabilidad observada en las baterías de zinc-aire basadas en electrolitos acuosos alcalinos promovió que, en 1973, Jindra y colaboradores propusieran un electrolito acuoso 5M NH_4Cl (pH ~5) para las baterías de zinc-aire [12]. Tres años más tarde, T. S. Lee patentó una celda galvánica recargable basada en zinc, tanto en electrolitos acuosos alcalinos como “casi neutros” [59], confirmando en este último medio acuoso la ausencia de dendritas en el ánodo de zinc.

Sin embargo, no fue hasta el año 2012 cuando la empresa Eos Energy Storage patentó el uso de sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros” para

baterías de zinc-aire eléctricamente recargables, basados en ZnCl_2 y NH_4Cl , donde se reafirma la eliminación de dendritas a través de sales de amonio cuaternario como NH_4Cl [13]. En el año 2016, se realizó un estudio comparativo del comportamiento electroquímico de un electrodo de zinc en diferentes sistemas electrolíticos (ZnCl_2 y NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$), resultando el sistema electrolítico acuoso basado en sales cloradas el que demostró una mejor respuesta electroquímica [60].

Tal y como se ha descrito previamente, los mecanismos electroquímicos del sistema zinc-aire son dependientes del pH del medio y, por tanto, los procesos electroquímicos que ocurren en una celda de zinc-aire con un electrolito acuoso “casi neutro” difieren de los estudiados en un medio alcalino (**Ec. 16-19**). Durante la descarga de una batería de zinc-aire acuosa “casi neutra”, el ánodo sufre la oxidación del zinc a Zn^{2+} , mientras que en el cátodo de aire, el oxígeno se reduce mediante su reacción con los protones del medio, produciendo agua.



Como se puede ver en la **Ec. 21**, durante la reducción del oxígeno no se producen grupos hidroxilo como en el sistema acuoso alcalino y, además, el sistema tiene menor concentración de OH^- por su menor alcalinidad; es por ello que la formación de carbonatos, que reduce la ciclabilidad de la batería, se evita en el intervalo de pHs de los electrolitos “casi neutros”. Además, la menor alcalinidad del medio evita la corrosión del carbón que suele ser utilizado como agente conductor del electrodo bifuncional de aire [15]. Sin embargo, el consumo de protones conlleva una variación en el pH del medio, lo cual puede afectar a la estabilidad del electrodo bifuncional de aire. Por ello, el uso de NH_4Cl se torna indispensable para reducir los cambios en el pH del medio a través de la capacidad buffer del ion NH_4^+ , mediante la reacción: $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ [61].

En cuanto a la parte anódica, la formación de iones Zn^{2+} conlleva la disolución de éstos en el sistema electrolítico, pudiendo reaccionar con otras especies propias del sistema electrolítico acuoso “casi neutro”. Las especies que se pueden formar en un sistema electrolítico basado en $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ han sido descritas recientemente [61], siendo algunas de ellas especies irreversibles que pueden limitar la vida de la batería. Los mecanismos

propuestos para las posibles especies de formación serán descritas en la Sección 1.5.2.

En el año 2014, Goh y colaboradores [14] estudiaron el comportamiento electroquímico del electrolito basado en las sales ZnCl_2 y NH_4Cl . Mediante este estudio, se demostró un mejor funcionamiento de la batería cuando ambas sales formaban parte del electrolito en comparación con los resultados obtenidos utilizando únicamente ZnCl_2 o NH_4Cl . Partiendo de una formulación de 0.51 M ZnCl_2 y 2.34 M NH_4Cl , los autores compararon la respuesta electroquímica de la batería mediante variaciones de pHs (pH=4-6, ajustado con NH_4OH) y la adición de PEG y tiourea como aditivos del electrolito. La formulación óptima dio lugar a una batería secundaria de zinc-aire de más de 1000 h de uso y aproximadamente 100 ciclos de carga y descarga. Además, la caracterización fisicoquímica de los ánodos mostró la ausencia de formación de dendritas de zinc.

El mismo grupo describió posteriormente [15] una formulación electrolítica acuosa neutra basada en las mismas sales pero con una formulación y pH diferentes: 5M NH_4Cl , 35 g L^{-1} ZnCl_2 (0.26 M) y 1000 ppm de thiourea, ajustado a un pH de 7 mediante NH_4OH . Con este electrolito se consiguió llegar a 90 días de uso de una batería secundaria de zinc-aire con unos 500 ciclos y una respuesta electroquímica superior a la de un electrolito acuoso alcalino, con el que se obtuvo una duración menor (36 días). Además, los resultados mostraban una baja corrosión del carbón proveniente del electrodo bifuncional de aire.

A pesar de que ambas publicaciones presentan resultados prometedores para una primera aproximación, dichos estudios se realizaron en celdas con volúmenes de electrolito de 20 y 30 ml. Un mayor volumen de electrolito favorece el funcionamiento de la batería, ya que una proporción mayor de Zn^{2+} puede disolverse en el electrolito y evitar así posibles formaciones de productos de descarga no deseados. Sin embargo, este diseño de celda carece de valor competitivo en términos de energía específica, debido a la alta contribución del peso del electrolito con respecto al peso de los materiales activos.

Con el fin de explicar el mecanismo de reacción de las baterías de zinc-aire acuosas “casi neutras” y conocer la influencia de la formulación electrolítica en la formación de productos de descarga, Clark y colaboradores plantearon un modelo en el que se definen los posibles productos de descarga anódicos [61]. Con el fin de conseguir productos de descarga reversibles como el

hidróxido de zinc, los autores estudiaron a través de un modelo matemático las posibles formulaciones cercanas al límite de solubilidad calculado del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ para lo que propusieron una formulación basada en 0.5M ZnCl_2 –1.6M NH_4Cl con un pH de 8 ajustado con NH_4OH .

Además de los sistemas electrolíticos acuosos basados en ZnCl_2 - NH_4Cl , existen en la bibliografía electrolitos con formulaciones similares, pero en ausencia de sales basadas en zinc. El estudio realizado con un electrolito compuesto de NH_4Cl y KCl ajustado a pH=7 con NH_4OH , mostró una eficiencia ($V_{\text{descarga}}/V_{\text{carga}}$) mejorada con respecto a los artículos ya mencionados, posiblemente debido a la mejora en el electrodo de aire [62]. Los autores obtienen hasta 900 ciclos de carga y descarga; sin embargo, los resultados mostrados son únicamente de 10 min ciclo⁻¹ a una densidad de corriente de 0.5 mA cm⁻², lo cual supone unos valores reales de celda (densidad de energía y energía específica) bajos. Por tanto, esta aproximación queda supeditada a ser validada para valores de capacidad específica de zinc superiores que acerquen a la tecnología de zinc-aire a valores reales de prototipo de celda.

El uso de disoluciones acuosas en una celda electroquímica expuesta al aire requiere de estrategias para evitar la evaporación del electrolito. Por ello, recientemente se ha descrito una nueva aproximación referente a las baterías de zinc-aire secundarias “casi neutras”, mediante el uso de un electrolito 5M NH_4Cl embebido en una membrana polimérica para el desarrollo de una batería de estado sólido de zinc-aire. Mediante esta estrategia se ha demostrado que el tiempo de vida del sistema en circuito abierto es superior a las 500 horas. Sin embargo, la reversibilidad del sistema es limitada y no supera las 40 horas de uso en continuo [63].

En resumen, los electrolitos acuosos “casi neutros”, a pesar de haber sido utilizados a lo largo de la historia, su aplicación en baterías secundarias de zinc-aire ha comenzado a ser estudiada hace menos de una década. Teniendo en cuenta los resultados descritos en este estado del arte, el presente trabajo enfocará el alcance de baterías secundarias de zinc-aire en electrolitos acuosos “casi neutros” basados en $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$. En este contexto, los electrodos bifuncionales de aire y ánodos de zinc utilizados carecen de desarrollo en dicho medio, por lo que en los siguientes apartados se llevará a cabo una descripción de los materiales utilizados para ambos electrodos en la tecnología de zinc-aire, tanto en medio acuoso alcalino, en el que existe más información que puede servir como referencia, como en lo referente a un medio acuoso “casi neutro”.

1.4. Electrodo bifuncional de aire

1.4.1. INTRODUCCIÓN

El electrodo de aire es el electrodo positivo donde tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno (ORR) durante la descarga de la batería. En el caso de las baterías secundarias de zinc-aire, dicho proceso ha de ser reversible, por lo que durante el proceso de carga de la batería se produce la denominada reacción de evolución de oxígeno (OER). Para que ambas reacciones ocurran, se requiere de un electrodo bifuncional de aire (EBA), es decir, un electrodo de aire que favorezca tanto la ORR como la OER.

La configuración del EBA requiere de un diseño poroso que permita el paso del oxígeno del ambiente para que las reacciones electroquímicas ocurran. Generalmente, el electrodo bifuncional de aire está compuesto por una capa activa y una capa de difusión de gas:

- Capa activa: es la capa que se encuentra en contacto con el sistema electrolítico, en la que ocurren las reacciones electroquímicas ORR y OER. Tal y como se muestra en la **Figura 7**, los materiales que se encuentran en esta capa son, por un lado, el catalizador bifuncional de aire, utilizado para favorecer las reacciones electroquímicas ligadas al oxígeno y, por otro lado, un agente conductor que aporta conductividad eléctrica al electrodo. Por último, se incorpora un agente ligante con el fin de asegurar la estabilidad mecánica de la capa activa, generalmente compuesto por una estructura polimérica.
- Capa de difusión de gas: es la interfase que existe entre el oxígeno del ambiente y el electrodo bifuncional de aire. Además de ser utilizado como sustrato de la capa activa, es el colector de corriente del electrodo positivo. Esta capa debe ser porosa para favorecer la permeabilidad del oxígeno al interior de la celda y, al mismo tiempo, presentar cierta hidrofobicidad para evitar la inundación del electrodo de aire por el sistema electrolítico.

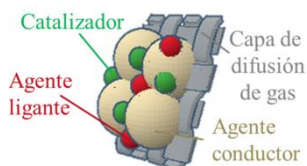


Figura 7. Componentes del electrodo bifuncional de aire.

Tal y como se ha descrito en la Sección 1.3, las reacciones electroquímicas que ocurren en las baterías de zinc-aire difieren en función del sistema electrolítico utilizado. El desarrollo de EBAs de altas prestaciones ha sido ampliamente estudiado para electrolitos acuosos alcalinos; sin embargo, los electrolitos acuosos “casi neutros” han comenzado a ser estudiados en baterías de zinc-aire desde hace menos de 10 años, por lo que existe muy poca información relativa al desarrollo de un diseño de EBA óptimo para este sistema electrolítico. Por esta razón, uno de los objetivos de la Tesis se basará en estudiar diferentes composiciones del EBA para seleccionar los materiales y formulación óptimos para una batería secundaria de zinc-aire en sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros” ligeramente ácidos (pH=4) y ligeramente alcalinos (pH=8).

1.4.2. COMPONENTES DEL ELECTRODO BIFUNCIONAL DE AIRE

Catalizador de aire

La función principal del catalizador bifuncional de aire se basa en favorecer las reacciones de reducción y evolución de oxígeno (ORR y OER). Para conseguir una elevada eficiencia y reducido sobrepotencial, se requiere de la búsqueda de un catalizador bifuncional de aire con alta actividad catalítica para las reacciones asociadas al oxígeno. Tal y como se ha descrito previamente, el desarrollo y búsqueda de catalizadores bifuncionales de aire prometedores para baterías de zinc-aire se ha llevado a cabo principalmente en medio acuoso alcalino.

En las primeras investigaciones en torno a sistemas de zinc-aire, los catalizadores basados en metales nobles tales como el platino o el iridio resultaron prometedores para dicha aplicación [64]. Sin embargo, su alto coste y escasez limita su uso en una batería real. En este contexto, los metales nobles utilizados inicialmente como catalizadores de aire han sido sustituidos por otros materiales de menor coste, como los óxidos metálicos. De entre los materiales estudiados, los óxidos de manganeso (Mn_xO_y) son catalizadores de aire prometedores debido a su bajo coste y compatibilidad con el medio ambiente. Además, la versatilidad de los óxidos de manganeso por la posibilidad de presentarse en diferentes estados de oxidación (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) y estructuras (α , β , δ , γ), da lugar a una amplia variedad de óxidos metálicos que pueden ser estudiados como catalizadores bifuncionales de aire prometedores [64].

El uso de catalizadores bifuncionales de aire basados en Mn_xO_y ha sido ampliamente descrito en baterías de zinc-aire acuosas alcalinas [64], [65], donde se ha podido ver que tanto el estado de oxidación, como la estructura de cada uno de ellos, tienen una gran influencia en la actividad catalítica. De entre los catalizadores estudiados para baterías secundarias de zinc-aire, el α - MnO_2 es el que ha demostrado una actividad catalítica superior a otras estructuras como Mn_2O_3 , γ -, δ - ó β - MnO_2 para las reacciones ORR y OER en el sistema electrolítico acuoso alcalino. La alta actividad catalítica del α - MnO_2 se debe a su estructura de túneles (1 x 1) y (2 x 2), que proporcionan una mayor accesibilidad del agua para una reacción efectiva entre el electrolito, el catalizador y el oxígeno [66].

En sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros”, los óxidos de manganeso también han sido utilizados como materiales activos en distintas tecnologías

de baterías de zinc, demostrando su compatibilidad en dicho medio. Por ejemplo, en las baterías de Leclanché, donde el sistema electrolítico utilizado se basa en sales de ZnCl_2 y NH_4Cl con un pH cercano a 5, el dióxido de manganeso es el material activo catódico responsable de llevar a cabo la reacción de conversión. Los dióxidos de manganeso más utilizados en este caso son el dióxido de manganeso natural (NMD, mezcla de α - y β - MnO_2), el dióxido de manganeso sintetizado químicamente (CMD, δ - MnO_2) y el dióxido de manganeso electrolítico (EMD, γ - MnO_2), siendo éste último el que mejor respuesta electroquímica presenta para las reacciones de conversión que ocurren en las baterías de Leclanché [18]. Sin embargo, no existe aún un estudio donde se identifique cuál de los diferentes materiales basados en óxidos de manganeso presenta una mayor actividad catalítica para las reacciones de ORR y OER en electrolitos acuosos “casi neutros”.

Es por ello que la presente Tesis estudiará tres óxidos de manganeso diferentes para baterías de zinc-aire secundarias “casi neutras”, con el fin de seleccionar el catalizador óptimo de entre los estudiados. A pesar de que en el sistema acuoso alcalino la fase α - MnO_2 ha demostrado ser el catalizador bifuncional de aire óptimo, en el sistema acuoso “casi neutro” el resultado puede ser diferente, debido a las siguientes diferencias existentes entre ambos sistemas electrolíticos:

- Cambio de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en las ORR y OER.
- Presencia de iones zinc en el electrolito que pueden llegar a intercalarse en las estructuras Mn_xO_y .
- Presencia de iones cloro. Los electrolitos basados en sales cloradas han sido ampliamente utilizados en baterías basadas en zinc debido a su elevada conductividad iónica. Sin embargo, el uso de sales cloradas en baterías de zinc-aire puede conllevar el riesgo de que la reacción de evolución de oxígeno compita con la reacción de evolución de cloro. Sin embargo, Sumboja et al. [15] demostraron que un catalizador con alta selectividad en la OER y bajas densidades de corriente para la carga favorece la OER en lugar de la reacción de evolución de cloro.

Agente conductor

La baja conductividad eléctrica de los catalizadores bifuncionales de aire basados en óxidos de manganeso hace indispensable la incorporación de un

agente conductor en el EBA. En este contexto, los materiales carbonosos son uno de los agentes conductores más prometedores debido a su alta disponibilidad, conductividad, porosidad y variedad estructural [67].

Los materiales carbonosos son ampliamente utilizados como agentes conductores en los electrodos bifuncionales de aire ya que, además de aportar conductividad eléctrica y servir de sustrato al catalizador, su estructura porosa favorece la difusión controlada del oxígeno. Por ello, los materiales carbonosos son utilizados tanto en la capa activa como en la capa de difusión de gas. En esta sección se detallarán las diferentes aproximaciones realizadas de diferentes materiales carbonosos para la capa activa, mientras que en la sección dedicada a colectores de corriente se describirá el carbón utilizado en la capa de difusión de gas.

Las propiedades del carbón son determinantes para la mejora del funcionamiento de la batería de zinc-aire, ya que una elevada área superficial y estructura porosa en la capa activa facilita la interfase entre la fase líquida (electrolito), sólida (catalizador) y gaseosa (oxígeno) [66]. Además, los carbones contienen grupos funcionales oxigenados en su superficie que pueden ser desprotonados en función del pH del medio. Estas zonas cargadas negativamente promueven las reacciones de ORR y OER. Por tanto, los carbones también pueden presentar actividad catalítica [68].

Los materiales carbonosos pueden ser divididos en función de su estructura, ya que ésta influye directamente en sus propiedades fisicoquímicas. Por un lado, los carbones pueden presentar estructuras ordenadas, como el grafito o los nanotubos de carbono, o estructuras desordenadas, como es el caso del negro de carbón [69].

El uso del negro de carbón ha sido extensamente utilizado en diferentes tecnologías de baterías como Li-ion [70], Zn-ion [71], [72], Li-S [73], [74], Zn-híbrido [75] o metal-aire [14], [15], [76]–[78]. Sin embargo, los carbones con estructura desordenada presentan un mayor riesgo de oxidación en medios acuosos alcalinos, lo que conlleva una degradación de la celda y una menor reversibilidad. Por ello, en baterías de zinc-aire acuosas alcalinas, ha sido sustituido por otras estructuras de carbones con mayor capacidad para evitar la degradación [67]. Aun así, debido a la naturaleza “casi neutra” de los electrolitos objeto de estudio en la presente Tesis, los problemas de degradación pueden en parte paliarse por la menor alcalinidad del electrolito. Teniendo en cuenta también que el negro de carbón es uno de los materiales catódicos utilizados en las celdas Leclanché [79], [80], en la presente Tesis se

analizará la respuesta electroquímica de un negro de carbón, concretamente el denominado C45, en una batería secundaria de zinc-aire acuosa “casi neutra”.

Por otro lado, los nanotubos de carbono (CNT) son agentes conductores utilizados en las baterías secundarias de zinc-aire alcalino debido a su moderado coste y elevado área superficial [22], [67]. Además, los CNT presentan una elevada conductividad eléctrica comparada con el negro de carbón, y se ha demostrado que los CNT aportan actividad catalítica en las celdas de zinc-aire [81], [82]. Por ello, estos materiales serán también analizados como posibles agentes conductores en la presente Tesis.

Por último, el grafito es ampliamente utilizado en las baterías de Li-ion como una alternativa segura al uso de litio metal en el ánodo. Además, ha sido descrito como uno de los agentes conductores prometedores para baterías de zinc-aire con electrolitos acuosos alcalinos de larga duración, ya que es uno de los agentes conductores que menor corrosión presenta en dicho medio [78], [83], [84].

En esta Tesis, se caracterizarán fisicoquímica y electroquímicamente tres carbones diferentes, el negro de carbón (C45), los nanotubos de carbono (CNT) y el grafito, en concreto el KS6L, con el fin de conocer cuál de los carbones presenta una mejor respuesta electroquímica para ser incorporado al electrodo bifuncional de aire de las baterías de zinc-aire acuosas “casi neutras”.

Agente ligante

El papel principal del agente ligante es mantener una estructura mecánicamente estable en el EBA. Uno de los requisitos principales del agente ligante es que sea un material estable en el medio expuesto, por lo que generalmente se utilizan compuestos poliméricos basados en flúor para conseguir materiales prácticamente inertes, como el Nafion [14] o el más utilizado en baterías de zinc-aire, el politetrafluoroetileno (PTFE) [85]. Además, el PTFE es un material permeable al aire pero no al agua. Esta característica juega un papel clave en su incorporación en baterías de metal-aire, ya que evita que el EBA quede inundado por el sistema electrolítico pero, al mismo tiempo, permite el paso del oxígeno al interior de la celda para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas [86].

El agente ligante suele ser utilizado tanto en la capa activa como en la capa de difusión de gas. La cantidad de agente ligante añadida a la capa de difusión de gas suele ser relativamente baja (10-30 wt.%) ya que la capa

activa necesita presentar cierta hidrofilia para favorecer la interfase del EBA con el electrolito [87], [88]. Además, el PTFE es aislante eléctrico, y una mayor cantidad de PTFE aumentaría la resistencia de la celda. Por lo contrario, la cantidad de PTFE en la capa de difusión de gas es superior (30-70 wt.%), ya que se evita así la salida de electrolito hacia el exterior de la celda [89].

Colector de corriente

El colector de corriente del EBA debe ser poroso para facilitar el paso del oxígeno y compatible con el sistema electrolítico acuoso “casi neutro”. Generalmente, la configuración de los colectores de corriente utilizados son del tipo mallas de acero o titanio o láminas de carbón en su formato en tela o papel [20], [66], [90]. Concretamente, las capas de difusión de gas carbonosas, convencionalmente denominadas como “carbon paper”, son ampliamente utilizadas como capas de difusión de gas y, al mismo tiempo, como colectores de corriente por su correcta distribución de la capa activa, para la correcta difusión del gas y para proveer de un soporte mecánico al EBA. Además, presentan una alta conductividad eléctrica y porosidad, y son compatibles con los sistemas electrolíticos objeto de estudio [14], [15].

1.5. Ánodo de zinc

1.5.1. INTRODUCCIÓN

El zinc presenta diversos atributos que lo convierten en uno de los ánodos más prometedores para el desarrollo de baterías basadas en sistemas electrolíticos acuosos, tales como su estabilidad en agua, elevada capacidad específica (820 mAh g^{-1}), abundancia, bajo coste y reducida toxicidad [22], [91]. De hecho, el zinc ha sido utilizado como ánodo desde el primer sistema electroquímico, la pila Volta, en 1799 [36], tanto en sistemas electroquímicos primarios como en secundarios (ver **Figura 8**) [36].

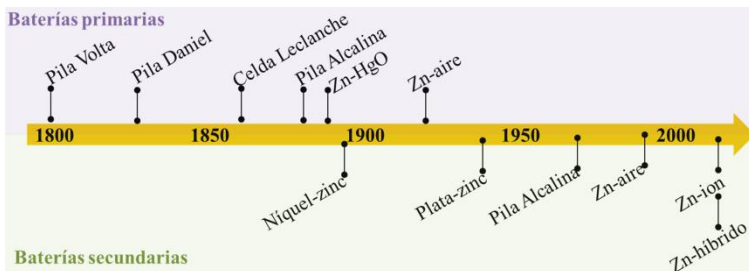


Figura 8. Recorrido de las baterías basadas en zinc más relevantes en la historia [36], [92].

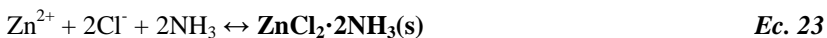
Las reacciones electroquímicas que ocurren en el ánodo de zinc dependen significativamente del pH del medio. A diferencia del electrolito tradicional fuertemente alcalino donde el producto de descarga es óxido de zinc, la oxidación del zinc en electrolitos acuosos “casi neutros” conlleva su disolución en forma de Zn^{2+} . Cuando el sistema electrolítico alcanza el límite de saturación de Zn^{2+} , los iones forman especies que dependen de la formulación electrolítica. En esta sección se describirá las posibles especies de formación descritas para electrolitos acuosos clorados y las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas.

Por otro lado, los estudios realizados hasta la fecha relativos a baterías de zinc-aire acuosas “casi neutras” se han basado en láminas de zinc y cantidades muy elevadas de electrolito, lo que limitan propiedades de la celda tales como su energía específica o densidad de energía. En este contexto, el uso de ánodos tridimensionales se vuelve indispensable para aumentar el aprovechamiento del ánodo de zinc e incorporar el electrolito en la estructura anódica. Para ello, se describirán los diferentes componentes y configuraciones tridimensionales anódicos descritos hasta la fecha para baterías de zinc-aire acuosas alcalinas.

1.5.2. MECANISMO DE REACCIÓN DE SISTEMAS ELECTROLÍTICOS ACUOSOS “CASI NEUTROS”

En el año 2017, Clark y colaboradores [61] llevaron a cabo un estudio en el que se simulaban los posibles productos de descarga que se forman en sistemas electrolíticos compuestos de $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ en un rango de pHs de 2 a 10. En resumen, el zinc es oxidado durante la descarga, donde se convierte en Zn^{2+} y se disuelve en el electrolito.

Una vez alcanzado su límite de saturación, los iones Zn^{2+} reaccionan con los iones de la disolución pudiendo formar diferentes productos de descarga: ZnO , Zn(OH)_2 , $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn(OH)}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, y $\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$:



La precipitación de $\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ y $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn(OH)}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ supone el consumo de iones cloro del electrolito, lo que conlleva la reducción en la efectividad de la capacidad tampón del sistema $\text{NH}_4\text{Cl/NH}_4\text{OH}$ además de disminuir la conductividad iónica del electrolito. Entre ambos compuestos, el $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn(OH)}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta una mayor porosidad que el $\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$, por lo que este último tiene un mayor riesgo de pasivación del ánodo de zinc. Por tanto, los productos de descarga ZnO o, en su defecto, Zn(OH)_2 son los productos favorables, ya que no consumen iones Cl del electrolito.

Con el fin de investigar nuevas formulaciones electrolíticas basadas en las sales ZnCl_2 y NH_4Cl , en el artículo antes descrito [61] se propuso una formulación con menor contenido en cloro y mayor pH para favorecer la formación de Zn(OH)_2 , más concretamente, 0.5M ZnCl_2 -1.6M NH_4Cl , ajustado a pH=8 con NH_4OH . Esta formulación será estudiada detalladamente en la presente Tesis y comparada con formulaciones similares descritas en el estado del arte. Por otro lado, se realizará un estudio a nivel anódico para conocer los productos de descarga en cada caso.

1.5.3. ELECTRODO DE ZINC 3D

Una estructura tridimensional del ánodo de zinc confiere una mayor accesibilidad del material activo, por lo que la contribución del zinc utilizado respecto al disponible es mucho mayor que en configuraciones tales como las láminas de zinc. Por otro lado, la posibilidad de incorporar el electrolito en la estructura porosa del ánodo reduce el volumen total de la celda, aumentando el valor de densidad de energía a nivel de celda completa (Wh L^{-1}).

De hecho, las baterías primarias de zinc-aire comerciales están generalmente compuestas por una pasta de zinc que contiene zinc en polvo mezclado con el electrolito acuoso alcalino y, en algunos casos, un agente gelificante. La forma o morfología del polvo de zinc juega un papel importante para que exista un buen contacto interparticular y que haya menor resistencia eléctrica interna. Además, una alta área superficial da lugar a una mejor respuesta electroquímica [18], [36].

En el caso de la fabricación de un ánodo de zinc para baterías secundarias de zinc-aire, se han propuesto en el estado del arte diferentes configuraciones para un ánodo de zinc reversible en electrolitos acuosos alcalinos, tales como la pasta de zinc, la esponja de zinc o el foam de zinc. Estas estructuras tridimensionales están principalmente compuestas por el material activo de zinc, generalmente polvo de zinc que ha podido ser expuesto a un pretratamiento para la mejora de sus propiedades. En función de la configuración del ánodo, se utilizan otros componentes tales como agentes gelificantes, agentes conductores, porógenos o aditivos, además del colector de corriente anódico.

Material activo de zinc

Para la fabricación de diferentes electrodos de zinc tridimensionales, se utilizan generalmente materiales activos de zinc en polvo. Las propiedades estructurales del zinc tales como el área superficial o el tamaño de partícula influirán significativamente en la respuesta electroquímica del electrodo, por lo que es imprescindible llevar a cabo un estudio fisicoquímico y electroquímico del zinc utilizado.

Además, los polvos de zinc pueden ser sometidos a pretratamientos que les confieren mejores propiedades e incluso pueden evitar ciertos problemas relativos al ánodo de zinc en las baterías de zinc-aire.

El recubrimiento de las partículas de zinc es uno de los pretratamientos utilizados para reducir la solubilidad del zinc, impidiendo la migración de los iones zincato formados durante la descarga de la batería. La síntesis hidrotermal, la precipitación directa o la deposición química mediante aplicación de corriente negativa son, entre otros, los métodos utilizados para el recubrimiento de zinc [93], [94], [95].

La aleación de zinc con otros metales es el pretratamiento más utilizado ya que reduce significativamente la corrosión de zinc, una de las principales ventajas de este pretratamiento [36]. Es por ello que las partículas de zinc con distintas aleaciones están disponibles comercialmente como partículas de zinc preparadas para dispositivos electroquímicos. Los metales más utilizados para la aleación de zinc son el aluminio, el indio, el níquel y el bismuto [18].

Una vez seleccionado el polvo de zinc que se va a utilizar, el procesado del electrodo también influye en sus propiedades. Si el ánodo se prepara mediante un “procesado continuo” se pueden formar electrodos de zinc 2D con propiedades o aditivos añadidos, mediante técnicas como el roll pressing. Estas técnicas son muy utilizadas en tecnologías como zinc-ion donde el material activo es el electrodo catódico y el zinc no limita la capacidad final del sistema. En cambio, en los sistemas de zinc-aire, el material activo catódico es el oxígeno del aire, por lo que las propiedades de la celda están limitadas por la cantidad de material activo anódico presente en el sistema. Los ánodos tridimensionales son por ello los más favorables para sistemas de zinc-aire.

Dentro del procesado discontinuo, los ánodos se pueden preparar por medio de procesado seco o húmedo. Las pastillas de zinc es uno de los ejemplos del procesado en seco. Mediante esta técnica, se puede seleccionar el material activo de zinc además de poder controlar la porosidad del electrodo mediante el uso de diferentes cantidades de porógenos; generalmente estas pastillas son preparadas por métodos de presión y sinterizado [96].

La preparación de pastas de zinc es el método más común para aplicaciones reales porque contiene al electrolito, mejorando la accesibilidad y utilización del zinc. La porosidad puede ser controlada mediante diferentes técnicas como presión, temperatura o tiempo. Mediante la electrodeposición de zinc se pueden obtener ánodos capaces de soportar densidades de corriente mayores debido a la eliminación del agente ligante durante el procesado, lo cual reduce la resistencia interna de la celda. La electrodeposición permite

controlar la morfología, la porosidad y el área superficial del electrodo mediante el control del tiempo de electrodeposición, la temperatura del baño, la concentración de la disolución, la densidad de corriente, etc [36].

Desde el año 2014, la empresa EnZinc junto con el Laboratorio de Investigación Naval (Washington) han diseñado unas esponjas de zinc para un ánodo de mejores prestaciones [97]–[99]. El desarrollo de estos ánodos tridimensionales ha sido incorporado en distintas tecnologías basadas en zinc como zinc-aire, zinc-plata o níquel-zinc, demostrando la mejora de las prestaciones de las baterías [98], [100], [101].

Además del material activo de zinc, existen también otros componentes en el ánodo que pueden jugar un papel importante para el procesado del electrodo, como los agentes gelificantes, agentes conductores, porógenos o aditivos.

Porógenos

Los porógenos son materiales que se incorporan durante el procesado del electrodo y pueden ser eliminados una vez está formada la estructura para poder conseguir la porosidad deseada. Para ello, se han descrito diferentes porógenos tales como haluros de amonio [96]. La eliminación del porógeno se puede hacer mediante diferentes técnicas tales como la disolución del porógeno en un medio en el que el zinc no sea soluble, o un tratamiento térmico, sin superar los 419.5°C de la temperatura de fusión del zinc.

Agentes gelificantes o ligantes

Los agentes gelificantes y agentes ligantes son compuestos poliméricos utilizados en el ánodo para unir las partículas del electrodo poroso basado en zinc. Los agentes gelificantes inmovilizan al electrolito que contiene el ánodo de zinc, a diferencia de los agentes ligantes, los cuales no absorben el sistema electrolítico. La carboximetilcelulosa (CMC) y el polivinilalcohol (PVA) son el agente gelificante y agente ligante más utilizados en baterías de zinc-aire [36], respectivamente. Sin embargo, el cambio de la naturaleza del sistema electrolítico conlleva también el estudio de la estabilidad de estos compuestos poliméricos en disoluciones de menor alcalinidad.

Agentes conductores

Se utilizan para aumentar la conductividad electrónica del electrodo de zinc. Entre ellos, el grafito ofrece efectos favorables porque mejora la capacidad de descarga del ánodo de zinc, inhibe la disolución de zinc y promueve la

reprecipitación de las especies oxidadas de zinc. Se han utilizado también otros materiales conductores como el negro de acetileno o el óxido de grafeno reducido, tanto en sistemas de zinc-aire acuoso alcalino [36], como en baterías de zinc-ión con electrolitos acuosos “casi neutros” [102].

Colectores de corriente

El colector de corriente es un componente importante en el ánodo de zinc secundario. El mayor problema asociado a este componente es la corrosión galvánica relacionada con el contacto de dos metales diferentes en una disolución [36]. El metal del colector de corriente tiene que cumplir dos condiciones: ser más noble que el zinc para evitar ser oxidado durante la descarga y que sea estable en el medio electrolítico al que está expuesto. Sin embargo, el zinc metal está al final de la serie galvánica y, por ello, es el metal preferentemente corroído para cualquier par galvánico. En resumen, no es tan evidente encontrar colectores de corriente estables para los ánodos de zinc. En las baterías de zinc-aire con electrolitos acuosos alcalinos, generalmente se utiliza cobre o níquel como colector de corriente anódico. Sin embargo, el uso de electrolitos acuosos clorados con pHs “casi neutros” impide el uso de estos colectores de corriente debido a su inestabilidad en el medio [18]. En un estudio realizado al ánodo de zinc en un electrolito basado en 5M NH_4Cl , se pudo observar que el hierro produce mayor corrosión que el uso de plata [12]. Con el fin de utilizar un colector de corriente de bajo coste, en tecnologías de zinc-ión o zinc híbrido, donde el electrolito es de naturaleza similar, se han utilizado colectores de corriente anódicos basados en materiales carbonosos [102], [103].

Referencias

- [1] “2030 climate & energy framework.” [Online]: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en.
- [2] “Climate strategies and targets.” [Online]: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies_en.
- [3] M. S. Guney, Y. Tepe, “Classification and assessment of energy storage systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, pp. 1187–1197, 2017.
- [4] R. Hemmati, H. Saboori, “Emergence of hybrid energy storage systems in renewable energy and transport applications – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 65, pp. 11–23, 2016.
- [5] H. Zhao, Q. Wu, S. Hu, H. Xu, C. N. Rasmussen, “Review of energy storage system for wind power integration support,” *Appl. Energy*, vol. 137, pp. 545–553, 2015.
- [6] J. Gustavsson, “Energy Storage Technology Comparison,” *KTH Sch. Ind. Eng. Manag.*, p. 44, 2016.
- [7] I. Sarbu, C. Sebarchievici, “A comprehensive review of thermal energy storage,” *Sustain.*, vol. 10, no. 1, 2018.
- [8] P. Krivik, P. Baca, “Electrochemical Energy Storage,” *Intech*, vol. I, p. 13, 2016.
- [9] “<https://www.energycleantechcounsel.com/2017/02/10/climate-change-will-increase-peak-energy-demand-by-more-than-we-thought-more-storage-perhaps/>” .
- [10] H. D. Yoo, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon, D. Aurbach, “On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 3, pp. 110–121, 2014.
- [11] A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, A. Kvasa, I. de Meatza, M. Bengoechea, O. Leonet, I. Boyano, Z. Zhang, J. A. Blázquez, “An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc,” *J. Energy Storage*, vol. 15, pp. 304–328, 2018.
- [12] J. Jindra, J. Mrha, M. Musilová, “Zinc-air cell with neutral electrolyte,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 3, no. 4, pp. 297–301, 1973.

- [13] R. L. Clarke, "Zinc air battery with acid electrolyte," US 7,582,385 B2, 2009.
- [14] F. W. T. Goh, Z. Liu, T.S.A. Hor, J. Zhang, X. Ge, Y. Zong, A. Yu, W. Khoo, "A near-neutral chloride electrolyte for electrically rechargeable zinc-air batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. A2080–A2086, 2014.
- [15] A. Sumboja, X. Ge, G. Zheng, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, "Durable rechargeable zinc-air batteries with neutral electrolyte and manganese oxide catalyst," *J. Power Sources*, vol. 332, pp. 330–336, 2016.
- [16] M. Barak, "Primary Batteries - Introduction," in *Comprehensive treatise of electrochemistry*. Vol. 3., Springer, 1981.
- [17] R. Dwivedi, "General Science & Mental Ability," in *General studies in 60 days*, Tata McGraw Hill, 2010, p. 5.23.
- [18] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, vol. 33, no. 04. 1995.
- [19] R. Dell, D. A. J. Rand, *Understanding Batteries*. The Royal Society of Chemistry, 2001.
- [20] Y. Li, H. Dai, "Recent advances in zinc-air batteries," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5257–5275, 2014.
- [21] G. W. Heise, E. A. Schumacher, "An air-depolarized primary cell with caustic alkali electrolyte," *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 62, no. 1, p. 383, 1932.
- [22] X. Chen, Z. Zhou, H. E. Karahan, Q. Shao, L. Wei, Y. Chen, "Recent advances in materials and design of electrochemically rechargeable zinc–air batteries," *Small*, vol. 14, no. 44, pp. 1–29, 2018.
- [23] M. J. Piernas, E. Castillo, "Introduction to Batteries," in *Prussian Blue Based Batteries*, M. Castro, Ed. Springer, 2018, pp. 1–8.
- [24] G. Pistoia, "Rechargeable Batteries," in *Batteries for Portable Devices*, Elsevier, 2005.
- [25] G. Pistoia, "Characteristics of batteries for portable devices," in *Batteries for Portable Devices*, Elsevier, 2005.
- [26] G. J. May, A. Davidson, B. Monahov, "Lead batteries for utility energy storage: A review," *J. Energy Storage*, vol. 15, pp. 145–157, 2018.

- [27] “Battery University. What’s the Best Battery?” [Online]: http://batteryuniversity.com/learn/archive/whats_the_best_battery.
- [28] “All About Batteries, Part 3: Lead-Acid Batteries,” EE Times. [Online]: https://www.eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1320644.
- [29] “Will Lithium based batteries be the dominant energy storage technology for the next 3 to 5 years?” [Online]: <https://medium.com/@datacapital/will-lithium-based-batteries-be-the-dominant-energy-storage-technology-for-the-next-3-to-5-years-73a0fe682f36>.
- [30] J. Deng, C. Zhang, and K. Li, “Battery technology and QUB EV lab.” [Online]: <https://www.slideshare.net/JingDeng1/battery-report-firstgroup>.
- [31] “Battery University. The Cost of Portable Power.” [Online]: https://batteryuniversity.com/learn/archive/the_cost_of_portable_power.
- [32] “Corrosion Doctors. Cost of Battery Power.” [Online]: <https://corrosion-doctors.org/Batteries/cost.htm>.
- [33] “EE Times. All About Batteries, Part 4: Alkaline Batteries.” [Online]: https://www.eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1320919.
- [34] A. H. Tullo, “Batteries that breathe air,” pp. 21–22, 2017.
- [35] J. Zhang, Q. Zhou, Y. Tang, L. Zhang, Y. Li, “Zinc-air batteries: Are they ready for prime time?,” *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 39, pp. 8924–8929, 2019.
- [36] A. R. Mainar, L. C. Colmenares, J. A. Blázquez, I. Urdampilleta, “A brief overview of secondary zinc anode development: The key of improving zinc-based energy storage systems,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 903–918, 2018.
- [37] H. Nemori, X. Shang, H. Minami, S. Mitsuoka, M. Nomura, H. Sonoki, Y. Morita, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, “Aqueous lithium-air batteries with a lithium-ion conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$,” *Solid State Ionics*, vol. 317, no. November 2017, pp. 136–141, 2018.
- [38] S. Sunahiro, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi,

- “Rechargeable aqueous lithium-air batteries with an auxiliary electrode for the oxygen evolution,” *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 338–343, 2014.
- [39] F. W. Richey, B. D. McCloskey, A. C. Luntz, “Mg anode corrosion in aqueous electrolytes and implications for Mg-air batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 6, pp. A958–A963, 2016.
- [40] F. Nadeem, S. M. S. Hussain, P. K. Tiwari, A. K. Goswami, T. S. Ustun, “Comparative review of energy storage systems, their roles, and impacts on future power systems,” *IEEE Access*, vol. 7, pp. 4555–4585, 2019.
- [41] S. Clark, A. Latz, B. Horstmann, “A review of model-based design tools for metal-air batteries,” *Batteries*, vol. 4, no. 1, pp. 1–26, 2018.
- [42] J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, “Electrically rechargeable zinc–air batteries: Progress, challenges, and perspectives,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 7, p. 1604685, 2017.
- [43] H. Weinrich, Y. E. Durmus, H. Tempel, H. Kungl, R. A. Eichel, “Silicon and iron as resource-efficient anode materials for ambient-temperature metal-air batteries: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 13, 2019.
- [44] K. Kinoshita, “Metal/Air Batteries,” in *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, 1992.
- [45] A. A. Zakariah, A. D. Folorunsho, “Adsorption of zinc ion (Zn^{2+}) on manganese (IV) oxide (MnO_2) in a leclanche dry cell,” *Der Chem. Sin.*, vol. 3, no. 1, pp. 182–191, 2012.
- [46] I. V. Barsukov, J. C.S., J. E. Doninger, V. Z. Barsukov, *New carbon based materials for electrochemical energy storage system*. Springer, 2006.
- [47] X. G. Zhang, “Zinc Electrodes: Overview,” en *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rahn, B. Scrosati, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 454–468.
- [48] S. Smedley, X. G. Zhang, “Secondary Batteries – Metal-Air Systems: Zinc-Air: Electrical Recharge,” en *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, C. Dyer, Z. P. Moseley, Eds. Elsevier, 2009.
- [49] O. Haas, F. Holzer, K. M, S. M, “Metal/air batteries : The zinc/air case,” *Handbook Fuel Cells Fundam. Technol. Appl.*, pp. 1–27,

- 2010.
- [50] C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH, 2009.
- [51] “<https://phys.org/news/2018-09-zinc-air-batteries-power-remote-areas.html>.” .
- [52] H. H. Cheng, C. S. Tan, “Reduction of CO₂ concentration in a zinc/air battery by absorption in a rotating packed bed,” *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1431–1436, 2006.
- [53] B. Trygve, M. Lanfranconi, “Metal-air battery with improved environmental stability,” WO 2011/013004 A1.
- [54] T. C. Adler, F. R. McLarnon, E. J. Cairns, “Investigations of new family of alkaline-fluoride-carbonate electrolytes for zinc/nickel oxide cells,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, pp. 3237–3241, 1998.
- [55] T. C. Adler, R. F. McLarnon, E. J. Cairns, W. Creek, “Rechargeable zinc cell with alkaline electrolyte which inhibits shape change in zinc electrode,” Pat. N°: 5,453,336, 1985.
- [56] A. R. Mainar, L. C. Colmenares, H. J. Grande, J. A. Blázquez, “Enhancing the cycle life of a zinc–air battery by means of electrolyte additives and zinc surface protection,” *Batteries*, vol. 4, no. 3, 2018.
- [57] R. Winand, “Electrodeposition of zinc and zinc alloys,” en *Modern Electroplating*, M. Schlesinger, M. Paunovic, Eds. John Wiley & Sons (New Jersey), 2010, pp. 285–307.
- [58] “http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/paper_4_22488_736.pdf.” .
- [59] T. S. Lee, “Rechargeable galvanic cell and electrolyte therefore,” Pat. N°: 3,944,430, 1976.
- [60] Z. Hu, Y. Li, J. Gu, J. Kan, “Effect of electrolyte composition on Zn electrode in weak acidic aqueous electrolyte,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 8571–8580, 2016.
- [61] S. Clark, A. Latz, B. Horstmann, “Rational development of neutral aqueous electrolytes for zinc–air batteries,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 23, pp. 4735–4747, 2017.
- [62] L. An, Z. Zhang, J. Feng, F. Lv, Y. Li, R. Wang, M. Lu, R. B. Gupta, P. Xi, S. Zhang, “Heterostructure-promoted oxygen electrocatalysis enables rechargeable zinc-air battery with neutral aqueous

- electrolyte,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 50, pp. 17624–17631, 2018.
- [63] C. Lin, S. S. Shinde, X. Li, D-H. Kim, N. Li, Y. Sun, X. Song, H. Zhang, C. H. Lee, S. U. Lee, J-H. Lee, “Solid-state rechargeable zinc–air battery with long shelf life based on nanoengineered polymer electrolyte,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 18, pp. 3215–3224, 2018.
- [64] A. R. Mainar, L. C. Colmenares, O. Leonet, F. Alcaide, J. J. Iruin, S. Weinberger, V. Hacker, E. Iruin, I. Urdampilleta, J. A. Blazquez, “Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance,” *Electrochim. Acta*, vol. 217, pp. 80-91, 2016.
- [65] Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S. Y. Chen, S. L. Suib, “Structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: Highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 32, pp. 11452–11464, 2014.
- [66] L. Jörissen, “Bifunctional oxygen/air electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 155, no. 1, pp. 23–32, 2006.
- [67] P. C. Li, C. C. Hu, T. H. You, P. Y. Chen, “Development and characterization of bi-functional air electrodes for rechargeable zinc-air batteries: Effects of carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 111, pp. 813–821, 2017.
- [68] A. K. Deb, C. C. Chusuei, “Aqueous surface chemistry of carbon nanotubes,” in *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*, S. Suzuki, Ed. InTech, 2013.
- [69] Q. L. Yan, M. Gozin, F. Q. Zhao, A. Cohen, S. P. Pang, “Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 9, pp. 4799–4851, 2016.
- [70] Y. K. Lee, “The effect of active material, conductive additives, and binder in a cathode composite electrode on battery performance,” *Energies*, vol. 12, no. 4, 2019.
- [71] J. Lee, J. B. Ju, W. Il Cho, B. W. Cho, S. H. Oh, “Todorokite-type MnO₂ as a zinc-ion intercalating material,” *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 138–143, 2013.
- [72] M. Chamoun, W. R. Brant, C. W. Tai, G. Karlsson, D. Noréus, “Rechargeability of aqueous sulfate Zn/MnO₂ batteries enhanced by

- accessible Mn^{2+} ions,” *Energy Storage Mater.*, vol. 15, no. June, pp. 351–360, 2018.
- [73] H. Jo, J. Oh, Y. M. Lee, M. H. Ryou, “Effect of varying the ratio of carbon black to vapor-grown carbon fibers in the separator on the performance of Li–S batteries,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, 2019.
- [74] I. Gomez, O. Leonet, J. A. Blazquez, D. Mecerreyes, “Inverse vulcanization of sulfur using natural dienes as sustainable materials for lithium–sulfur batteries,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 24, pp. 3419–3425, 2016.
- [75] J. Pan, Y. Wen, J. Cheng, S. Bai, J. Pan, G. Cao, Y. Yang, “Effects of various electrolytes on the electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 in aqueous solutions,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 9324–9332, 2015.
- [76] Y.-J. Wang, B. Fang, D. Zhang, A. Li, D. P. Wilkinson, A. Ignaszak, L. Zhang, J. Zhang, “A review of carbon-composited materials as air-electrode bifunctional electrocatalysts for metal–air batteries”, vol. 1, no. 1. Springer Singapore, 2018.
- [77] Z. Wei, W. Huang, S. Zhang, J. Tan, “Carbon-based air electrodes carrying MnO_2 in zinc-air batteries,” *J. Power Sources*, vol. 91, no. 2, pp. 83–85, 2000.
- [78] N. Bogolowski, O. Ngaleu, M. Sakthivel, J. F. Drillet, “Long-life bifunctional $\text{BaSrCoFeO}_3/\text{C}$ gas diffusion electrode,” *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 511–518, 2017.
- [79] Electrical4U, “Construction of Zinc Carbon Battery,” 2018. [Online]: <https://www.electrical4u.com/construction-of-zinc-carbon-battery-leclanche-cell/>.
- [80] Y. Chabre, J. Pannetier, “Structural and electrochemical properties of the proton / $\gamma\text{-MnO}_2$ system,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–130, 1995.
- [81] M. Melchionna, S. Marchesan, M. Prato, P. Fornasiero, “Carbon nanotubes and catalysis: the many facets of a successful marriage,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 8, pp. 3859–3875, 2015.
- [82] D. Liu, Y. Tong, X. Yan, J. Liang, S. X. Dou, “Recent advances in carbon-based bifunctional oxygen catalysts for zinc-air batteries,” *Batter. Supercaps*, vol. 2, no. 9, pp. 743–765, 2019.
- [83] Y. J. Min, S. J. Oh, M. S. Kim, J. H. Choi, S. Eom, “Effect of carbon properties on the electrochemical performance of carbon-based air

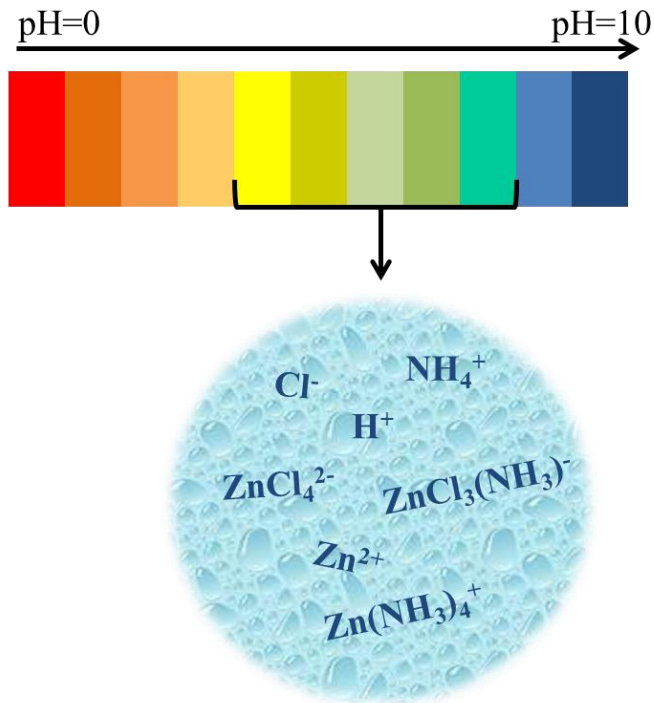
- electrodes for rechargeable zinc–air batteries,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, no. 4, pp. 405–413, 2018.
- [84] O. Ngaleu, N. Bogolowski, J. F. Drillet, “Corrosion test of different carbons in 7M KOH for electrically rechargeable metal/air batteries,” Poster, 2015.
- [85] X. Cai, L. Lai, J. Lin, Z. Shen, “Recent advances in air electrodes for Zn-air batteries: Electrocatalysis and structural design,” *Mater. Horizons*, vol. 4, no. 6, pp. 945–976, 2017.
- [86] Z. Q. Fang, M. Hu, W. X. Liu, Y. R. Chen, Z. Y. Li, G. Y. Liu, “Preparation and electrochemical property of three-phase gas-diffusion oxygen electrodes for metal air battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 26, pp. 5654–5659, 2006.
- [87] G. Henry, “Air cathode for air depolarized cells,” US 1982/4333993 A, 1982.
- [88] E. S. Buzzet, “Metal/air cells and improved air electrodes for use therein,” US 1976/3977901, 1976.
- [89] G. Lin, T. Van Nguyen, “Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 10, 2005.
- [90] J. Ming, J. Guo, C. Xia, W. Wang, H. N. Alshareef, “Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 135, pp. 58–84, 2019.
- [91] J. Yi P. Liang, X. Liu, K. Wu, Y. Liu, Y. Wang, Y. Xia, J. Zhang, “Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc-air batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 11, pp. 3075–3095, 2018.
- [92] H. Li, L. Ma, C. Han, Z. Wang, Z. Liu, Z. Tang, C. Zhi, “Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives,” *Nano Energy*, vol. 62, no. April, pp. 550–587, 2019.
- [93] Z. Feng, Z. Yang, J. Huang, X. Xie, Z. Zhang, “The superior cycling performance of the hydrothermal synthesized carbon-coated ZnO as anode material for zinc-nickel secondary cells,” *J. Power Sources*, vol. 276, pp. 162–169, 2015.
- [94] S. M. Lee, Y. J. Kim, S. W. Eom, N. S. Choi, K. W. Kim, S. B. Cho, “Improvement in self-discharge of Zn anode by applying surface modification for Zn-air batteries with high energy density,” *J. Power*

- Sources, vol. 227, pp. 177–184, 2013.
- [95] S. Ullah, A. Badshah, F. Ahmed, R. Hussain, “Electrodeposited zinc electrodes for high current Zn/AgO bipolar batteries,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 3801–3811, 2011.
- [96] F. J. Kelly, F. Przybyla, “Method of making porous zinc structures,” US 3,380,822, 1968.
- [97] J. F. Parker, E. Nelson, M. Wattendorf, C. Chervin, J. W. Long, D. R. Rolison, “Retaining the 3D framework of zinc sponge anodes upon deep discharge in Zn-air cells,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 22, pp. 19471–19476, 2014.
- [98] J. S. Ko, A. B. Geltmacher, B. J. Hopkins, D. R. Rolison, J. W. Long, J. F. Parker, “Robust 3D Zn sponges enable high-power, energy-dense alkaline batteries,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 212–216, 2019.
- [99] D. R. Rolison, J. F. Parker, J. W. Long, J. S. Ko, “Zinc electrodes for batteries,” WO 2019089505 A2 20190509, 2019.
- [100] J. F. Parker, I. R. Pala, C. N. Chervin, J. W. Long, D. R. Rolison, “Minimizing shape change at Zn sponge anodes in rechargeable Ni-Zn cells: Impact of electrolyte formulation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 3, pp. A351–A355, 2016.
- [101] J. F. Parker, C. N. Chervin, E. S. Nelson, D. R. Rolison, J. W. Long, “Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance - Dendrite-free cycling,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 1117–1124, 2014.
- [102] G. Fang, J. Zhou, A. Pan, S. Liang, “Recent advances in aqueous zinc-ion batteries,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 10, pp. 2480–2501, 2018.
- [103] W. Li, K. Wang, M. Zhou, H. Zhan, S. Cheng, K. Jiang, “Advanced low-cost, high-voltage, long-life aqueous hybrid sodium/zinc batteries enabled by a dendrite-free zinc anode and concentrated electrolyte,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 22059–22066, 2018.

Capítulo II.

Electrolitos acuosos

“casi neutros”



2.1. Introducción

Tradicionalmente, las baterías de zinc-aire han sido estudiadas en un medio acuoso alcalino, generalmente basado en una disolución de 30% KOH. Este sistema electrolítico acuoso alcalino presenta una elevada conductividad (638 mS cm^{-1} [1]) y, además, durante el proceso de descarga de la batería, el zinc se oxida a ZnO en dicho medio a través del intermedio Zn(OH)_4^{2-} formado. Debido a esa elevada alcalinidad, el pH es estable durante el uso de la batería, manteniendo así el ZnO como producto de descarga único. Además, debido a la reversibilidad electroquímica del ZnO, éste se reduce durante el proceso de carga de la batería volviendo a formar zinc metal sin que la celda sufra pérdidas de material activo.

Sin embargo, las limitaciones que presentan las baterías de zinc-aire acuosas alcalinas, algunas de ellas relacionadas con la elevada alcalinidad del medio, han promovido la búsqueda de alternativas que puedan superar las principales barreras que actualmente presentan esas baterías y que frenan su evolución hacia la comercialización. Recientemente se ha propuesto el estudio de electrolitos acuosos de menor alcalinidad para su aplicación en baterías de zinc-aire, con el fin de evitar las limitaciones asociadas al elevado pH, tal y como ha quedado descrito en el Capítulo I.

Diversas tecnologías basadas en zinc como ánodo han sido utilizadas en sistemas electrolíticos con un pH ligeramente ácido ($\text{pH} \sim 5$), como las baterías primarias de Leclanché [2], compuestas por disoluciones electrolíticas acuosas basadas en ZnCl_2 y NH_4Cl . Tanto esta formulación electrolítica como otras similares de sistemas acuosos “casi neutros” han sido validadas en baterías primarias de zinc-aire. En los años 70, disoluciones basadas en diferentes sales tales como NH_4Cl , KCl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2M KNO_3 , K_2SO_4 fueron evaluadas para su incorporación como electrolitos en una batería primaria de zinc-aire, con el resultado de que el electrolito con mejores prestaciones fue el basado en NH_4Cl [3].

Sin embargo, no fue hasta el año 2012 cuando la empresa Eos Energy Storage patentó distintas configuraciones para el desarrollo y optimización de baterías de zinc-aire eléctricamente recargables [4]. Una de las propuestas publicadas en dicha patente sugería la sustitución de los electrolitos acuosos alcalinos tradicionales por electrolitos acuosos basados en las sales ZnCl_2 y NH_4Cl . Además, proponían la posibilidad de ajustar dicho electrolito a un valor de pH determinado a través de distintos compuestos básicos como el NH_4OH .

Tras la patente, la incorporación de electrolitos basados en $ZnCl_2$, NH_4Cl y NH_4OH en baterías de zinc-aire fue documentada durante los años 2014-2016 en diversas publicaciones [5], [6]. En ellas se demostró la viabilidad de estos electrolitos para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno (OER) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR), la mejora en las prestaciones del electrolito con la combinación de las sales $ZnCl_2$ y NH_4Cl en comparación con el uso de una de ellas, la baja corrosión del carbón en electrolitos “casi neutros” y la ausencia de la reacción de evolución de cloro compitiendo con la reacción de evolución de oxígeno. Sin embargo, en estas publicaciones se utilizaron distintas formulaciones electrolíticas, variando sus concentraciones considerablemente (ver **Tabla 4**) aunque sin razón aparente, ni definiendo la influencia de la formulación electrolítica en la formación de posibles especies que se pueden producir en el ánodo debido a la disolución de Zn^{2+} durante la descarga de la batería.

Tabla 4. Formulaciones utilizadas para el sistema electrolítico acuoso $ZnCl_2$ - NH_4Cl - NH_4OH en el estado del arte.

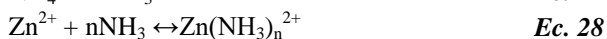
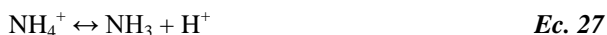
	M $ZnCl_2$	M NH_4Cl	pH	Referencias
Leclanché	0.7-1.4	2-5	4-5	[2], [7]
Patente Eos	1.335	3.4-4.53	6	[4]
2014	0.51	2.34	4-6	[5]
2016	0.26	5.00	7	[6]
2017*	0.50	1.60	8	[8]

* Propuesto teóricamente

Debido a la escasez de estudios realizados relativos a la importancia de la formulación electrolítica “casi neutra” en las baterías de zinc-aire, en el año 2017 Clark y colaboradores llevaron a cabo un estudio teórico para conocer la influencia de la formulación electrolítica $ZnCl_2$ - NH_4Cl - NH_4OH en las baterías secundarias de zinc-aire [8]. Para ello, tuvieron en cuenta dos aspectos relevantes, relacionados con las reacciones electroquímicas que ocurren en el ánodo de zinc y en el electrodo de aire con electrolitos acuosos “casi neutros”, las cuales difieren de las que ocurren con los electrolitos acuosos alcalinos tradicionales.

Por un lado, la reacción de reducción de oxígeno en el electrodo de aire consume protones del electrolito ($0.5O_2 + 2H^+ \leftrightarrow H_2O$), lo que puede promover el aumento del pH durante la descarga de la batería. Los cambios de pH en el electrolito pueden afectar a la estabilidad de los componentes de

la celda. Por ello, la presencia de una disolución tampón en el electrolito se vuelve indispensable. En este contexto, la combinación de la base débil NH_4OH y su sal correspondiente, NH_4Cl , promueve la formación de una disolución tampón que evita los cambios de pH durante el funcionamiento de la batería. Además, los autores señalan la importancia de incorporar la sal ZnCl_2 en el electrolito, ya que ésta contribuye a la estabilidad del pH. Cuando ocurre la reacción de reducción de oxígeno, se consumen protones que pueden alcalinizar el medio, pero el NH_4^+ proveniente del NH_4Cl puede promover la formación de protones para estabilizar el pH si la reacción de equilibrio se desplaza hacia la formación de NH_3 y H^+ (Ec. 27). En este sentido, los iones Zn^{2+} promueven la tendencia a la formación de protones modificando el equilibrio a través del consumo de NH_3 (Ec. 28).



Por otro lado, las reacciones electroquímicas que ocurren en el ánodo de zinc también son dependientes de la naturaleza del electrolito. En este sentido, en los electrolitos acuosos “casi neutros”, el zinc se oxida formando iones Zn^{2+} durante la descarga de la batería. Los iones Zn^{2+} se disuelven en el electrolito acuoso “casi neutro”, alcanzándose el límite de solubilidad de distintas especies ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ó ZnO) en función de la formulación electrolítica empleada. La precipitación de una u otra especie fue evaluada teóricamente en el mencionado estudio de Clark y colaboradores, teniendo en cuenta las constantes de solubilidad de las especies descritas [8]. Además, la presencia de distintos complejos en disolución también fue calculada en función de la formulación electrolítica, lo cual influye significativamente en las propiedades del electrolito, tal y como se comprobará en el presente capítulo.

El objetivo principal del estudio mencionado se basó en el diseño de una formulación electrolítica óptima teniendo en cuenta los requisitos que debe cumplir el electrolito, (i) una alta capacidad tampón, para evitar variaciones en el pH del electrolito durante el funcionamiento de la batería (se estudiará en el siguiente capítulo), y (ii) la formación de ZnO o, en su defecto, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ durante la descarga de la batería. La formación de ZnO en las baterías de zinc-aire con electrolitos acuosos alcalinos es un proceso directo, debido a la oxidación del zinc metal, por la cual se forman iones zincato ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) y la posterior formación de ZnO . Sin embargo, en los electrolitos acuosos “casi neutros”, el zinc se oxida a Zn^{2+} durante el proceso de descarga, el cual se va disolviendo en el electrolito hasta alcanzar su límite de

solubilidad. Además de Zn(OH)_2 y ZnO , compuestos de elevado volumen molar y electroquímicamente reversibles, por lo que son favorables para la batería, también pueden precipitar otras especies no deseadas, como la simonkollita ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o la especie $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Estas especies consumen el cloro del electrolito, produciendo la variación del pH. Además, en principio no son especies reversibles y tienen un volumen molar menor, lo cual reduce significativamente la densidad de energía de la batería.

En este contexto, tras las simulaciones realizadas en el mencionado estudio [8], se concluyó que, por un lado, una alta concentración de cloro en la disolución conllevaba la formación y precipitación de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Por otro lado, la incorporación de NH_4OH hasta un valor de pH superior a 7.5 favorece el sistema tampón, y por tanto, la estabilidad del electrolito. Así, se observó que la formulación propuesta en el año 2017 (ver **Tabla 4**) y denominada posteriormente como “pH8” podía ser una buena candidata para obtener un sistema electrolítico con alta estabilidad de pH y con la posible formación de Zn(OH)_2 . Sin embargo, es oportuno recalcar otra vez que el estudio es una pura modelización teórica, por lo que en esta Tesis se pretende analizar, por primera vez y experimentalmente, la viabilidad de la disolución pH8 como electrolito para baterías de zinc-aire.

En resumen, el trabajo llevado a cabo en los años 2012-2017 ha dado lugar a una alternativa prometedora para el desarrollo de baterías secundarias de zinc-aire, pero la variedad de formulaciones utilizadas da lugar a infinitas combinaciones. En este contexto, teniendo en cuenta que aún no se conoce un estudio experimental donde se determine la influencia de la formulación electrolítica y el pH en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de estas baterías, en el presente trabajo se pretenden analizar en profundidad diferentes propiedades de los electrolitos acuosos “casi neutros” a través de un estudio sistemático de distintas formulaciones que abarquen lo documentado en el estado del arte. Además, se llevará a cabo un estudio a nivel de celda de los electrolitos descritos en trabajos publicados en los años 2014-2017 para conocer la naturaleza de las especies precipitadas en el ánodo de zinc durante la descarga de la batería.

2.2. Sistema electrolítico acuoso basado en ZnCl₂, NH₄Cl y NH₄OH

Tal y como se ha mencionado previamente, el desarrollo de una formulación adecuada del electrolito acuoso “casi neutro” podría mejorar las prestaciones de la tecnología de las baterías de zinc-aire recargables. Debido a la reciente propuesta de estos electrolitos en el estado del arte, no existe aún una formulación optimizada del sistema electrolítico acuoso basado en ZnCl₂, NH₄Cl y NH₄OH, ya que en los artículos científicos publicados se utilizan formulaciones electrolíticas muy dispares.

En principio, las concentraciones propuestas tanto del ZnCl₂ como del NH₄Cl (Tabla 4) se encuentran dentro del límite de solubilidad de ambas a temperatura ambiente en agua (s (ZnCl₂): 432 g 100 mL⁻¹ (31.7 M); s (NH₄Cl): 37.4 g 100ml⁻¹ (7 M)). Sin embargo, la solubilidad de disoluciones basadas en ZnCl₂ y NH₄Cl puede variar con la incorporación de NH₄OH, tal y como describieron Limpo y colaboradores en los años 90, cuando estudiaban la aplicación de NH₄Cl como agente lixivante en tratamientos hidrometalúrgicos de óxidos y compuestos complejos de azufre [9]–[11]. Los estudios revelaron que, a pesar de que las sales cloradas basadas en metales como el zinc presentan una alta solubilidad en disoluciones acuosas conteniendo NH₄Cl, debido a la formación de complejos basados en ZnCl_xⁿ⁻, en presencia de NH₄OH las especies en disolución varían, formándose complejos basados en ZnCl_x(NH₃)_yⁿ y/o Zn(NH₃)_x²⁺ (ver Figura 9), en función de la cantidad de NH₄OH adicionada. La formación de estos complejos, de menor solubilidad que el ZnCl₄²⁻, promueve la precipitación temprana de especies de distinta naturaleza en función de la formulación final del electrolito [9], [10].

		Especie predominante en disolución
Sin NH₄OH		
ZnCl ₂ ↔ Zn ²⁺ + 2Cl ⁻		
NH ₄ Cl ↔ NH ₄ ⁺ + Cl ⁻		
NH ₄ ⁺ ↔ NH ₃ + H ⁺		Zn²⁺ + 4Cl⁻ ↔ ZnCl₄²⁻
Con NH₄OH		
ZnCl ₂ ↔ Zn ²⁺ + 2Cl ⁻		
NH ₄ Cl ↔ NH ₄ ⁺ + Cl ⁻		
NH ₄ ⁺ ↔ NH ₃ + H ⁺		Baja [NH₄OH]:
Tampon [{	Zn²⁺ + xCl⁻ + yNH₃ ↔ ZnCl_x(NH₃)_yⁿ
		Alta [NH₄OH]:
NH ₄ OH = NH ₃ + H ₂ O ↔ NH ₄ ⁺ + OH ⁻		Zn²⁺ + 4NH₃ ↔ Zn(NH₃)₄²⁺

Figura 9. Representación esquemática de las especies en disolución predominantes en función de la formulación.

Los mismos autores llevaron a cabo un estudio sistemático sobre el límite de solubilidad del sistema electrolítico “casi neutro” basado en el sistema $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ e identificaron las especies que precipitan una vez superado dicho límite de solubilidad. En este contexto, demostraron que la concentración total de cloro en la disolución gobierna, en mayor medida, la naturaleza y composición de las especies precipitadas una vez alcanzado el punto máximo de solubilidad, mientras que dicho límite de solubilidad viene controlado principalmente por la concentración de NH_4OH , tal y como se ha mencionado anteriormente. Demostraron que para una concentración total de cloro en disolución superior a 3.5 M, la especie precipitada preferente es $\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ [9], [10]. Sin embargo, para concentraciones de cloro menores de 3.5 M, la solubilidad del zinc está limitada por la precipitación de Zn(OH)_2 o $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn(OH)}_2$, dependiendo de la proporción $[\text{NH}_3]_{\text{total}}/[\text{Zn}]_{\text{total}}$ [10]. Para valores altos de esa relación se demostró la formación de Zn(OH)_2 mientras que, para menores valores, la especie formada era $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn(OH)}_2$. Tal y como se observa en la **Figura 10**, a menores concentraciones de cloro total, menor es el límite de solubilidad del zinc para la misma cantidad de NH_3 .

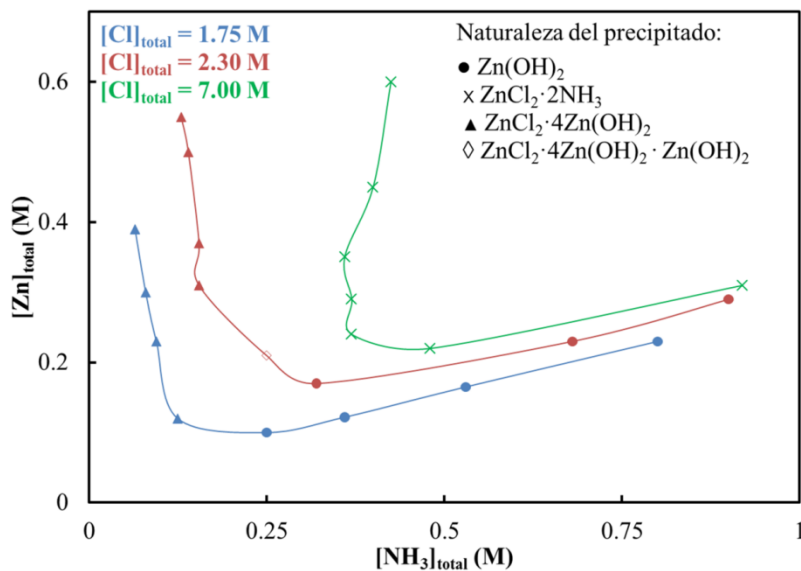


Figura 10. Curvas de solubilidad obtenidas experimentalmente para el sistema $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ [9], [10].

Por tanto, según este estudio, los electrolitos acuosos “casi neutros” considerados presentan una mayor solubilidad en ausencia de NH_4OH . En

cambio, la incorporación de NH_4OH en el electrolito reducirá la solubilidad del sistema. Aun así, cabe destacar que las curvas de solubilidad mostradas en la **Figura 10** presentan un mínimo a una concentración de $[\text{NH}_3]_{\text{total}}$ determinado, y la adición de una mayor concentración de NH_4OH puede aumentar ligeramente la solubilidad en función de la concentración de Zn presente en la disolución. Por ejemplo, para una concentración de cloro total de 2.3M, el límite de solubilidad de zinc es de 0.17M para 0.32M de NH_3 , mientras que el límite de solubilidad de zinc aumenta hasta 0.23M cuando la concentración de NH_3 en la disolución es de 0.68M.

En el siguiente apartado se propondrán diferentes formulaciones electrolíticas basadas en el sistema $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ con el fin de analizar y validar su comportamiento. Además, se llevará a cabo una caracterización fisicoquímica de los electrolitos preparados para conocer la influencia de la formulación en las propiedades.

2.3. Preparación y estudio de las propiedades fisicoquímicas de los electrolitos acuosos “casi neutros”

Para el diseño de una batería de zinc-aire, es necesario conocer las propiedades fisicoquímicas de los materiales que componen la celda ya que pueden afectar significativamente a las propiedades de la celda. Teniendo en cuenta las formulaciones descritas en la literatura, en el presente trabajo se ha decidido llevar a cabo un estudio sistemático de distintas formulaciones del sistema electrolítico acuoso “casi neutro”, dentro del rango establecido por el estado del arte, con el fin de conocer el efecto de su formulación en las propiedades de los electrolitos.

2.3.1. PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS: FORMULACIÓN Y pH

En primer lugar, se ha llevado a cabo la preparación de los electrolitos descritos en el estado del arte, a través de la disolución en agua de NH_4Cl (EMD Millipore, 99.5%) y ZnCl_2 (EMD Millipore, 98%). El pH se ajustó a través de la adición de NH_4OH (Fluka Analytical, 5.0N), determinando, en cada caso, la concentración necesaria de NH_4OH para conseguir el valor deseado, tal y como se muestra en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Formulaciones utilizadas en el estado del arte para electrolitos acuosos neutros.

Nombre	$[\text{ZnCl}_2]$ (M)	$[\text{NH}_4\text{Cl}]$ (M)	$[\text{NH}_4\text{OH}]$ (M)	pH	Ref.
pH4	0.51	2.34	10^{-3}	4	[5]
pH6	0.51	2.34	0.22	6	[5]
pH7	0.26	5	0.76	7	[6]
pH8*	0.5	1.6	2	8	[8]

*Propuesta teórica.

En este contexto, se propone la preparación de electrolitos acuosos de 0.25 y 0.5M de ZnCl_2 , 1.5, 2.5 y 5M de NH_4Cl y 0, 0.5, 1 y 2M de NH_4OH , tal y como se muestra en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Formulaciones electrolíticas propuestas.

[ZnCl ₂] (M)	[NH ₄ Cl] (M)	[NH ₄ OH] (M)
0.25	1.5	0
		0.5
		1
		2
	2.5	0
		0.5
		1
	5.0	0
		0.5
1		
0.50	1.5	0
		0.5
		1
		2
	2.5	0
		0.5
		1
	5.0	0
		0.5
1		
		2

La **Figura 11** recoge las formulaciones propuestas, así como la localización de los electrolitos del estado del arte en la propuesta. Cabe destacar que la concentración de ZnCl₂ de los electrolitos pH4 y pH6 (0.51 M) y de pH7 (0.26 M) se ha considerado como 0.50M y 0.25M teniendo en cuenta su semejanza.

Tal y como se puede observar en la **Figura 11**, el estudio de los electrolitos propuestos engloba las diferentes combinaciones posibles entre las formulaciones de los electrolitos del estado del arte. Tras la preparación de los electrolitos propuestos, se determinó el valor de pH para cada disolución a través de un pH-metro (Crison GLP2).

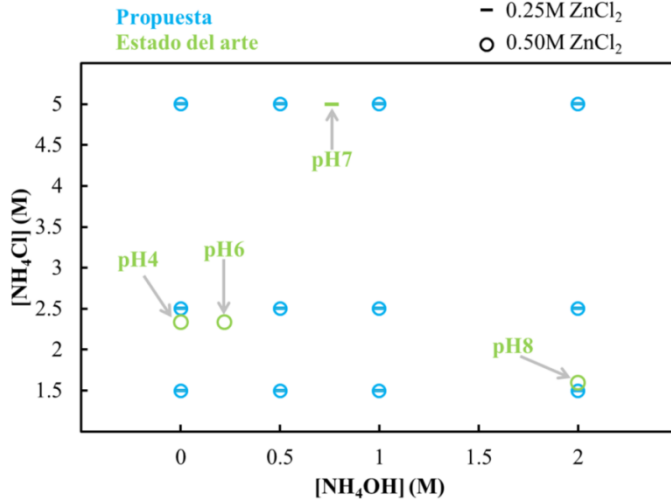


Figura 11. Representación gráfica de los electrolitos propuestos y de las formulaciones descritas en la literatura.

La **Figura 12** muestra los valores de pH de las formulaciones conteniendo 0.25M $ZnCl_2$, especificando aquellas que han precipitado y que, por tanto, no se les ha determinado su pH.

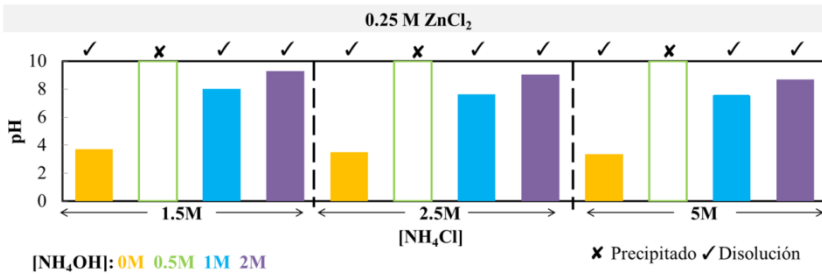


Figura 12. Preparación de las muestras con 0.25 M $ZnCl_2$ y valor de pH.

Como se puede ver en la **Figura 12**, las disoluciones conteniendo 0.5M de NH_4OH han precipitado, independientemente de la concentración total de cloro, tal y como se podía predecir de las publicaciones anteriormente mencionadas (**Figura 10**). Por otro lado, los valores de pH de las disoluciones preparadas muestran una tendencia ascendente a medida que aumenta la concentración de la base débil añadida, NH_4OH .

Al igual que en el caso anterior, las disoluciones conteniendo 0.5M de $ZnCl_2$ también precipitan para una concentración de 0.5M de NH_4OH . Sin embargo, tal y como se muestra en la **Figura 13**, las disoluciones con 1M de NH_4OH

también han precipitado, consecuencia del aumento en la concentración total de zinc, lo cual es coherente con la extrapolación de las curvas de solubilidad mostradas en la **Figura 10**. Además, en este caso también se puede ver un claro incremento en el valor de pH cuando se añade la base NH_4OH .

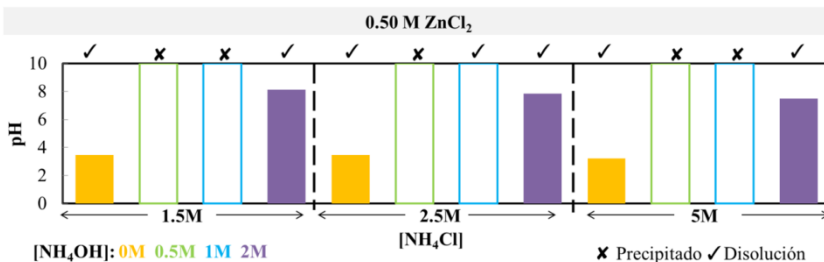


Figura 13. Preparación de las muestras con 0.50 M ZnCl_2 y valor de pH.

En la **Figura 14** se comparan los valores de pH de todas las disoluciones preparadas. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la presencia de NH_4OH , aumenta el pH de la disolución, debido a su naturaleza de base débil. Por el contrario, para una misma concentración de NH_4OH , el aumento de NH_4Cl en el electrolito reduce ligeramente el pH de la disolución, debido a la naturaleza ácida de NH_4Cl .

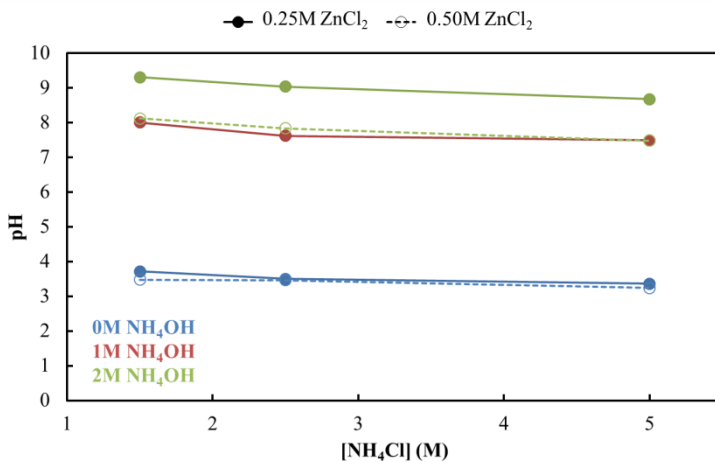


Figura 14. Valores de pH para las disoluciones acuosas preparadas.

En ausencia de NH_4OH , el pH de las disoluciones es ligeramente ácido ($\text{pH}=3.2\text{-}3.8$). En cambio, al añadir NH_4OH , debido al efecto del ion común, la sal NH_4Cl y la base débil NH_4OH forman una disolución tampón, la cual

es estable en pHs de 6 a 10 [8]. Es por esta razón por la que el paso de 0M a 1M de NH_4OH es más acusado que el paso de 1M a 2M de NH_4OH .

Así mismo, para 2M de NH_4OH , el pH disminuye a medida que aumenta la concentración de ZnCl_2 . Este fenómeno se debe a que los iones Zn^{2+} , en presencia de altas concentraciones de NH_3 , son capaces de formar complejos $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, los cuales alteran el equilibrio de la reacción tampón y promueven la generación de más protones, reduciendo el pH de la muestra (Figura 15).

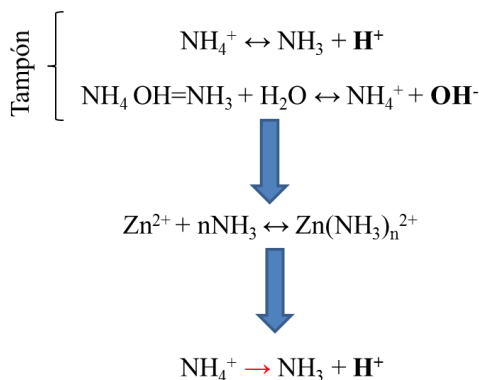


Figura 15. Representación esquemática de la alteración del equilibrio al añadir ZnCl_2 .

Esto no ocurre en ausencia de NH_4OH , donde el pH ligeramente ácido es muy similar independientemente de la concentración de ZnCl_2 , ya que la baja concentración de NH_3 promueve la formación de ZnCl_x^{n-} en lugar de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ [8]. Finalmente, el aumento en la concentración de NH_4Cl supone una ligera reducción del pH debido a la naturaleza ácida de la sal, tal y como se ha mencionado previamente.

En resumen, en ausencia de NH_4OH las disoluciones que se obtienen son ligeramente ácidas, mientras que para concentraciones mayores o iguales a 1M de NH_4OH se obtienen disoluciones ligeramente alcalinas. Finalmente, cabe destacar que la formulación electrolítica propuesta teóricamente en el estado del arte (pH8) ha sido preparada por primera vez en el presente trabajo de manera experimental, confirmando que dicha disolución se encuentra dentro de los límites de solubilidad de los compuestos que pueden ser precipitados.

2.3.2. DENSIDAD Y CONDUCTIVIDAD IÓNICA

La densidad de los diferentes electrolitos acuosos “casi neutros” fue determinada a través de un picnómetro. Tal y como se muestra en la **Figura 16**, y debido a la alta contribución en peso del agua, la cual supera el 60% en peso en todos los casos, los valores de densidad obtenidos son similares a la densidad del agua ($\rho(\text{H}_2\text{O})=0.997 \text{ g ml}^{-1}$), ya que todos se encuentran en un rango de 1.02 a 1.12 g ml^{-1} . El mayor valor de densidad (1.12 g ml^{-1}) se obtiene en el caso de la disolución con mayor concentración de las sales cloradas y en ausencia de NH_4OH . Por el contrario, el menor valor de densidad obtenido, 1.02 g ml^{-1} , corresponde a la disolución conteniendo la menor concentración de las sales cloradas y la máxima concentración propuesta de NH_4OH , 2M. En líneas generales, este comportamiento tiene que ver con el hecho de que la densidad de las sales cloradas ($\rho(\text{ZnCl}_2)=2.91 \text{ g ml}^{-1}$; $\rho(\text{NH}_4\text{Cl})=1.53 \text{ g ml}^{-1}$) es superior a la densidad del agua ($\rho(\text{H}_2\text{O})=0.997 \text{ g ml}^{-1}$), mientras que la densidad del NH_4OH es inferior ($\rho(\text{NH}_4\text{OH})=0.88 \text{ g ml}^{-1}$).

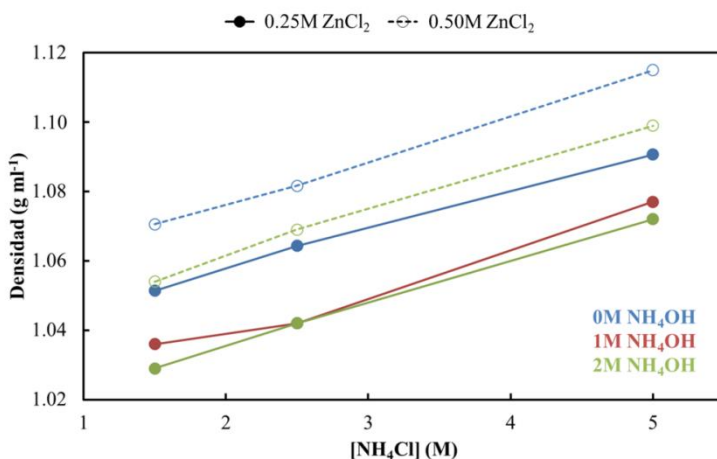


Figura 16. Densidad de las disoluciones propuestas.

Por otro lado, los resultados obtenidos de conductividad iónica para las diferentes disoluciones acuosas se recogen en la **Figura 17**. La conductividad iónica está relacionada con la concentración de iones en el electrolito, los cuales promueven el transporte de dichos iones en ese medio. Teniendo en cuenta que el NH_4Cl está considerado como una sal fuerte (se disocia completamente en iones NH_4^+ y Cl^-), la conductividad iónica de los electrolitos está fuertemente ligada a la concentración de NH_4Cl presente en las muestras.

Además, si comparamos los valores de conductividad iónica para una misma concentración de NH_4Cl , podemos observar que la presencia de NH_4OH supone una mayor conductividad. Cabe destacar que, tal y como se ha mencionado anteriormente (**Figura 9**), en ausencia de NH_4OH los iones Zn^{2+} reaccionan para formar compuestos ZnCl_x^{n-} en disolución. Sin embargo, en presencia de NH_4OH , los iones zinc comienzan a formar complejos con los grupos NH_3 presentes en la disolución, en forma de $\text{ZnCl}_3(\text{NH}_3)^-$ y $\text{ZnCl}_3(\text{NH}_3)_3^+$. De la misma manera, la incorporación de una mayor concentración de NH_3 , promueve la formación de especies $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$. En este contexto, los resultados obtenidos concuerdan con lo descrito en la literatura, donde se ha observado que la conductividad de las especies en disolución siguen el siguiente orden creciente: $\text{ZnCl}_x^{n-} < \text{ZnCl}_3(\text{NH}_3)^- < \text{ZnCl}_3(\text{NH}_3)_3^+ < \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [8]. Por tanto, la incorporación de 0.5M de ZnCl_2 a la disolución de 2M NH_4OH ha podido formar de manera más predominante la especie $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y haber generado mayor conductividad iónica que las muestras 0.25M ZnCl_2 -2M NH_4OH .

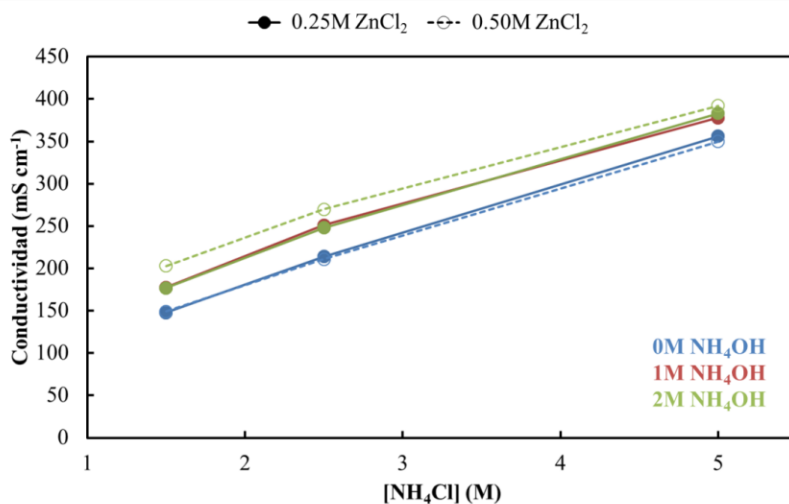


Figura 17. Conductividad iónica de las muestras preparadas.

Por último, se ha llevado a cabo la determinación de la conductividad iónica de los electrolitos descritos en el estado del arte y denominados en el presente trabajo como pH4, pH6, pH7 y pH8 (**Tabla 5**). Los resultados obtenidos (**Tabla 7**) están en concordancia con los resultados previos, presentándose un mayor valor de conductividad iónica en el electrolito pH7, debido a su mayor concentración de NH_4Cl .

Tabla 7. Conductividad iónica de los electrolitos de referencia.

Electrolito	Conductividad (mS cm⁻¹)
pH4	215
pH6	206
pH7	382
pH8	209

2.3.3. EVAPORACIÓN DE LOS ELECTROLITOS ACUOSOS “CASI NEUTROS”

Uno de los problemas que se debe solventar en las baterías de metal-aire con electrolitos acuosos es el secado de la celda. Teniendo en cuenta que estas baterías se encuentran expuestas al ambiente, la naturaleza acuosa del electrolito puede conllevar la evaporación de éste con el tiempo. Por ello, se ha decidido medir la velocidad de evaporación de los distintos sistemas electrolíticos preparados. Los electrolitos objeto de estudio presentan riesgo de evaporación ya que, además de su naturaleza acuosa, el hidróxido de amonio contiene gas amoníaco (NH_3) en disolución, el cual tenderá a evaporarse.

Tras una semana de exponer los electrolitos preparados a la atmósfera en viales abiertos, los resultados obtenidos se recogen en la **Figura 18**. Las disoluciones que no contienen NH_4OH mantienen más del 90% de su peso inicial tras una semana. Esta estabilidad se debe a la ausencia de NH_4OH , la cual reduce significativamente la concentración de NH_3 en el medio, siendo el NH_4Cl el único que puede formar amoníaco ($\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$). En cambio, la presencia de NH_4OH (o lo que es lo mismo, NH_3 en agua) en el electrolito ha supuesto la mayor evaporación de las muestras con el tiempo. En general, a mayor concentración de NH_4OH mayor ha sido la evaporación de los electrolitos.

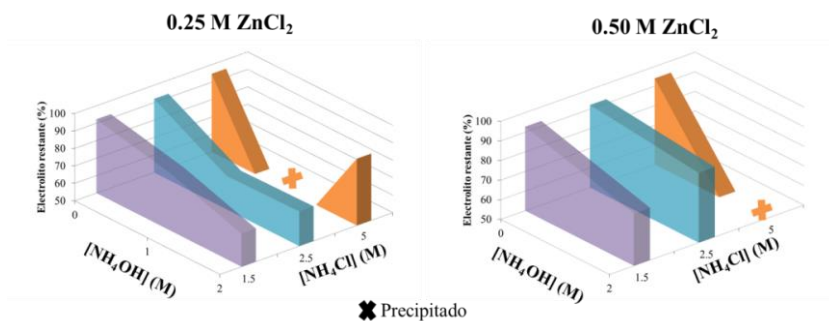


Figura 18. Representación gráfica de la evaporación de los electrolitos estudiados en función de su formulación.

Por otro lado, se ha observado la precipitación de las disoluciones cuya formulación inicial está basada en 0.5M ZnCl_2 , 5M NH_4Cl y 2M NH_4OH y 0.25M ZnCl_2 , 5M NH_4Cl y 1M NH_4OH . Los electrolitos con la combinación 0.5M ZnCl_2 -2M NH_4OH y 0.25M ZnCl_2 -1M NH_4OH son los que más cerca se encuentran de una posible precipitación, por lo que una ligera evaporación

de estos ha podido concentrar las formulaciones y suponer la precipitación de especies [9].

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede concluir que, de las disoluciones electrolíticas descritas en el estado del arte (pH4, pH6, pH7 y pH8), los electrolitos con menor concentración de NH_4OH (pH4 y pH6) presentan un menor riesgo de evaporación, mientras que la mayor concentración de NH_4OH , como es el caso de pH8, supondrá mayor riesgo de evaporación. Por su parte, el electrolito pH7 tenderá a precipitar debido a la cercanía con la curva de solubilidad.

En resumen, tras la caracterización fisicoquímica realizada a los electrolitos acuosos basados en $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$, se ha podido comprobar que las especies en disolución predominantes en función de la formulación electrolítica afectan significativamente a las propiedades analizadas. Por un lado, el aumento en el pH del electrolito a través de la adición de NH_4OH favorece la capacidad tampón de la disolución pero, sin embargo, supone un aumento en la velocidad de evaporación del electrolito resultante. Por otro lado, la conductividad iónica de los electrolitos aumenta considerablemente con el aumento en la concentración de NH_4Cl ; sin embargo, una mayor concentración de cloro total en el electrolito puede suponer la precipitación de la especie $\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$. Por ello, teniendo en cuenta que los electrolitos pH4, pH6, pH7 y pH8 presentan propiedades diferentes debido sus distintas formulaciones, se ha decidido mantener estas cuatro formulaciones electrolíticas para el estudio posterior, donde se analizarán propiedades ligadas a la incorporación de estos electrolitos en la batería, como el análisis de oxígeno disuelto, la ventana de estabilidad de los electrolitos, la caracterización de especies precipitadas en el ánodo de zinc y la determinación del tiempo de evaporación del electrolito en la celda electroquímica.

2.4. Propiedades de los electrolitos pH4, pH6, pH7 y pH8 para su incorporación en una batería de zinc-aire

Tras la caracterización llevada a cabo en el apartado anterior, se ha podido comprobar que los electrolitos descritos en el estado del arte presentan buenas propiedades fisicoquímicas. Por un lado, los electrolitos pH4 y pH6 presentan baja velocidad de evaporación, mientras que el electrolito pH7 presenta elevada conductividad iónica. Por otro lado, el electrolito pH8 fue teóricamente propuesto en el estado del arte debido a que su menor concentración de cloro podría evitar la precipitación de compuestos de cloro no deseados y podría suponer una mayor estabilidad del pH durante el funcionamiento de la batería. En este contexto, el electrolito pH8 se ha preparado por primera vez de manera experimental, mostrando estabilidad y una conductividad iónica comparable a los electrolitos pH4 y pH6. Por ello, los cuatro electrolitos serán analizados en mayor profundidad en esta sección, donde se evaluarán distintas propiedades relacionadas con la incorporación de estos sistemas electrolíticos en una celda electroquímica.

Para ello, se medirá la concentración de oxígeno disuelto presente en el electrolito, ya que puede favorecer la reacción de reducción de oxígeno durante la descarga de la batería. La estabilidad electroquímica de los electrolitos se analizará a través de medidas potenciodinámicas con el fin de conocer la ventana de estabilidad que presenta cada uno de ellos. También se llevarán a cabo medidas galvanostáticas con el fin de caracterizar el ánodo de zinc tras ensayos electroquímicos y conocer en mayor profundidad la naturaleza de las especies que puedan precipitar en el ánodo de zinc durante la descarga de la batería.

2.4.1. CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO EN EL ELECTROLITO

En primer lugar, se ha medido la cantidad de oxígeno disuelto en los electrolitos a través del equipo Hannah Instruments, HI 98193. Los niveles de oxígeno presente en los electrolitos objeto de estudio (**Tabla 8**) son significativamente mayores que los habitualmente descritos para los electrolitos acuosos tradicionales basados en KOH [12]. En este contexto, una mayor concentración de oxígeno disuelto en el electrolito es favorable para la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno.

Tabla 8. Resultados experimentales de la concentración de oxígeno disuelto en los electrolitos.

Nombre	Oxígeno disuelto (mg l ⁻¹)
pH4	6.16
pH6	7.12
pH7	6.74
pH8	6.61
pH14*	2.52

*30% KOH

2.4.2. VENTANA DE POTENCIAL DE LOS ELECTROLITOS

La estabilidad electroquímica de una disolución electrolítica, comúnmente denominada como ventana de potencial, está limitada por los voltajes asociados a la oxidación y reducción del disolvente utilizado, en el caso de que los solutos disueltos en el electrolito sean electroquímicamente estables en la ventana de potencial del disolvente. Para los sistemas electrolíticos de naturaleza acuosa, la ventana de potencial teórica calculada termodinámicamente es de 1.23V, limitada por la reacción de evolución de oxígeno (OER) y la reacción de evolución de hidrógeno (HER), tal y como se muestra en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Reacciones de OER y HER en función del pH del medio.

	Medio ácido	Medio alcalino	E ⁰
HER	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	0.00V
OER	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}^-$	1.23V

Sin embargo, en la práctica, la actividad catalítica de los materiales activos de la celda o las propiedades de los electrolitos (solvatación, concentración de sal) inducen cierto sobrepotencial, lo que extiende la ventana de potencial de los electrolitos acuosos, tal y como se ha podido demostrar en otras tecnologías de baterías que contienen electrolitos acuosos, como plomo-ácido o zinc-aire alcalino [13]–[15].

En el caso de las baterías de zinc-aire, la HER ocurre a potenciales muy cercanos al proceso de deposición de zinc, lo que hace que la reacción de evolución de hidrógeno compita con la reacción de deposición de zinc durante la carga de la batería. Si la HER ocurre en lugar de la deposición, aunque sea parcialmente, ésta puede causar la corrosión del zinc, además de la pérdida de eficiencia debido a la menor deposición de zinc en comparación con su disolución, conllevando la pérdida de material activo. Además, la formación de hidrógeno gas promueve problemas mecánicos en el sistema y reduce la vida de la batería.

Para conocer la estabilidad electroquímica de los electrolitos objeto de este estudio, se han llevado a cabo voltamperometrías de barrido lineal para cada electrolito a 10 mV s^{-1} . La celda electroquímica contiene 6 ml de electrolito, un electrodo de platino como contraelectrodo, un electrodo de trabajo basado en carbón vítreo, y un electrodo de referencia de hidrógeno (**Figura 19**). La

sal de zinc se eliminó del sistema electrolítico para permitir la distinción entre la evolución de hidrógeno y la deposición de zinc, tal y como se ha realizado previamente en otros trabajos [16]. En su lugar, se ha utilizado LiCl (Sigma Aldrich, 99%) con una concentración que duplica la de $ZnCl_2$ en cada electrolito, con el fin de mantener constante la concentración de cloro total en la disolución.



Figura 19. Imagen de los electrodos y la celda electroquímica.

Los resultados obtenidos (Figura 20) muestran una ventana de potencial de los electrolitos superior a 1.23V, conteniendo todas ellas un sobrepotencial muy similar, si bien es cierto que a menores valores de pH las reacciones OER y HER se desplazan a voltajes mayores.

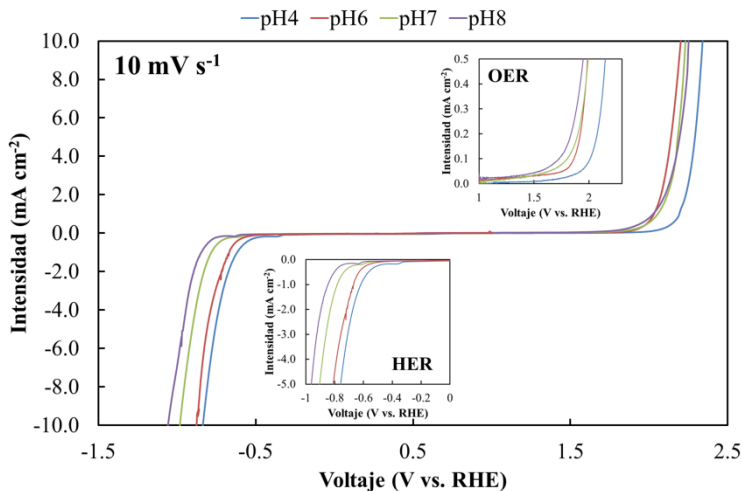


Figura 20. Resultados electroquímicos obtenidos para la ventana de potencial de los electrolitos.

El desplazamiento en el voltaje asociado a estas reacciones en función del pH de la disolución concuerda de manera cualitativa con la ecuación de Nernst (Ec. 29), la cual muestra que tanto la HER como la OER se ven afectadas por el pH de la disolución, siendo E^0 el potencial estándar de la OER (1.23V) y de la HER (0.00V), comúnmente representado por el diagrama de Pourbaix (Figura 21).

$$E = E^0 - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) \quad \text{Ec. 29}$$

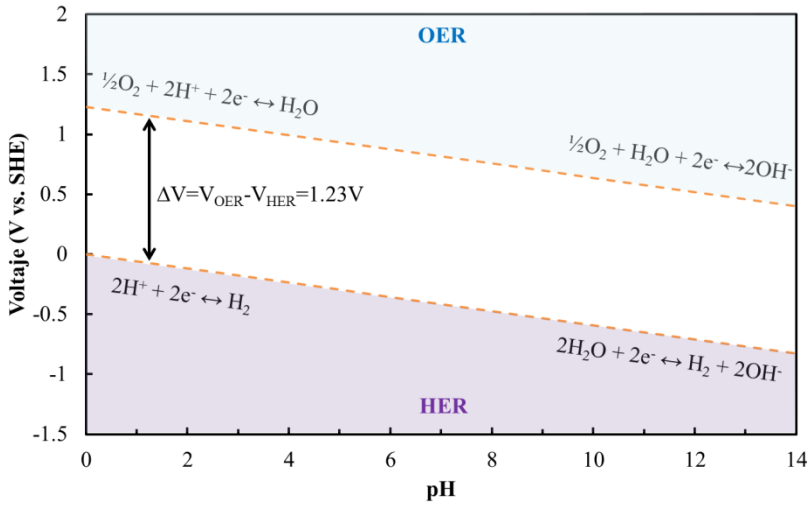


Figura 21. Diagrama de Pourbaix para la estabilidad del agua en función del pH.

Los resultados obtenidos muestran que los electrolitos estudiados son estables en el rango de voltaje requerido para una batería de zinc-aire. Además, en el capítulo IV, se optimizará el ánodo de zinc a través de aleaciones que contienen trazas de compuestos que pueden atrasar aún más la reacción de evolución de hidrógeno.

2.4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPECIES FORMADAS EN EL ÁNODO EN FUNCIÓN DE LA FORMULACIÓN ELECTROLÍTICA

Tal y como se ha descrito previamente, el sistema electrolítico basado en ZnCl_2 , NH_4Cl y NH_4OH promueve la formación de diferentes precipitados en función de la formulación electrolítica utilizada. A medida que los iones Zn^{2+} se disuelven en el electrolito durante el proceso de descarga, el sistema puede superar los límites de solubilidad de distintos precipitados, como $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

En este contexto, teniendo en cuenta las constantes de solubilidad de las especies en disolución, las de los posibles productos de precipitación y las formulaciones de los electrolitos utilizados en el estado del arte para baterías de zinc-aire (pH4, pH6 y pH7), Clark y colaboradores evaluaron mediante un modelo matemático las curvas de solubilidad de las especies $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en función de la formulación utilizada en electrolitos acuosos basados en ZnCl_2 , NH_4Cl y NH_4OH [8].

La **Figura 22** es una guía realizada durante la elaboración de la presente Tesis con la colaboración del centro aeroespacial alemán DLR para facilitar la interpretación de los diagramas de estabilidad termodinámica descritos por el grupo de investigación que llevó a cabo la simulación. Las zonas coloreadas representan las especies en disolución más predominantes en función de la formulación electrolítica (**Figura 22 (a)**). Por otro lado, las líneas sólidas representan las curvas de solubilidad del ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**Figura 22 (b)**). Por último, las líneas punteadas representadas en la **Figura 22 (c)** muestran la dirección que sigue cada formulación durante el funcionamiento de la batería a una concentración constante de nitrógeno.

Suponiendo que la concentración total de nitrógeno es constante (en ausencia de precipitación y evaporación), la composición del electrolito seguirá la línea punteada (en el sentido de aumento de $[\text{Zn}]_T$) durante el proceso de descarga de la celda. Así, mediante estas líneas se puede ver que entre pH 6 y 10, el zinc puede disolverse sin una alteración significativa del valor de pH, lo que es consecuencia del efecto tampón causado por la incorporación de NH_3 en los complejos de disolución. El efecto tampón de los electrolitos pH4, pH6, pH7 y pH8 será evaluado en el siguiente capítulo.

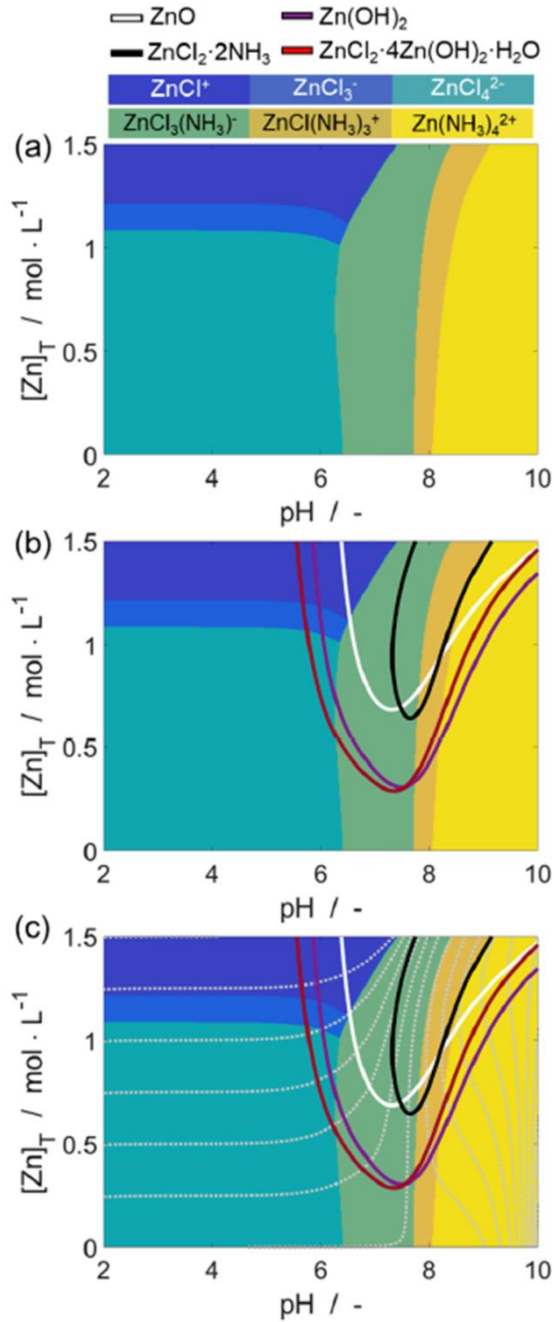


Figura 22. Guía para interpretar los diagramas de estabilidad termodinámica.

Por tanto, los electrolitos del estado del arte, pH4, pH6 y pH7 se pudieron modelar mediante este diagrama termodinámico. Tal y como se observa en la **Figura 23**, las curvas de solubilidad cambian al modificar la concentración total de cloro. Así, para el electrolito pH7, el pH se mantiene constante durante la descarga de la batería y el precipitado formado en primer lugar es $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**Figura 23 (b)**). Por otro lado, los electrolitos del estado del arte que se corresponden con una concentración total de cloro de 3.34M, son los electrolitos pH4 y pH6 (**Figura 23 (a)**). La especie en disolución que predomina en el electrolito pH4 es el ZnCl_4^{2-} , tal y como se ha descrito previamente, debido a la menor concentración de NH_3 en la disolución. Al no contener una alta capacidad tampón, durante la descarga de la batería, la reacción de reducción de oxígeno alcaliniza el medio debido a la conversión de protones en H_2O ($0.5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$). Por tanto, el pH de la disolución aumenta durante la descarga de la batería y el Zn^{2+} se disuelve, hasta alcanzar el límite de solubilidad de $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$, al igual que en el caso del electrolito pH6. Sin embargo, el electrolito pH6 alcanzará el límite de solubilidad antes que el electrolito pH4.

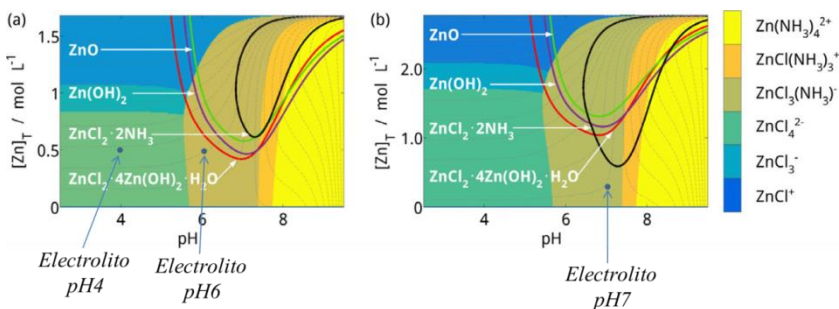


Figura 23. Diagramas de estabilidad termodinámica para (a) $[\text{Cl}]_T=3.36\text{M}$ y (b) $[\text{Cl}]_T=5.52\text{M}$. Imagen obtenida de [8].

La formación de $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ debe evitarse en las baterías de zinc-aire, ya que la precipitación de estos compuestos consume cloro del electrolito, reduciendo la efectividad de la disolución tampón además de la conductividad iónica del electrolito. Por tanto, el diseño de la formulación electrolítica se debería basar en favorecer la precipitación de los compuestos Zn(OH)_2 y ZnO para evitar el consumo de cloro.

Por ello, se propuso la preparación de un electrolito con una formulación tal que la especie precipitada fuera ZnO o, en su defecto, Zn(OH)_2 . Teniendo en cuenta que, según los diagramas de estabilidad termodinámica, la curva de solubilidad de ZnO se encuentra por encima de otros compuestos, se comenzó la búsqueda de formulaciones que precipitaran como Zn(OH)_2 y

que mantuviesen la estabilidad del pH del electrolito. Para ello, en primer lugar se definió que la concentración total de cloro en el electrolito debía ser inferior a 3.5M, para evitar la predominancia de la precipitación de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, tal y como se había comprobado experimentalmente en estudios previos [10]. Por otro lado, se consideró la preparación de electrolitos acuosos con pHs por encima de 6 con el fin de presentar una mayor capacidad tampón mediante el efecto de ion común de NH_4Cl y NH_4OH y mantener la estabilidad del pH durante el funcionamiento de la batería. Así mismo, la formulación deseada debe encontrarse lo más cerca posible de la curva de solubilidad de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, para que el zinc disuelto durante la descarga de la batería alcance cuanto antes su límite de solubilidad y no sea dependiente del volumen del medio. Es por ello que el electrolito propuesto teóricamente, el electrolito denominado pH8 en el presente trabajo, contiene 0.5M ZnCl_2 , 1.5M NH_4Cl y un pH ajustado a 8 con NH_4OH (2M).

Según el modelado que ha sido realizado en colaboración con el grupo de investigación del centro aeroespacial alemán DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.) durante la elaboración de esta Tesis, el electrolito pH8 se encuentra próximo al límite de solubilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$. La **Figura 24** recoge el límite de solubilidad de los compuestos para una concentración de cloro de 3 M, similar a la concentración total de cloro del electrolito pH8 (2.6 M). A pesar de que el diagrama muestre una posible precipitación del electrolito al ser preparado, el hecho de reducir la concentración de cloro promueve un desplazamiento en la curva hacia la izquierda, haciendo posible la preparación del electrolito.

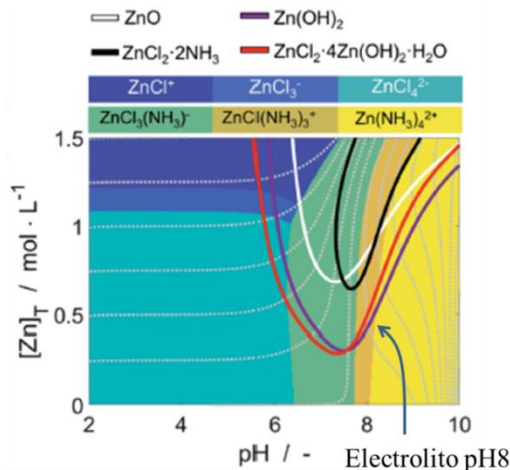


Figura 24. Diagrama de estabilidad termodinámica para una concentración de cloro total de 3M.

Para analizar experimentalmente el estudio teórico mencionado, se han realizado medidas electroquímicas a los diferentes sistemas electrolíticos con el fin de conocer la naturaleza de las especies precipitadas durante el funcionamiento de la batería. Para ello, se han fabricado celdas electroquímicas basadas en una lámina de zinc (Alfa Aesar, 99.98%, espesor de 250 μm) como contraelectrodo y una lámina compuesta por una capa de difusión de gas carbonosa (Carbon paper, Freudenberg H23C9) como electrodo de trabajo, ya que el electrodo bifuncional de aire se diseñará en el siguiente capítulo de la Tesis y la elevada área superficial de la capa de difusión de gas, que contiene carbón, es suficiente para que cumpla la función de contraelectrodo. El electrolito fue inyectado entre ambos electrodos en una carcasa de metacrilato con un volumen de 1.1 cm^3 (Figura 25).

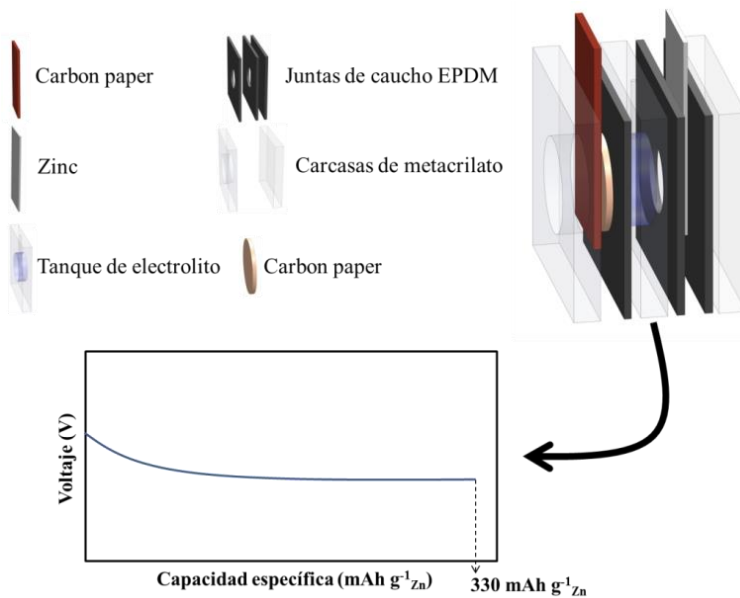


Figura 25. Representación esquemática del montaje de la celda electroquímica y de las condiciones de medida.

El estudio electroquímico de la celda se basó en una descarga a 1 mA cm^{-2} durante 58 horas, equivalente a extraer al ánodo de zinc 330 mAh g^{-1} (40% de la profundidad de descarga). Una vez realizado el test, los ánodos de zinc fueron fisicoquímicamente caracterizados en colaboración con Julian R. Tolchard perteneciente al centro Sintef (Noruega) dentro del marco de la presente Tesis y el proyecto europeo ZAS! (*Zinc Air Secondary innovative nanotech based batteries for efficient energy storage*), a través de medidas de

difracción de rayos X (DRX, Bruker D8 Advance A25 powder diffractometer y LynxEye XE™ detector). La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) fueron llevadas a cabo a través del microscopio electrónico Hitachi S3400N equipado con Oxford Instruments Aztec EDS system. Para las imágenes transversales de SEM, los ánodos fueron sumergidos en una resina epoxi (Struers Epo-Fix), y se lijó manualmente utilizando papeles de lija (Grit 4000). Para evitar disolución o reacción, las muestras fueron secadas sin agua ni lubricantes. Antes de la microscopía, todas las muestras fueron cubiertas de una fina capa de carbón para promover la conductividad.

Los resultados de DRX muestran diferencias significativas en las especies formadas en el ánodo de zinc en función del sistema electrolítico utilizado (**Figura 26**). En primer lugar, se puede observar que en los electrolitos pH4 y pH6 la fase predominante es $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, evidenciándose una mayor intensidad de los picos relacionados con dicho precipitado en el electrolito pH6. Estos resultados concuerdan con lo observado en los diagramas de estabilidad termodinámica, donde ambas formulaciones pH4 y pH6 alcanzan el límite de solubilidad del compuesto de zinc hidróxido clorado y, además, el electrolito pH4 se encuentra más alejado del límite de solubilidad, por lo que un mayor porcentaje de zinc ha podido disolverse en el electrolito en comparación con el pH6. El compuesto de simonkolleita, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, consume iones cloro del electrolito, lo que influye en el equilibrio de las especies en disolución, pudiendo desestabilizar el efecto tampón de los sistemas electrolíticos.

La formulación electrolítica pH7 muestra una mayor contribución de los picos correspondientes a la especie de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, debido, tal y como se ha mencionado previamente, a la mayor concentración de cloro en el electrolito (**Figura 23**). Al igual que en el caso de la simonkolleita, la precipitación de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ también supone una modificación en la concentración de cloro en el electrolito y, además, esta especie presenta un mayor riesgo de pasivación debido a su morfología más compacta [8].

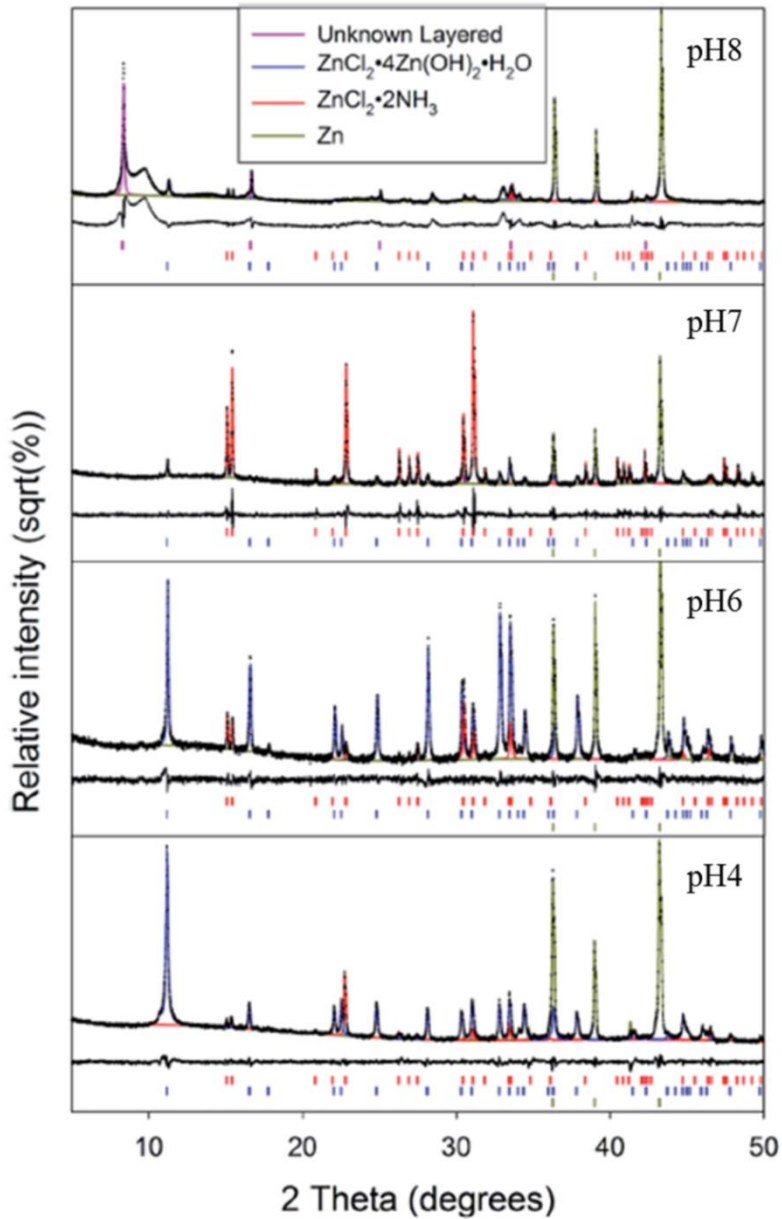


Figura 26. Resultados de DRX para los ánodos de zinc en distintos electrolitos (58 h descarga, 1 mA cm^{-2}).

En los resultados obtenidos por DRX para la lámina de zinc que ha sido sometida al proceso de descarga en el electrolito pH8, se observa un cambio evidente en la naturaleza de la especie predominante. A pesar de que se

pueden observar los picos relativos a $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ y $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, éstos presentan una menor contribución en la intensidad que en los electrolitos pH4, pH6 y pH7. El pico observado con una mayor intensidad, además de los relativos al zinc, se encuentra a $2\theta = 8.35^\circ$ ($d=10.68 \text{ \AA}$), acompañado de una reflexión ancha en torno a 9.7° . Estos picos no pudieron ser identificados con las bases de datos utilizadas (ICDD PDF4+ 2017 y Crystallographic Open Database).

Sin embargo, la posibilidad de intercalación de especies en fases hidróxidas laminadas como es el caso de $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ha sido ampliamente descrita. El pico observado a 8.35° (espacio interlaminar $d=10.68 \text{ \AA}$) está en concordancia con el valor de 10.8 \AA reportado por Arízaga para el espacio interlaminar en una muestra de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con intercalación de NH_3 [17]. En este caso, la reflexión ancha observada a 9.7° puede estar relacionada con la aparición de partículas parcialmente intercaladas en la fase hidróxida.

La caracterización realizada por DRX ha sido confirmada a través de los análisis realizados por SEM y EDS de las diferentes láminas de zinc de los electrolitos pH4, pH6, pH7 y pH8. En general, se pueden distinguir dos zonas bien diferenciadas en el ánodo de zinc, basadas en una fase rica en cloro y otra fase rica en oxígeno. Esta separación de dos zonas diferenciadas se puede observar de manera más clara en la vista transversal de la muestra de zinc para el electrolito pH6 (**Figura 27**). En el electrolito pH7, se observa también el laminado de fases en la vista transversal del electrodo descargado.

El análisis elemental por EDS llevado a cabo en las posiciones marcadas como “1” y “2” se presenta en la **Figura 27**. Se puede observar que, para los electrolitos pH6 y pH7 tras la descarga, las relaciones atómicas para la fase rica en cloro se desvían ligeramente del esperado 1:2:2 para Zn:Cl:N para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, y la fase parece ser más rica en cloro que la fase $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ identificada por los patrones de DRX. Este hecho puede estar relacionado con la formación de fases adicionales amorfas, o debido a la presencia de una composición basada en cloro de tan pequeña cantidad que no ha podido ser detectada por DRX.

Para los precipitados formados tras la descarga de electrolitos pH4 y pH8, las composiciones medidas de las fases ricas en cloro y en oxígeno corresponden extremadamente bien con las fases observadas por DRX. Cabe destacar que para la muestra de pH8, que presenta una fase laminada modificada que ha sido identificada por DRX, la relación Zn:Cl:O concuerda bien con

$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y además contiene una cantidad de nitrógeno que puede estar relacionada con la fase intercalada, que no es el caso para las muestras donde se observa simonkolleita en pH4 ó pH6.

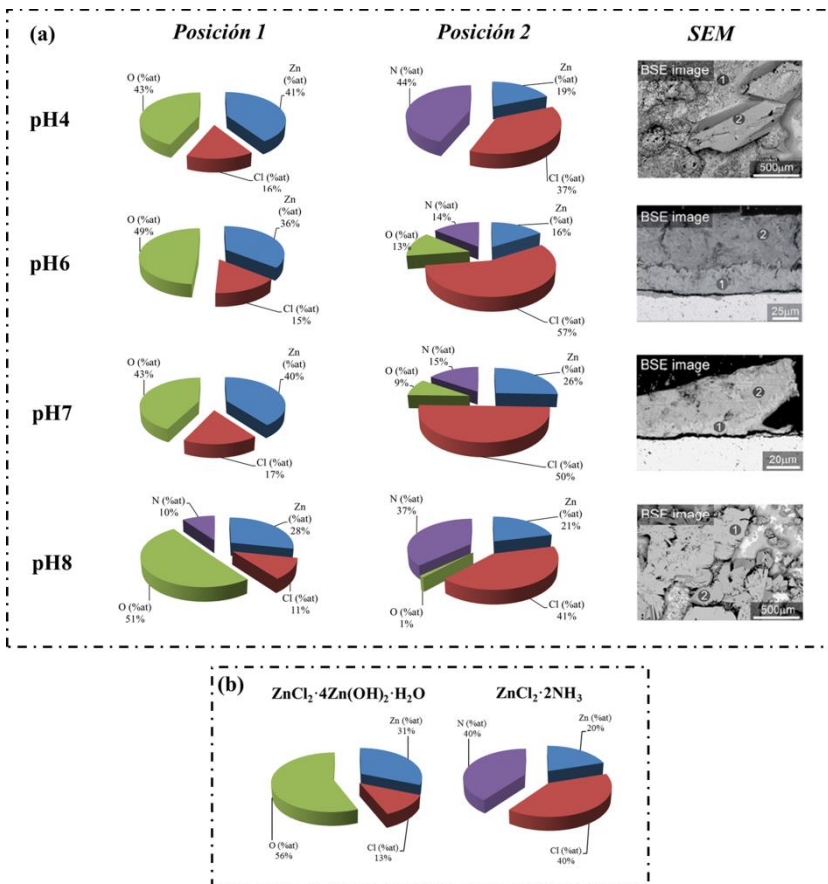


Figura 27. (a) Resultados obtenidos por SEM y EDS de los ánodos de zinc tras un 40% de descarga. (b) Relación atómica de las posibles especies precipitadas.

Para analizar la reversibilidad de las especies precipitadas, se llevó a cabo un segundo test basado en un ciclo entero de descarga y carga de la batería para $330 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$. La celda electroquímica y las técnicas de caracterización utilizadas fueron las mismas que en el análisis anterior. La caracterización por DRX llevada a cabo en este caso difiere de la anterior ya que el precipitado observado en la lámina de zinc fue extraído del ánodo.

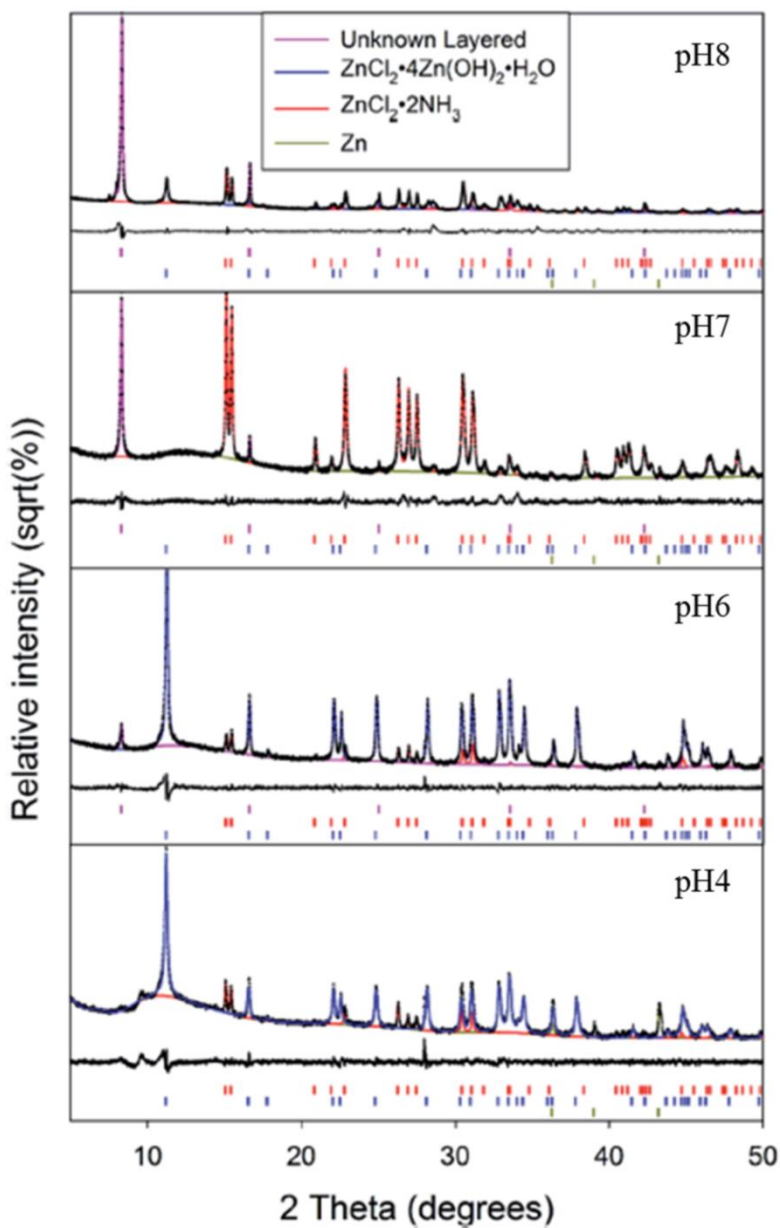


Figura 28. Resultados de DRX obtenidos para los ánodos de zinc en distintos electrolitos (58 h descarga, 58 h carga, 1 mA cm^{-2}).

En la **Figura 28** se muestran los resultados de DRX realizados a las cuatro muestras. En primer lugar, cabe destacar que la naturaleza de las especies observadas concuerda con las especies precipitadas durante la descarga. En

segundo lugar, puede apreciarse una menor contribución de especies en el electrolito pH8, mientras que los electrolitos pH6 y pH7 presentan una elevada intensidad relativa a los picos asociados a las especies $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ y $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$. Las especies observadas por DRX de las muestras en los electrolitos pH4, pH6 y pH7 concuerdan con las medidas de EDS realizadas a las zonas ricas en oxígeno y ricas en cloro (**Figura 29**).

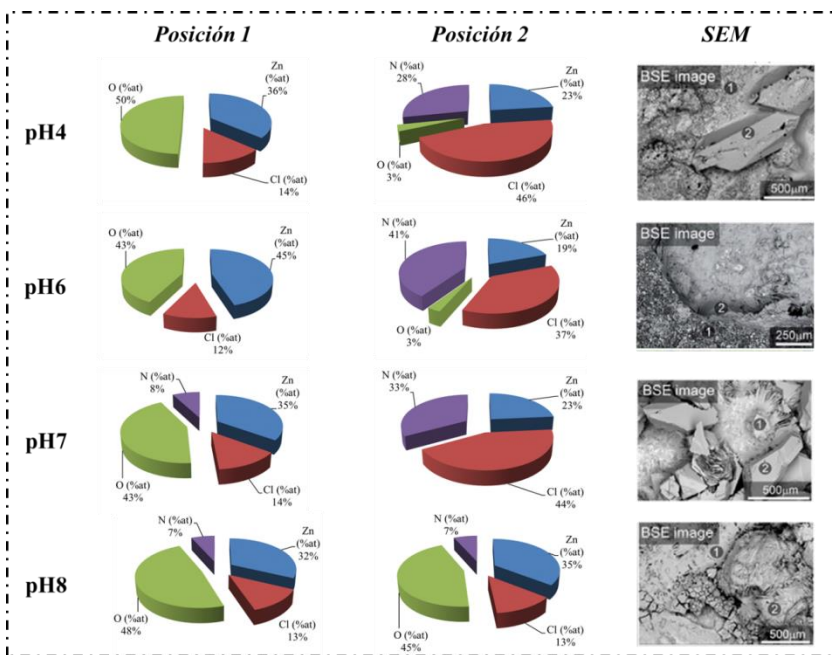


Figura 29. Imágenes SEM de los ánodos de zinc tras un ciclo y las correspondientes proporciones de los elementos encontrados en el ánodo.

Por tanto, los productos que han precipitado durante el proceso de descarga no son redissueltos y depositados en su totalidad como Zn metal. Esto indica que la disolución de los productos de zinc precipitados se suprime durante el proceso de descarga, lo que podría tener consecuencias significativas para la reversibilidad de la batería.

Aun así, cabe destacar que la intensidad de picos relativos a las especies mencionadas es mucho menor en el electrolito pH8 que en el resto de las muestras. Si bien es cierto que la reversibilidad del ánodo queda supeditada a las especies que se forman en su superficie, la incorporación de electrolitos acuosos “casi neutros” destaca por evitar ciertas limitaciones que presenta la tecnología de zinc-aire cuando se utiliza un electrolito acuoso alcalino. Por ello, los electrolitos acuosos “casi neutros” tienen aún cabida en las baterías

de zinc-aire para aumentar su reversibilidad en configuraciones recargables como baterías de flujo, en las que la pérdida de material activo por la precipitación de estas especies irreversibles no limite la reversibilidad de la batería a través de un flujo de electrolito y, al mismo tiempo, no presente las desventajas del electrolito acuoso alcalino. Así mismo, comparando los cuatro electrolitos estudiados, el electrolito pH8 puede ser el más prometedor para esta aplicación, ya que presenta una menor pérdida de material debido a la menor contribución de especies no reversibles formadas. Así, en casos prácticos, la batería de flujo de zinc-aire acuoso “casi neutro” necesitará un menor flujo de electrolito en el caso de pH8 que en el resto de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo.

2.4.4. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE EVAPORACIÓN DE LOS SISTEMAS ELECTROLÍTICOS EN UNA CELDA DE ZINC-AIRE

Las medidas de evaporación mostradas previamente fueron realizadas a través de muestras de electrolito conservadas en viales abiertos y expuestas al ambiente. Para conseguir una medida más real de la evaporación del electrolito durante el funcionamiento de la batería, y conocer si el efecto real del electrolito pH8 puede deberse a la pérdida de concentración de nitrógeno en el medio, se realizaron medidas de evaporación en la misma celda donde se hicieron los ensayos electroquímicos. Para ello, se midió el voltaje a circuito abierto con el tiempo, y se fue pesando la celda paralelamente con el tiempo para conocer así la proporción de electrolito evaporado. Los electrolitos seleccionados muestran un voltaje de circuito abierto muy estable, por lo que no demuestran autodescarga en 1000 horas (**Figura 30**). La evaporación sufrida por los diferentes electrolitos en las celdas electroquímicas en las primeras 40 horas ya muestra diferencias significativas: el electrolito pH8 se evapora un 5.3%, mientras que el resto de electrolitos únicamente pierden como máximo un 1.4%, por lo que el electrolito pH8 pierde casi cuatro veces más. Cabe destacar que el peso de la celda conteniendo pH7 se ha mantenido muy constante durante 1000 horas, lo que puede deberse a la posible precipitación de especies con el tiempo, ya que se encuentra muy cerca del límite de solubilidad.

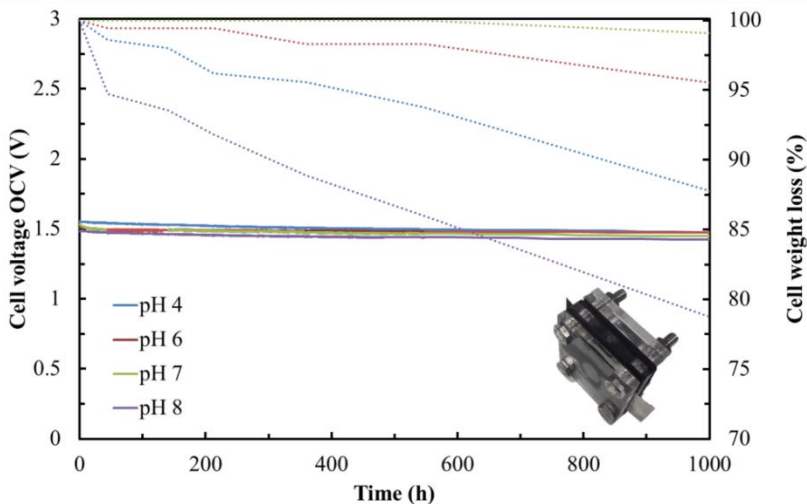


Figura 30. Estabilidad del voltaje en circuito abierto y evaporación de los electrolitos con el tiempo.

2.5. Conclusiones

El uso de electrolitos acuosos “casi neutros” como sistemas electrolíticos para baterías de zinc-aire es una reciente propuesta para evitar ciertas limitaciones de la tecnología que son consecuencia de la alta alcalinidad de los electrolitos acuosos tradicionales de las baterías de zinc-aire. Además, las diferentes formulaciones de electrolitos acuosos “casi neutros” utilizados en el estado del arte no cubren todo el rango de formulaciones y pH posibles, por lo que no se ha llegado a definir una formulación óptima del sistema electrolítico acuoso “casi neutro” para su incorporación en baterías de zinc-aire. Por ello, en el presente capítulo se ha propuesto un amplio rango de formulaciones electrolíticas basadas en el sistema $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$, con el fin de conocer la influencia de la formulación en las propiedades de los electrolitos.

De las formulaciones electrolíticas propuestas inicialmente, algunas de ellas no han podido ser analizadas debido a que se encuentran por encima del límite de solubilidad del sistema $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$. De entre ellas, cabe destacar que las disoluciones precipitadas no corresponden con las más concentradas, sino con aquellas en las que la relación $[\text{Cl}] / [\text{Zn}] / [\text{NH}_3]$ coincide con el límite de solubilidad de distintas especies.

Por otro lado, se ha medido el pH, la conductividad iónica, la densidad y la velocidad de evaporación de las diferentes muestras, comprobando la influencia de la formulación electrolítica en las distintas propiedades analizadas.

Finalmente, se ha evaluado el comportamiento de los electrolitos descritos en el estado del arte pH4, pH6 y pH7 para una batería de zinc-aire. Además de estas formulaciones, también se ha estudiado la viabilidad experimental de un electrolito teóricamente propuesto en la literatura, el llamado pH8. Los cuatro electrolitos han demostrado una amplia ventana de estabilidad electroquímica, algo favorable para su uso como electrolitos acuosos para baterías de zinc-aire.

Basados en el estudio teórico de las cuatro formulaciones en una celda electroquímica, estudio desarrollado paralelamente por el grupo DLR con los resultados experimentales de esta Tesis, se pueden extraer distintas conclusiones. Por un lado, la alta conductividad iónica del electrolito pH7 debido a la mayor contribución de NH_4Cl es penalizada por la formación de $\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$. Por otro lado, tanto pH4 como pH6 muestran una predominante

precipitación de la especie simonkolleita. Los resultados obtenidos para pH8 han demostrado cambiar la naturaleza del precipitado, basado en fases laminadas de simonkolleita con intercalación de grupos NH_3 . Cabe destacar que el electrolito pH8 es la formulación estudiada con menor contribución de especies precipitadas.

Tras la carga de la batería, se puede ver cómo no existe una reversibilidad total de las especies precipitadas, lo cual hacen que se consuma cloro y zinc del sistema. Sin embargo, los resultados de DRX del ánodo de zinc tras la carga de la batería muestran de igual manera una mayor contribución de los precipitados irreversibles en pH4, pH6 y pH7.

El modelado teórico realizado en colaboración con los centros DLR y Sintef en el marco del proyecto europeo ZAS y el de la presente Tesis se ha validado experimentalmente para la precipitación de especies en los electrolitos pH4, pH6 y pH7. Sin embargo, la formación de Zn(OH)_2 seguida de $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que se predecía para el pH8 no ha sido validada en su totalidad, posiblemente debido a que el diagrama de estabilidad electroquímico donde se proponían las curvas de solubilidad de cada especie durante el funcionamiento de la batería tiene en cuenta una concentración de nitrógeno constante. En el caso de pH8, la mayor concentración de NH_4OH utilizada para ajustar el pH a un valor de 8 puede resultar ventajosa para aumentar el sistema tampón (tal y como se verá en el Capítulo III). Sin embargo, para la predicción de especies precipitadas, este hecho puede suponer un riesgo ya que la velocidad de evaporación es mayor con mayor cantidad de NH_3 , variando por tanto la concentración total de nitrógeno en el medio.

Para estudiar, por tanto, en el siguiente capítulo el diseño y desarrollo de electrodos bifuncionales de aire en electrolitos acuosos “casi neutros”, se han elegido los electrolitos pH4 y pH8, debido a la menor contribución de especies precipitadas irreversibles observadas en el presente capítulo. Además, debido a la diferencia en la formulación, estos electrolitos presentan a priori una capacidad tampón muy distinta, la cual también se estudiará en el Capítulo III. Teniendo en cuenta la naturaleza ligeramente ácida del electrolito pH4 y la naturaleza ligeramente básica del pH8, se cree interesante determinar las diferencias que existen en ambas baterías de zinc-aire en términos de sobrepotencial de la batería en función del electrodo de aire y catalizador basado en Mn_xO_y utilizado.

Referencias

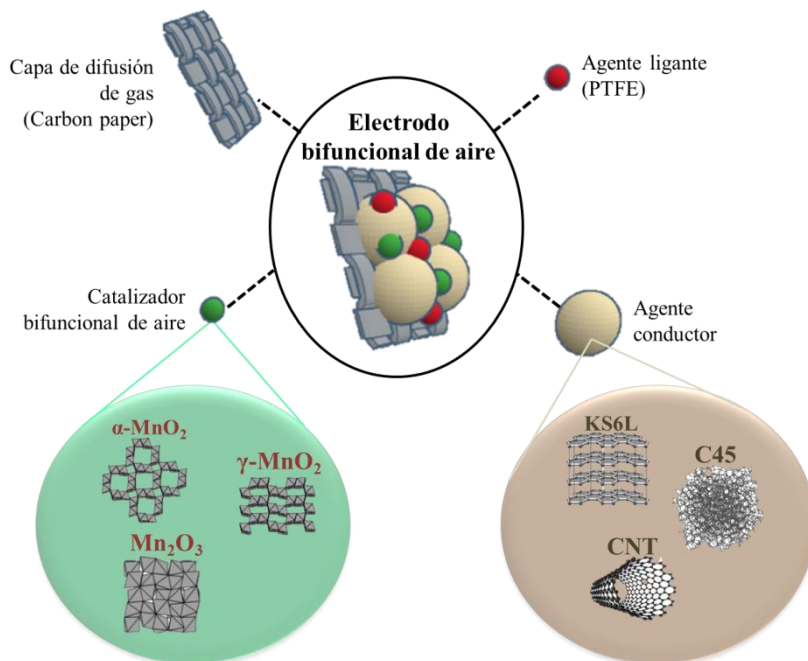
- [1] A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, J. A. Blázquez, H.-J. Grande, “Systematic cycle life assessment of a secondary zinc–air battery as a function of the alkaline electrolyte composition,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 6, no. 3, 2018.
- [2] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, vol. 33, no. 04. 1995.
- [3] J. Jindra, J. Mrha, M. Musilová, “Zinc-air cell with neutral electrolyte,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 3, no. 4, pp. 297–301, 1973.
- [4] S. Amendola L. Johnson, M. Binder, M. Kunz, P. J. Black, S. Sharp-Goldman, T. Chciuk, R. Johnson, “Electrically rechargeable, metal-air battery systems and methods,” US2012021303, 2012.
- [5] F. W. T. Goh, Z. Liu, T.S.A. Hor, J. Zhang, X. Ge, Y. Zong, A. Yu, W. Khoo, “A near-neutral chloride electrolyte for electrically rechargeable zinc-air batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. A2080–A2086, 2014.
- [6] A. Sumboja, X. Ge, G. Zheng, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, “Durable rechargeable zinc-air batteries with neutral electrolyte and manganese oxide catalyst,” *J. Power Sources*, vol. 332, pp. 330–336, 2016.
- [7] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York: Plenum Press, 1996.
- [8] S. Clark, A. Latz, B. Horstmann, “Rational development of neutral aqueous electrolytes for zinc–air batteries,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 23, pp. 4735–4747, 2017.
- [9] J. L. Limpo, A. Luis, “Solubility of zinc chloride in ammoniacal ammonium chloride solutions,” *Hydrometallurgy*, vol. 32, no. 2, pp. 247–260, 1993.
- [10] J. L. Limpo, A. Luis, M. C. Cristina, “Hydrolysis of zinc chloride in aqueous ammoniacal ammonium chloride solutions,” *Hydrometallurgy*, vol. 38, no. 3, pp. 235–243, 1995.
- [11] J. L. Limpo, “Lixiviación oxidante de sulfuros complejos en soluciones de cloruro amónico: Cinética de la lixiviación de la esfalerita,” *Rev. Metal.*, vol. 33, no. 4, pp. 258–270, 1997.
- [12] R. E. Davis, G. L. Horvath, C. W. Tobias, “The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions,”

Electrochimica Acta, vol. 12, no. 3, p. 287, 1967.

- [13] Y. Yokoyama, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, T. Abe, “Origin of the electrochemical stability of aqueous concentrated electrolyte solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 14, pp. A3299–A3303, 2018.
- [14] J. Winsberg, T. Janoschka, S. Morgenstern, T. Hagemann, S. Muench, G. Hauffman, J. F. Gohy, M. D. Hager, U. S. Schubert, “Poly(tempo)/zinc hybrid-flow battery: A novel, ‘green,’ high voltage, and safe energy storage system,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 2238–2243, 2016.
- [15] Z. Hou, X. Zhang, X. Li, Y. Zhu, J. Liang, Y. Qian, “Surfactant widens the electrochemical window of an aqueous electrolyte for better rechargeable aqueous sodium/zinc battery,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 2, pp. 730–738, 2017.
- [16] J. Yan, J. Wang, H. Liu, Z. Bakenov, D. Gosselink, P. Chen, “Rechargeable hybrid aqueous batteries,” *J. Power Sources*, vol. 216, pp. 222–226, 2012.
- [17] G. G. C. Arízaga, “Intercalation studies of zinc hydroxide chloride: Ammonia and amino acids,” *J. Solid State Chem.*, vol. 185, pp. 150–155, 2012.

Capítulo III.

Electrodo bifuncional de aire (EBA)



3.1. Introducción

En las baterías de metal-aire, las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción que ocurren en el electrodo bifuncional de aire (EBA) están asociadas al oxígeno proveniente de la atmósfera. Durante el proceso de descarga de la batería de zinc-aire se produce la reacción de reducción de oxígeno (ORR), mientras que durante el proceso de carga se lleva a cabo la reacción inversa, produciendo oxígeno a través de una reacción de oxidación (reacción de evolución de oxígeno, OER). Con el fin de favorecer la cinética de dichas reacciones y obtener una mayor eficiencia y durabilidad de la batería, los catalizadores bifuncionales de aire son componentes clave en el diseño de un EBA eficiente [1].

Entre la amplia variedad de catalizadores existentes, los metales preciosos tales como el platino han sido utilizados durante décadas por su alta actividad catalítica [1], [2]. Sin embargo, dichos catalizadores presentan un alto coste por su baja abundancia en la naturaleza [3]. En este contexto, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en la búsqueda de catalizadores de aire alternativos. Entre ellos, los óxidos metálicos basados en metales de transición tales como los óxidos de manganeso (Mn_xO_y) han sido ampliamente descritos en el estado del arte como catalizadores apropiados para las baterías de metal-aire [4]–[6], debido a su bajo coste, abundancia y baja toxicidad. Además, estos catalizadores presentan una amplia variedad de propiedades en función de su estequiometría (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) o polimorfismo (α -, β -, γ -, δ - MnO_2).

Sin embargo, hay que puntualizar que los óxidos de manganeso presentan una baja conductividad eléctrica. Por ello, la adición en el electrodo bifuncional de aire de un agente conductor es un requisito para el buen funcionamiento de la batería. El uso de carbones como agentes conductores es una de las alternativas más conocidas en la literatura [7], [8]. Además, las propiedades de un carbón específico como su área superficial o su conductividad eléctrica afectan directamente a la respuesta electroquímica del electrodo de aire, por lo que la selección de un carbón apropiado será crítica a la hora de la fabricación de un EBA con ciertas prestaciones.

Las baterías secundarias de zinc-aire con electrodos bifuncionales de aire compuestos por óxidos de manganeso y carbones han sido ampliamente estudiadas, debido a las ventajas mencionadas anteriormente. En concreto, se han realizado diversos estudios con el fin de conocer el catalizador Mn_xO_y óptimo para baterías secundarias de zinc-aire compuestas por electrolitos

acuosos de naturaleza alcalina, siendo el polimorfo α - MnO_2 el que mayor actividad catalítica presenta en estas condiciones [6], [9], [10]. En el caso de baterías de zinc-aire secundarias con electrolitos acuosos “casi neutros”, también se han utilizado óxidos de manganeso como catalizadores bifuncionales de aire. Sin embargo, hasta la fecha, no se han realizado estudios relativos a la influencia de distintos Mn_xO_y en el comportamiento electroquímico de la batería. Debido a la diferencia existente entre las reacciones electroquímicas presentes en electrolitos acuosos alcalinos ($0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$; $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$) y “casi neutros” ($0.5\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$), en el presente trabajo se estimó indispensable analizar el efecto de distintos catalizadores basados en Mn_xO_y en electrolitos acuosos “casi neutros” para conocer así cuál de ellos presenta mayor actividad catalítica y, por tanto, el menor sobrepotencial ($\Delta V = V_{\text{OER}} - V_{\text{ORR}}$) en esta tecnología.

En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo el desarrollo de un electrodo bifuncional de aire apropiado para baterías secundarias de zinc-aire en los sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros” objeto de estudio, mediante la selección de un agente conductor, un catalizador y una formulación de electrodo de aire óptimos para una buena respuesta electroquímica en dichos sistemas.

Así mismo, este estudio permitirá mostrar las diferencias de comportamiento más significativas entre uno de los sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros” de naturaleza ligeramente ácida (pH4) descrito en el estado del arte [11] y un nuevo sistema electrolítico acuoso “casi neutro” de naturaleza ligeramente básica (pH8), propuesto recientemente en estudios de simulación y modelado [12].

3.2. Selección de un agente conductor

3.2.1. MOTIVACIÓN

Diferentes tipos de materiales carbonosos han sido ampliamente utilizados a lo largo de los años como agentes conductores de los electrodos bifuncionales de aire, debido a su alta conductividad eléctrica, reducido coste y capacidad de facilitar el transporte de oxígeno [7], [13].

Existen diversos tipos de materiales carbonosos, con diferentes estructuras y propiedades fisicoquímicas que pueden alterar la respuesta electroquímica de una batería cuando son incorporados en un EBA. Propiedades tales como la conductividad eléctrica, el área superficial o la porosidad tienen un efecto significativo en el sobrepotencial de la batería [7]. Con el fin de comparar la respuesta electroquímica de agentes conductores con propiedades diferentes, en este trabajo se han propuesto tres alótropos de carbono diferentes, previamente utilizados como componentes de electrodos de aire en baterías [7], [14]–[17]: un grafito (TIMCAL C-Nergy™, KS6L), un carbón amorfo (concretamente negro de carbón, TIMCAL C-Nergy™, Super C45) y nanotubos de carbono (Arkema Graphistregth™ C100, CNT).

Tanto el grafito como los nanotubos de carbono presentan láminas formadas por átomos de carbono unidos entre sí de forma hexagonal. Estas láminas pueden presentarse en forma apilada, como es el caso del grafito (**Figura 31(a)**), o en un formato de lámina tubular, como es el caso de los nanotubos de carbono (**Figura 31(b)**). Finalmente, el negro de carbón forma parte del alótropo del carbono denominado carbono amorfo caracterizado por no presentar una estructura ordenada (**Figura 31(c)**).

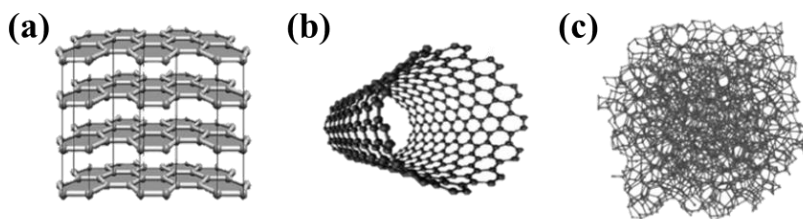


Figura 31. Estructura de los diferentes materiales carbonosos seleccionados: (a) grafito, (b) nanotubos de carbono y (c) negro de carbón [18].

Las diferencias estructurales de los diferentes materiales estudiados provocan que éstos presenten diferentes propiedades fisicoquímicas y electroquímicas.

Por ello, el principal objetivo de esta sección se centrará en el estudio fisicoquímico y electroquímico de los materiales carbonosos objeto de estudio para poder seleccionar un agente conductor óptimo para el electrodo bifuncional de aire de las baterías secundarias de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros”.

3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POSIBLES AGENTES CONDUCTORES

El principal objetivo de esta sección se centra en el estudio de tres materiales carbonosos diferentes (CNT, C45 y KS6L), de cara a la selección del agente conductor óptimo. Para ello, se realizaron medidas electroquímicas en las que, como criterio principal para la selección del citado agente, se eligió el menor sobrepotencial entre el voltaje correspondiente a la OER y a la ORR. Por otro lado, se ha realizado también una profunda caracterización físico-química de los materiales carbonosos con la finalidad de comprender y contrastar los resultados electroquímicos obtenidos.

Con el fin de estudiar el comportamiento electroquímico de diferentes electrodos de aire basados en carbón incorporados en una batería de zinc-aire y en presencia de electrolitos de naturaleza acuosa “casi neutra”, se prepararon electrodos de aire con una formulación de un 90% en peso de los diferentes agentes conductores y un 10% de politetrafluoroetileno (Dyneon TF 5032 PTFE) que actúa como agente ligante para asegurar la estabilidad mecánica del electrodo de aire. La mezcla resultante (70 mg) se añadió sobre la capa de difusión de gas de 18 mm de diámetro (Carbon paper, Freudenberg H23C9). Para la fabricación de un electrodo mecánicamente estable, se aplicaron dos ciclos de 50 bares de presión consecutivos de un minuto, seguido de un tratamiento térmico en estufa a 340°C durante 30 minutos, con el fin de fundir el PTFE y promover la cohesión entre las partículas del electrodo de aire y mejorar su estabilidad mecánica [19].

Los electrodos obtenidos se incorporaron, como electrodos de trabajo, a sendas celdas electroquímicas que tenían además una lámina de zinc (Alfa Aesar, 99.98%, espesor de 250 μm) como contraelectrodo. Entre ambos electrodos se incorporó una carcasa de metacrilato con un volumen de 1.1 cm^3 donde se inyectó el electrolito. El diseño y montaje de la celda utilizada queda descrito más detalladamente en la **Figura 32**.

Las medidas cronopotenciométricas se llevaron a cabo en un potenciostato BaSyTEC Battery Test System a diferentes densidades de corriente (0.5, 1.0 y 1.5 mA cm^{-2}). Cada densidad de corriente se aplicó durante cinco ciclos de carga y descarga (8 horas por ciclo), y el sobrepotencial ($\Delta V = V_{\text{OER}} - V_{\text{ORR}}$) se midió mediante la diferencia entre el voltaje medio (\bar{V}) de carga y de descarga obtenidos en el quinto ciclo y por lo tanto tras la activación del sistema (**Figura 32**).

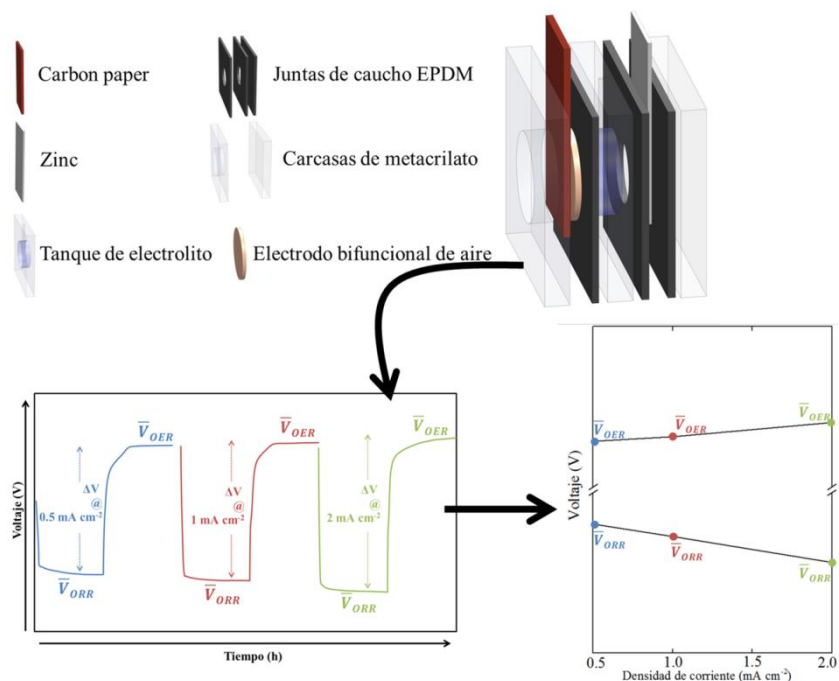


Figura 32. Representación esquemática del montaje de la celda electroquímica y de la determinación de los voltajes medios de carga y descarga a distintas densidades de corriente.

Los electrodos de aire basados en diferentes materiales carbonosos fueron analizados en los dos sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros” caracterizados en el capítulo anterior: (i) electrolito convencional de pH4, conteniendo 2.34M NH_4Cl , 0.51M ZnCl_2 y 10^{-3}M NH_4OH 5.0N, y (ii) electrolito nuevo de pH8, con la formulación 1.60M NH_4Cl , 0.50M ZnCl_2 y 2M NH_4OH 5.0N.

La **Figura 33** muestra el valor medio de los voltajes de OER y ORR obtenido para cada agente conductor a diferentes densidades de corriente en los dos sistemas electrolíticos estudiados. De los resultados obtenidos en ambos sistemas electrolíticos se puede observar que los CNT presentan un menor sobrepotencial para todas las densidades de corriente aplicadas, seguido del C45 y el KS6L, respectivamente.

El menor sobrepotencial obtenido mediante el uso de nanotubos de carbono en el electrodo de aire puede estar relacionado con dos fenómenos diferentes: i) la alta conductividad eléctrica y ii) la mayor área superficial de los nanotubos de carbono. Para analizar estas propiedades, se llevó a cabo una

caracterización fisicoquímica de los diferentes materiales carbonosos empleados.

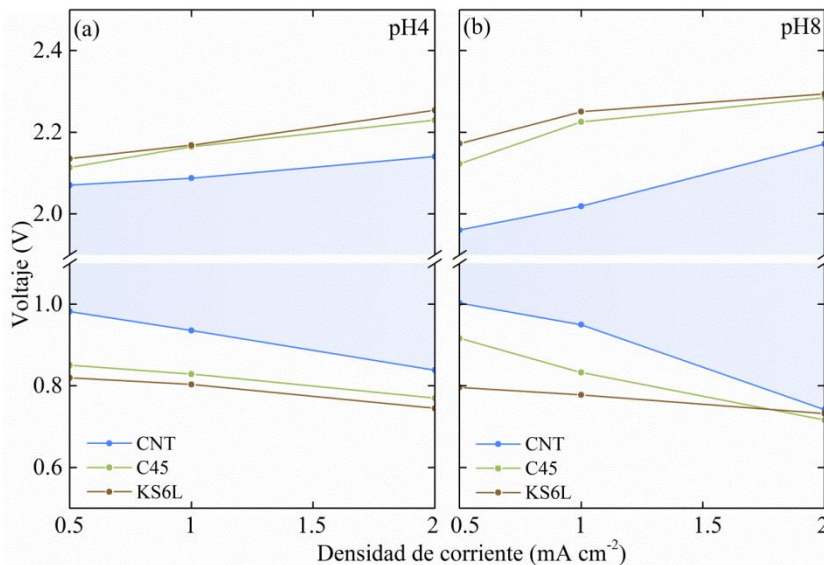


Figura 33. Curvas de polarización galvanostáticas para los electrodos basados en diferentes carbones. El área sombreada representa el carbón seleccionado para cada sistema electrolítico (a) pH4 y (b) pH8.

En primer lugar, la microscopía electrónica de barrido realizada a las tres muestras de los diferentes carbones permite apreciar las diferencias estructurales entre ellos (**Figura 34**). Por un lado, en la imagen correspondiente a los nanotubos de carbono, se pueden observar filamentos (nanotubos) entrecruzados. Por otro lado, el negro de carbón C45 se presenta en forma de esferas bidimensionales, mientras que el grafito KS6L presenta una configuración laminar, ambos de mayor tamaño que los nanotubos de carbono.

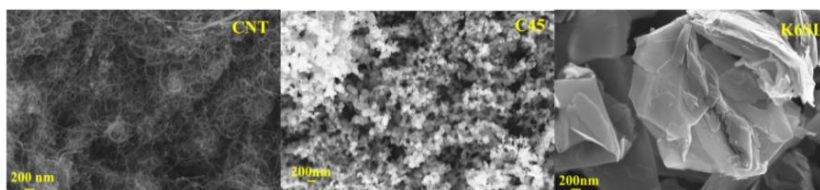


Figura 34. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los diferentes carbones: CNT, C45 y KS6L.

La capacidad de los nanotubos de carbono de crear una matriz tridimensional interconectada proporciona al electrodo bifuncional de aire una conductividad eléctrica elevada en todos los planos espaciales debido al mayor número de partículas en contacto [20].

Con el fin de analizar las propiedades texturales de los diferentes materiales carbonosos, se han llevado a cabo medidas de adsorción de N_2 (ASAP2460 adsorption analyser, Micromeritics) que permiten analizar el área superficial BET y la porosidad de las muestras. Para la determinación de la distribución del tamaño de poro se ha utilizado el método 2DNLDFT (two-dimensional nonlocal density functional theory) para superficies heterogéneas, ajustándolo con el software SAIEUS®.

Los datos obtenidos, resumidos en la **Tabla 10**, han sido calculados a partir de las isothermas de adsorción de N_2 representadas en la **Figura 35**, en la que se puede observar una mayor área superficial en el caso de los nanotubos de carbono, así como un mayor volumen de microporos (<2nm) y mesoporos (2-50nm). Por contra, se puede observar que los materiales carbonosos C45 y KS6L son materiales prácticamente no porosos y con un área superficial sensiblemente inferior a la de los nanotubos de carbono. Esas propiedades fisicoquímicas observadas en el caso del CNT, con mayor área superficial y porosidad, contribuyen a una zona activa más accesible para la adsorción y desorción de oxígeno.

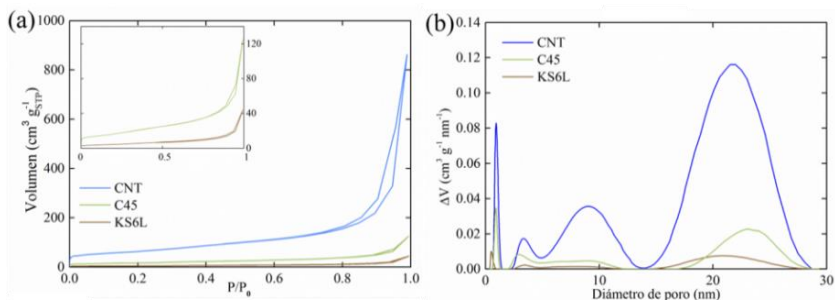


Figura 35. Caracterización fisicoquímica de los materiales carbonosos: (a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C y (b) análisis de la distribución de tamaño de poros.

Tabla 10. Parámetros texturales de los diferentes agentes conductores obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C .

	Volumen total de micro-mesoporos, V_T ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Área superficial específica, S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
C45	0.19	59
CNT	1.33	225
KS6L	0.07	16

Por último, cabe destacar que la respuesta electroquímica obtenida a partir de los CNT difiere en función del sistema electrolítico utilizado (**Figura 33**). En el sistema electrolítico pH8, el CNT muestra una mayor actividad catalítica que en el caso del pH4 para ambas reacciones electroquímicas (ORR y OER) y densidades de corriente de 0.5 a 1.5 mA cm^{-2} . La diferencia observada en distintos valores de pH puede estar relacionada con la carga negativa de la superficie del CNT a pH8. Los materiales de carbón están electrostáticamente cargados por grupos OH^- o H^+ [21] localizados en su superficie; esta interfase con el electrolito acuoso es electrostáticamente neutra a un pH determinado. El pH al que la interfase carbón/electrolito acuoso es electrostáticamente neutra se denomina como punto cero de carga (PZC) [22]. La presencia de estos grupos hidroxilo en la superficie de estos materiales conlleva que en presencia de un electrolito acuoso de pH superior al punto cero de carga, la superficie del carbón queda cargada negativamente.

Estas zonas son conocidas por promover la reducción de moléculas de O_2 durante la ORR y aceptar electrones durante la OER [23]. En el caso de los nanotubos de carbono, se ha descrito en la literatura [22] que un valor de pH igual a 8 es superior al punto cero de carga de CNT, mientras que el pH4 se encontraría por debajo del mismo (**Figura 36**).

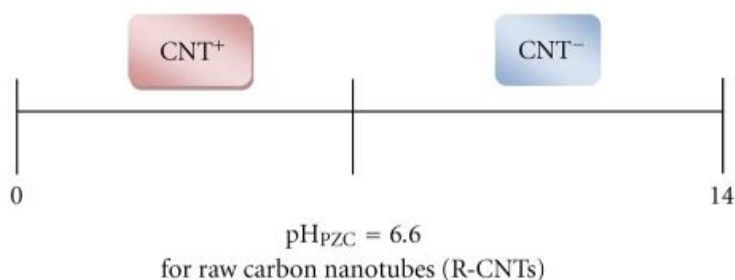


Figura 36. Ilustración del punto cero de carga de los nanotubos de carbono. Imagen tomada de [22].

En resumen, a través del estudio electroquímico realizado a tres materiales carbonosos diferentes se ha comprobado un menor sobrepotencial en el caso de los CNT para los sistemas electrolíticos objeto de estudio, algo soportado por la caracterización fisicoquímica llevada a cabo. Por ello, se han seleccionado los CNT como agente conductor para los diferentes electrodos bifuncionales de aire que se estudiarán en la siguiente sección. La elevada conductividad eléctrica, consecuencia de la matriz tridimensional creada por los nanotubos, así como su mayor área superficial contribuyen a la mejor respuesta electroquímica de los nanotubos de carbono. Además, se ha podido constatar que la incorporación de CNT no sólo juega un papel relevante como agente conductor del electrodo de aire, sino que puede afectar a la actividad de las reacciones de OER y ORR en electrolitos acuosos “casi neutros”.

3.3. Desarrollo de un electrodo bifuncional de aire en base a óxidos de manganeso

3.3.1. MOTIVACIÓN

Los óxidos de manganeso son catalizadores prometedores para llevar a cabo las reacciones de OER y ORR debido a su baja toxicidad, abundancia y bajo coste. Además, estos materiales presentan la capacidad de adoptar una amplia variedad de estructuras cristalinas y estequiometrías [6], [24] en las que el manganeso puede encontrarse en varios estados de oxidación.

Diferentes alótropos de dióxido de manganeso han sido estudiados como catalizadores en baterías de zinc-aire acuosas alcalinas, donde se ha demostrado la mayor actividad catalítica del α - MnO_2 con respecto a otras estructuras como Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , γ -, δ - ó β - MnO_2 [6], [25], [26]. Una de las características más relevantes del catalizador α - MnO_2 , que le confiere mejores prestaciones electroquímicas como catalizador bifuncional de aire en electrolitos acuosos alcalinos, es consecuencia de su estructura cristalográfica particular, la cual está formada por estructuras de túnel (1 x 1) y (2 x 2). Esta estructura particular asociada a un hueco de red (2 x 2), permite cierta accesibilidad a las moléculas de agua, lo cual es crucial para tener una zona de reacción más extendida entre las tres fases existentes (electrolito, catalizador y gas) [27].

El desarrollo de baterías de zinc-aire secundarias basadas en sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros” comenzó en el año 2012 [28]. La mayoría de los trabajos reportados en los últimos años describen el uso de óxidos de manganeso como catalizadores para las reacciones de ORR y OER en estos sistemas [11], [29]. Sin embargo, y al contrario que en los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos, no existe ningún trabajo donde se analice y compare la actividad catalítica de los distintos óxidos de manganeso en sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros”. En este contexto, el presente trabajo pretende estudiar el efecto de diferentes catalizadores basados en óxidos de manganeso para su empleo en el EBA en función de sus diferencias estructurales y su estado de oxidación (γ - MnO_2 , α - MnO_2 y Mn_2O_3) en baterías de zinc-aire basadas en electrolitos acuosos “casi neutros” (los ya descritos pH4 y pH8).

3.3.2. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE MANGANESO EN LOS PROCESOS OER Y ORR PARA SISTEMAS ELECTROLÍTICOS ACUOSOS “CASI NEUTROS”

Debido a que en las baterías secundarias de zinc-aire acuoso alcalino la actividad catalítica difiere significativamente en función del catalizador bifuncional basado en Mn_xO_y utilizado [6], en este trabajo se han propuesto tres óxidos de manganeso diferentes con el fin de seleccionar el catalizador bifuncional de aire con menor sobrepotencial en su empleo en baterías secundarias de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros”.

En primer lugar, se ha seleccionado un dióxido de manganeso electrolítico comercial (Electrolytic Manganese Dioxide, EMD, Tosoh Hellas A.I.C). Este dióxido de manganeso se presenta en la fase γ - MnO_2 , ampliamente utilizada en las baterías de zinc-carbón y en las pilas alcalinas [30], [31]. Por otro lado, se propone estudiar el comportamiento electroquímico de un α - MnO_2 , debido a sus altas prestaciones en baterías de zinc-aire con electrolitos acuosos alcalinos [6]. Finalmente, teniendo en cuenta que mediante la síntesis de α - MnO_2 a partir de γ - MnO_2 se obtiene el intermediario Mn_2O_3 , tal y como se describirá en las siguientes líneas, se ha decidido incorporar este catalizador para el estudio comparativo. Así, los tres catalizadores objeto de estudio serán: γ - MnO_2 , α - MnO_2 y Mn_2O_3 .

La síntesis de los diferentes catalizadores se ha llevado a cabo a partir de un dióxido de manganeso electrolítico comercial (EMD, γ - MnO_2), con el que se obtiene el catalizador Mn_2O_3 mediante un tratamiento térmico [6]. Por otro lado, el Mn_2O_3 así obtenido se utiliza como precursor para llevar a cabo el proceso de digestión ácida y obtener así el catalizador α - MnO_2 ($Mn_2O_3 + 2H^+ \leftrightarrow MnO_2 + Mn^{2+} + H_2O$) [6], [32].

Ese procedimiento se recoge en una Tesis Doctoral previa llevada a cabo en la Unidad de Materiales para la Energía de CIDETEC Energy Storage, el mismo grupo de trabajo donde se ha realizado esta Tesis. En dicho trabajo previo [6], [32] se confirmó la obtención de los óxidos deseados mediante una adecuada caracterización fisicoquímica. Además, en la **Figura 37** puede observarse la diferencia estructural de los distintos Mn_xO_y sintetizados, algo que tendrá una gran relevancia en el comportamiento electroquímico, tal y como se explicará más adelante.

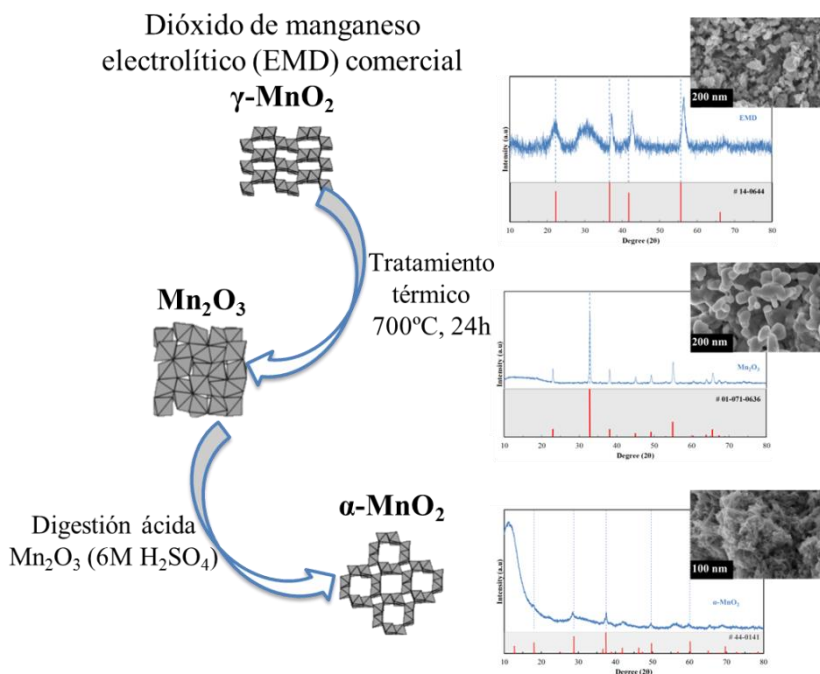


Figura 37. Proceso de síntesis de Mn_xO_y y su posterior caracterización físico-química. Datos obtenidos de [32].

Una vez sintetizados los diferentes catalizadores, se estudió el comportamiento electroquímico de los mismos con diferentes formulaciones de electrodo. Para ello, se prepararon tres formulaciones de EBA para cada catalizador, conteniendo un 20, 50 y 90 % en peso de Mn_xO_y . Además se mantuvo una proporción constante entre el PTFE y el CNT (PTFE : CNT 1:7) (carga de electrodo: 11 mg cm^{-2}), tal y como se muestra en la **Tabla 11**. El procedimiento seguido para la fabricación de electrodos fue el mismo que para los electrodos basados en carbón, descrito previamente.

Tabla 11. Formulaciones de los diferentes EBAs preparados.

% Mn_xO_y	% CNT	%PTFE
20	70	10
50	42.86	7.14
90	8.57	1.43

Los electrodos de aire obtenidos se incorporaron a la celda electroquímica (**Figura 32**) con una lámina de zinc y los diferentes EBAs como contraelectrodo y electrodo de trabajo, respectivamente. La respuesta electroquímica de las diferentes formulaciones de EBA fue estudiada, al igual que en la sección anterior, mediante medidas cronopotenciométricas a diferentes densidades de corriente. Los resultados se resumen en la **Figura 38**, donde el área sombreada se refiere a la formulación con una menor diferencia entre el voltaje de carga y descarga de cada catalizador, que se seleccionó para los estudios posteriores.

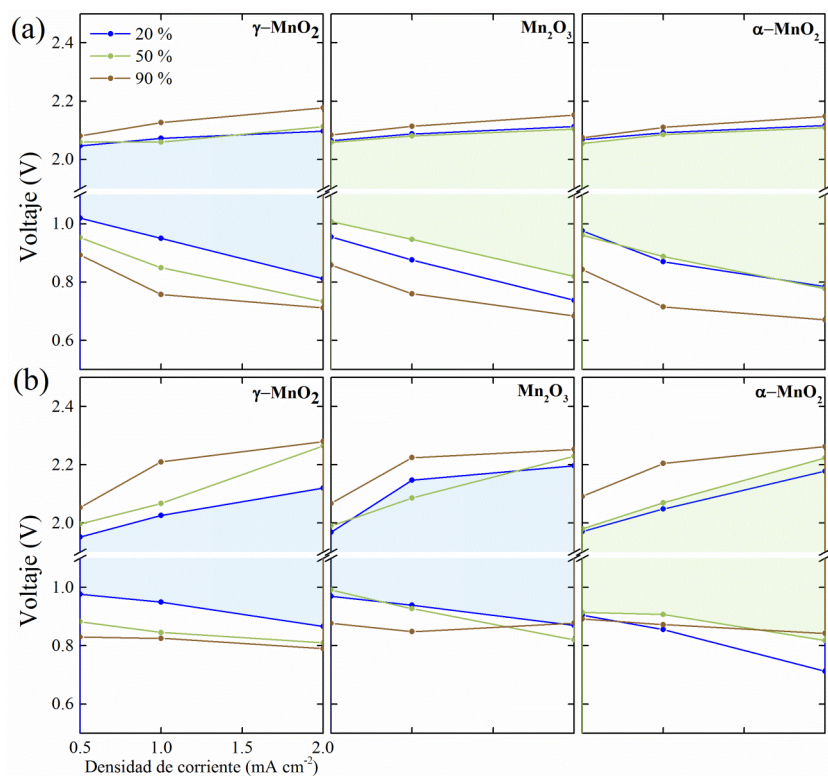


Figura 38. Resultados electroquímicos obtenidos a partir de los distintos EBAs preparados en los sistemas electrolíticos pH4 (a) y pH8 (b).

Tal y como se muestra en esa **Figura 38**, ninguno de los electrodos de aire que contienen un 90 % de catalizador resultó seleccionado como electrodo bifuncional de aire óptimo, debido a su mayor sobrepotencial, lo cual está directamente relacionado con la menor conductividad eléctrica del electrodo de aire y que es consecuencia de la baja conductividad eléctrica de estos

catalizadores y, por lo tanto, del menor contenido de agente conductor en base a nanotubos de carbono.

En resumen, se puede concluir que para el catalizador $\gamma\text{-MnO}_2$ la formulación de electrodo de aire que contiene un 20% de catalizador es la que confiere un menor sobrevoltaje al sistema a cualquier intensidad de corriente aplicada, siendo más evidente este efecto en la reacción de reducción de oxígeno.

Para el catalizador Mn_2O_3 , en cambio, se aprecia que la concentración óptima de catalizador en la formulación del electrodo de aire es claramente dependiente de la naturaleza ácido o alcalina del electrolito, siendo una concentración de Mn_2O_3 del 50% más efectiva en un sistema electrolítico acuoso ligeramente ácido, mientras que una concentración del 20% resulta la más apropiada para un sistema electrolítico acuoso ligeramente alcalino. Los electrodos preparados con el catalizador $\alpha\text{-MnO}_2$ presentan un comportamiento similar a diferentes pHs; en ambos sistemas electrolíticos, la proporción óptima de catalizador en la formulación del electrodo de aire es del 50% de $\alpha\text{-MnO}_2$.

La respuesta electroquímica de los EBAs seleccionados y su comparación con el electrodo de aire basado únicamente en CNT se muestra en la **Figura 39**.

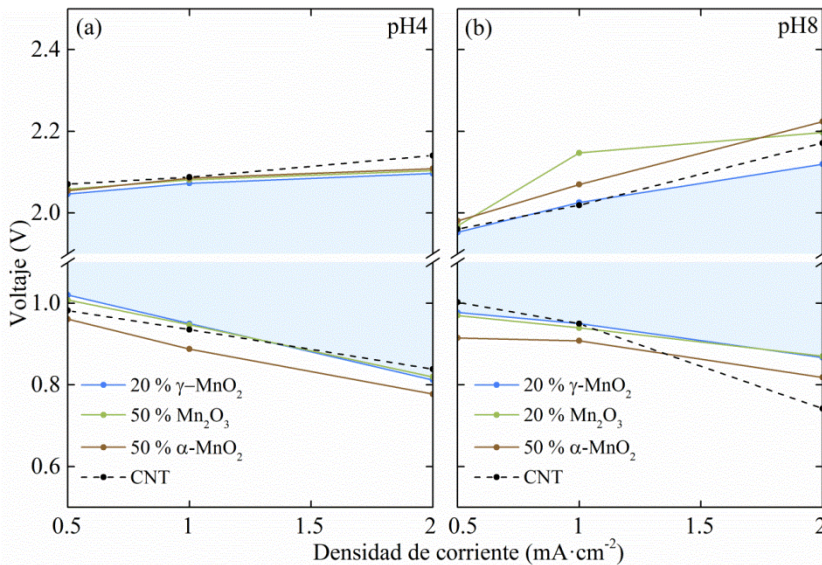


Figura 39. Curvas de polarización galvanostática para los EBA con menor sobrevoltaje a (a) pH4 y (b) pH8.

Cabe destacar que la respuesta electroquímica de los diferentes EBAs es independiente de la naturaleza del catalizador para un sistema electrolítico de pH4, al contrario de lo que se aprecia en presencia de un electrolito acuoso ligeramente alcalino (pH 8), en el que el electrodo de aire basado en un 20% γ -MnO₂ presenta un menor sobrepotencial para todas las densidades de corriente aplicadas. Se concluye, por tanto, que la estructura del óxido y el estado de oxidación del manganeso afecta considerablemente a la actividad catalítica del electrodo en el sistema electrolítico pH8 pero juega un papel menos significativo en el sistema pH4.

En la **Figura 39(a)** se puede observar que, a pH4, los resultados obtenidos con el electrodo de aire basado únicamente en CNT indican una respuesta muy similar a los electrodos conteniendo los diferentes óxidos de manganeso analizados. Por tanto, puede concluirse que el CNT es el mayor contribuyente en la actividad catalítica del electrodo de aire en el sistema electrolítico pH4. Para confirmar dicha afirmación, se han realizado tests de reversibilidad tanto para el EBA basado en 20% γ -MnO₂ como en el EBA basado únicamente el nanotubos de carbono (**Figura 40**). De nuevo, parece evidente que, a pH4, el catalizador basado en γ -MnO₂ juega un papel menos relevante siendo el CNT el mayor contribuyente para catalizar las reacciones de evolución y reducción de oxígeno.

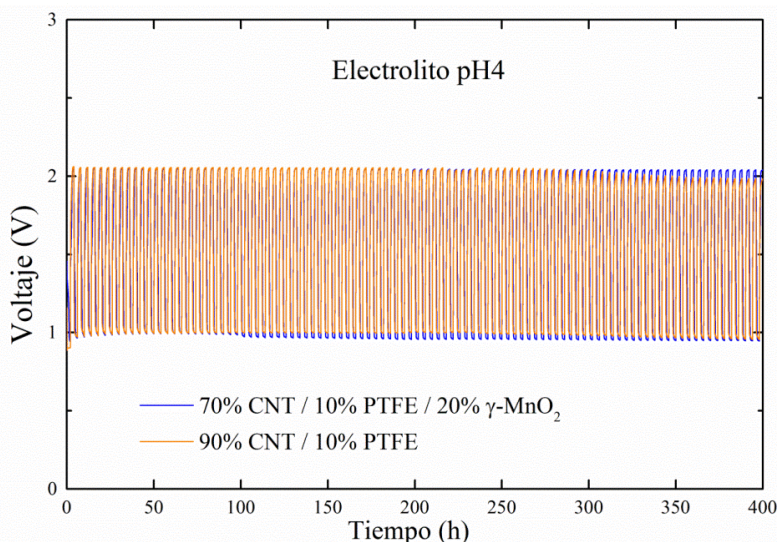


Figura 40. Estudio de reversibilidad de la batería de zinc-aire con el sistema electrolítico pH4 para los EBAs basados en 90% CNT y 70% CNT-20% γ -MnO₂. Densidad de corriente aplicada: 0.5 mA cm⁻²; 2h de descarga y 2h de carga.

3.3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Con el fin de considerar el posible efecto de las propiedades texturales de los EBAs en su actividad catalítica en las medidas realizadas con el electrolito acuoso ligeramente básico (pH8), se llevaron a cabo medidas de la adsorción de N₂ tanto en los óxidos de manganeso (**Figura 41, Tabla 12**) como en las formulaciones óptimas de los EBAs para cada catalizador.

En cuanto a las propiedades texturales de los catalizadores, γ -MnO₂ y α -MnO₂ presentan áreas superficiales BET similares (**Tabla 12**); sin embargo, el α -MnO₂ contiene una mayor contribución de mesoporos, como se muestra en la **Figura 41**. El γ -MnO₂, en cambio, muestra mesoporos estrechos inferiores a 5nm mientras que el tamaño de poro del alótropo α -MnO₂ presenta una mayor contribución de poros en un rango de entre 5 y 30nm. En este contexto, se ha demostrado en la literatura que la presencia de mesoporos estrechos en el material del electrodo contribuye a la ORR [33]–[35]. Por otro lado, la fase Mn₂O₃ puede ser considerada un material no poroso (**Figura 41, Tabla 12**).

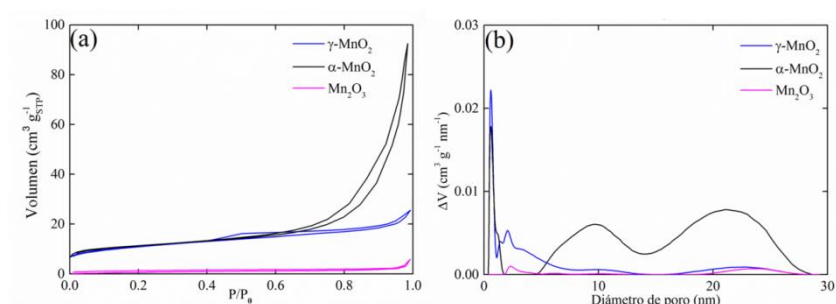


Figura 41. Caracterización fisicoquímica de los diferentes catalizadores. (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C y (b) análisis de distribución de tamaño de poro.

Tabla 12. Parámetros texturales obtenidos a partir de isothermas de adsorción-desorción a -196°C de los diferentes catalizadores.

	Volumen total de micro-mesoporos, V _T (cm ³ g ⁻¹)	Área superficial específica, S _{BET} (m ² g ⁻¹)
γ -MnO ₂	0.04	38
α -MnO ₂	0.14	41
Mn ₂ O ₃	0	0

En cuanto a las propiedades texturales de los EBAs estudiados, los electrodos con mayor contenido de CNT, es decir, 20% γ -MnO₂ y 20% Mn₂O₃, presentan la mayor contribución de microporos y, por tanto, mayor área superficial BET (156m² g⁻¹ para el primer caso y 149m² g⁻¹ para el segundo), debido a la mayor contribución en peso de los nanotubos de carbono en la mezcla. El electrodo constituido por un 50% de α -MnO₂ presenta un volumen de poro y área superficial ligeramente inferior (ver **Tabla 13**). La elevada área superficial del electrodo de aire con un 20% en peso de γ -MnO₂ puede contribuir al mejor funcionamiento de la batería cuando se utiliza el sistema electrolítico acuoso pH8.

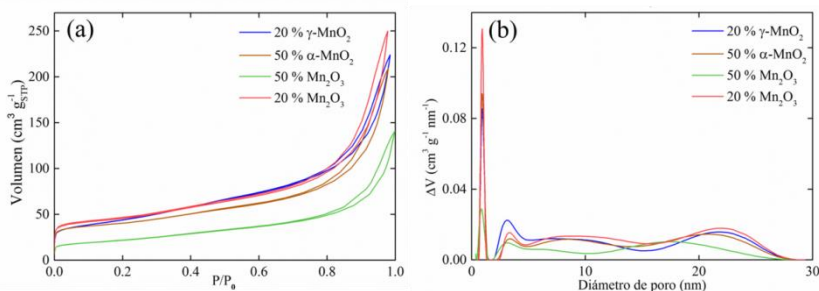


Figura 42. Caracterización fisicoquímica de las formulaciones óptimas del EBA. (a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C y (b) análisis de distribución de tamaño de poro.

Tabla 13. Parámetros texturales obtenidos a partir de isotermas de adsorción-desorción a -196°C de las formulaciones óptimas del EBA.

	Volumen total de micro-mesoporos, V _T (cm ³ g ⁻¹)	Área superficial específica, S _{BET} (m ² g ⁻¹)
20% γ -MnO ₂	0.35	159
50% α -MnO ₂	0.29	112
20% Mn ₂ O ₃	0.35	149
50% Mn ₂ O ₃	0.21	78

Por otro lado, tal y como se ha mencionado previamente, los óxidos de manganeso presentan diferencias estructurales significativas (**Figura 43**) que pueden jugar un papel clave en su actividad catalítica a pH8 [6]. Mientras que la estructura cúbica del Mn₂O₃ con cada oxígeno rodeado por cuatro iones de manganeso da lugar a una morfología tipo cerámica [6], [36], el α -MnO₂

presenta estructuras túnel (2 x 2) y (1 x 1) rodeadas por cadenas octaédricas de doble enlace, y el γ -MnO₂ contiene estructuras túnel (1 x 1) y (1 x 2) formadas por cadenas dobles de MnO₆ octaédricos [37].

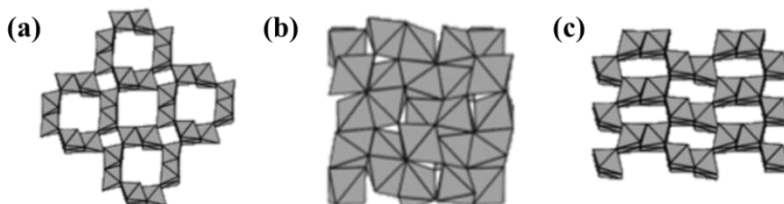


Figura 43. Representación estructural de los distintos catalizadores basados en Mn_xO_y : (a) α -MnO₂, (b) Mn₂O₃ y (c) γ -MnO₂ [38].

La gran relevancia de estas diferencias estructurales en la actividad catalítica de los EBAs basados en Mn_xO_y , ha sido extensamente estudiada para sistemas electrolíticos acuosos alcalinos, donde el alótropo α -MnO₂ es el catalizador con mayor actividad catalítica como consecuencia de la mayor accesibilidad del agua en su estructura de túnel (2 x 2) [6], [26]. Esta estructura es crucial para una zona de reacción más efectiva en el límite de la región de tres fases, el electrolito, el catalizador y el gas [27]. Sin embargo, la influencia de la fase alotrópica no ha sido clarificada para baterías de zinc-aire conteniendo electrolitos acuosos “casi neutros”. En este trabajo, los resultados muestran que el catalizador con la fase γ -MnO₂ es el más apropiado para este sistema electrolítico.

La formación de iones zincato ($Zn(OH)_4^{2-}$) voluminosos en sistemas electrolíticos acuosos alcalinos evita la intercalación de iones zinc en las estructuras de Mn_xO_y , independientemente de la fase alotrópica [39]. Sin embargo, esta tendencia puede no cumplirse en sistemas electrolíticos de menor alcalinidad, debido a la presencia de iones zinc de menor volumen (Zn^{2+} vs. $Zn(OH)_4^{2-}$), que pueden intercalarse en la estructura del catalizador, dando lugar a cambios estructurales y a la formación de especies de menor actividad catalítica. El elevado sobrepotencial obtenido para un 50% α -MnO₂ a pH8 sugiere una posible formación irreversible de la estructura laminar δ -MnO₂, con menor actividad catalítica que su precursor α -MnO₂ [26], [40], [41].

Además, los mesoporos observados en α -MnO₂, en un rango de diámetro de poro de 5-30nm, pueden promover la intercalación de los iones Zn^{2+} , lo que causaría la expansión y contracción de las partículas de óxido durante el ciclado, comprometiendo su estabilidad estructural y, por lo tanto, su

actividad catalítica. Por contra, el mecanismo de intercalación de los iones Zn^{2+} en la estructura del $\gamma\text{-MnO}_2$ ha sido un tema controvertido, ya que a pesar de haber sido descrita la posibilidad de intercalar iones Zn^{2+} en la estructura (2 x 1) [42], generalmente se observa que iones de menor tamaño, como los iones H^+ , se intercalan de manera preferencial en los túneles estrechos del $\gamma\text{-MnO}_2$ y, en general, las fases de MnO_2 tales como α - ó δ - son más apropiadas para la intercalación de Zn^{2+} [43]–[46]. En este contexto, la intercalación selectiva de pequeños iones H^+ en el alótropo $\gamma\text{-MnO}_2$ podría ayudar a preservar su estructura cristalográfica y, por lo tanto, su actividad catalítica.

Por otro lado, para electrolitos acuosos fuertemente alcalinos (sistemas basados en KOH), la generación de iones zincato en el ánodo permite al EBA basado en $\alpha\text{-MnO}_2$ llevar a cabo satisfactoriamente las reacciones ORR y OER, ya que los iones voluminosos no pueden intercalarse en su estructura. En el caso del sistema electrolítico con pH8, la presencia de pequeños iones Zn^{2+} , que sí pueden intercalarse en la estructura túnel (2 x 2), desactiva la actividad catalítica del cátodo basado en 50% $\alpha\text{-MnO}_2$.

Por tanto, la estructura túnel más estrecha del catalizador $\gamma\text{-MnO}_2$, que evita la intercalación de Zn^{2+} , y la elevada área superficial del electrodo con un 20% de $\gamma\text{-MnO}_2$ han podido contribuir a su mejor respuesta electroquímica a pH8 (**Figura 39**).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede concluir que a pH8 el EBA con 20% $\gamma\text{-MnO}_2$ presenta una mayor actividad catalítica debido a las diferencias estructurales en comparación con los catalizadores Mn_2O_3 y $\alpha\text{-MnO}_2$, mientras que el mayor contribuyente de la actividad catalítica a pH4 son los CNT tal y como se ha demostrado en los resultados electroquímicos obtenidos, que son similares independientemente del catalizador Mn_xO_y utilizado.

3.4. Análisis del EBA seleccionado durante el ciclado

3.4.1. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA BATERÍA DE ZINC-AIRE

El electrodo bifuncional de aire seleccionado (20% γ -MnO₂, 70% CNT, 10% PTFE) fue evaluado en una celda de zinc-aire en los dos sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros”, pH4 y pH8. Para ello, se utilizó la celda electroquímica descrita en las secciones anteriores del presente Capítulo, con una lámina de zinc como ánodo y el electrodo seleccionado como cátodo de aire. Se llevaron a cabo medidas galvanostáticas de carga y descarga durante 400 horas en un BaSyTEC Battery System. Estas medidas se han realizado con ciclos de 2 horas de carga y 2 horas de descarga aplicando una densidad de corriente constante de 0.5 mA cm⁻².

La respuesta electroquímica obtenida (**Figura 44**) muestra que la composición del EBA seleccionado tiene una buena estabilidad en los valores de sobrepotencial con el ciclado y para ambos sistemas electrolíticos (pH 4 y 8). Sin embargo, el sobrepotencial a pH8 es menor que a pH4, en concordancia con lo visto en la sección anterior. El sobrepotencial del electrodo bifuncional de aire se mantiene por debajo de 1V durante 156h para pH8, siendo 30mV menor que el obtenido a pH4 después de 400h.

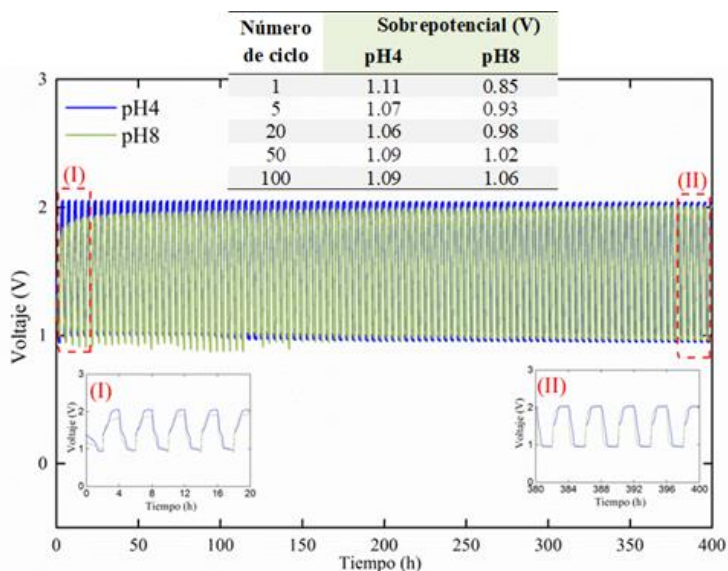


Figura 44. Análisis de reversibilidad de la formulación de EBA óptima en los electrolitos pH4 y pH8 (densidad de corriente: 0.5 mA cm⁻²).

Los resultados obtenidos en este estudio resultan competitivos con otros descritos en baterías secundarias de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros”. En el año 2014 [11], la formulación pH4 utilizada en este trabajo se incorporó a una celda de zinc-aire en la que, bajo una densidad de corriente de 0.5 mA cm^{-2} de descarga y 0.25 mA cm^{-2} de carga, se obtuvo un sobrepotencial de 1.1 V. En el presente trabajo, se ha obtenido un resultado similar, con un sobrepotencial de 1.06 V tras 20 ciclos para la celda con pH4, manteniendo una densidad de corriente de 0.5 mA cm^{-2} tanto para el proceso de carga como para el proceso de descarga.

La obtención de resultados tan comparables puede estar relacionada con el hecho de que el agente conductor es el mayor contribuyente de la actividad catalítica a pH4, tal y como se ha explicado anteriormente. En este contexto, los resultados obtenidos en el estado del arte podrían estar de igual manera influenciados por la actividad catalítica del agente conductor Vulcan que utilizaron. Teniendo en cuenta que CNT y Vulcan presentan propiedades similares en términos de área superficial BET (ver **Tabla 10** y referencia [47]), el sobrepotencial similar obtenido en ambos casos podría estar relacionado con la similar actividad catalítica de dichos agentes conductores.

Más adelante, en el año 2018 [48], se desarrolló un electrodo de aire basado en $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{FeNi}_2\text{S}_4$ nanoestructurado con el fin de encontrar un electrodo eficiente para baterías de zinc-aire en un sistema electrolítico acuoso basado en 4.0M NH_4Cl y 2.0M KCl (pH=7.0). Los ensayos de carga y descarga se llevaron a cabo a una densidad de corriente de 0.5 mA cm^{-2} y un tiempo de 10 min ciclo⁻¹, obteniendo un sobrepotencial de 1.12 V. En el presente trabajo, la batería de zinc-aire compuesta por el sistema electrolítico pH8 da lugar a un menor sobrepotencial después de 20 ciclos (0.98 V) a la misma densidad de corriente y con un mayor tiempo de ensayo (120 min ciclo⁻¹).

En resumen, el EBA seleccionado para las baterías secundarias de zinc-aire en electrolitos acuosos “casi neutros” ha presentado una buena estabilidad durante 100 ciclos de carga y descarga. Para conocer en profundidad la evolución de los componentes de la celda durante el ciclado, en la siguiente sección se describirán los resultados fisicoquímicos correspondientes al electrodo bifuncional de aire y a los electrolitos empleados durante el ciclado.

3.4.2. ESTUDIO FISICOQUÍMICO DE LA BATERÍA DE ZINC-AIRE DURANTE EL CICLADO

Esta sección pretende estudiar la evolución en el comportamiento de los componentes de la batería de zinc-aire durante el ciclado de la misma. Para ello, se han realizado medidas galvanostáticas de carga y descarga a las celdas electroquímicas que contienen los electrolitos pH4 y pH8 y el EBA seleccionado, analizándose las propiedades fisicoquímicas del EBA y de los electrolitos a distintos número de ciclos.

El grado de disolución del MnO_2 durante el ciclado se ha analizado mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry). Tal y como se puede observar en la **Tabla 14**, se han encontrado diferencias significativas entre las dos formulaciones electrolíticas. La disolución de manganeso es mayor a pH4, donde se han encontrado 365 ppm de manganeso en el electrolito tras el primer ciclo. La disolución de Mn va en aumento hasta 1246 ppm encontrados después de 100 ciclos.

Estos resultados son consistentes con la inestabilidad de compuestos basados en Mn_xO_y en medio ácido descrita previamente [49]. A bajos valores de pH, la reacción de desproporción del manganeso ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$) es la reacción determinante durante la OER; la especie Mn^{4+} fomenta la reacción de oxidación mientras que la formación de Mn^{2+} resulta en la disolución del material activo debido a su solubilidad en medio acuoso ligeramente ácido [49]–[51]. Por tanto, la desproporción del manganeso podría ser la reacción determinante en el sistema electrolítico pH4 estudiado [49]. Sin embargo, el perfil de carga y descarga de la batería con pH4 se mantiene muy similar durante el ciclado independientemente de la disolución del catalizador, lo que podría estar asociado con la actividad catalítica del CNT, tal y como se ha descrito en la **Figura 39(a)**.

En el electrolito pH8, los resultados de ICP muestran que, por el contrario, el Mn no se disuelve de forma tan significativa en el electrolito durante el ciclado (**Tabla 14**). Después de 100 ciclos de carga/descarga se apreció una reducida cantidad de Mn (6.26ppm) en el sistema electrolítico acuoso. La ausencia de manganeso en el electrolito pH8 podría estar relacionada con la ausencia de la reacción de desproporción del manganeso a este pH. En su lugar, está ampliamente descrito que, a pHs fuertemente alcalinos, los compuestos basados en Mn_xO_y presentan mayor estabilidad [49]–[52], pues la pérdida de catalizador a través de la disolución de Mn^{2+} no es favorable. En

lugar de la reacción de desproporción, tiene lugar la reacción PCET (proton coupled electron transfer) [49] para los iones Mn^{3+} en un medio fuertemente alcalino ($Mn^{3+}-OH \rightarrow Mn^{4+}=O + e^- + H^+$), evitando así la disolución del manganeso.

Para electrolitos en un rango de pH de 5.5 a 8.5, las dos reacciones descritas compiten entre sí y, por tanto, el pH regula la contribución de cada mecanismo [49]. Por tanto, de acuerdo a los resultados de ICP, la reacción PCET parece ser la determinante para la conversión de Mn^{3+} a Mn^{4+} en el caso del sistema electrolítico pH8 estudiado.

Tabla 14. Valores de sobrepotencial y resultados de ICP de los electrolitos estudiados a diferentes números de ciclo.

Número de ciclo	Mn en el electrolito (ppm)	
	pH4	pH8
0	0	0
1	365	0
20	430	0
100	1246	6.26

Con el fin de esclarecer el comportamiento de la disolución de manganeso proveniente del catalizador durante el ciclado de la batería, se realizaron medidas de simulación con la colaboración del centro aeroespacial alemán DLR. La **Figura 45** representa el comportamiento de equilibrio electroquímico del Mn para los sistemas electrolíticos estudiados, considerando la concentración total de cloruro de cada formulación (**Figura 45(a)**: $[Cl^-]_{pH4}=3.36M$; **Figura 45(c)**: $[Cl^-]_{pH8}=2.6M$). Los diagramas de Pourbaix simulan el comienzo del ciclado de la batería, con una concentración total de manganeso en el electrolito de 1ppm. A pH8, el MnO_2 es termodinámicamente estable en la región de potencial de equilibrio de ORR/OER. En cambio, a pH4 el límite de estabilidad del MnO_2 está muy próximo al potencial de equilibrio de ORR/OER, habiendo mayor riesgo de disolución de Mn^{2+} a potenciales de electrodo ligeramente menores al potencial de equilibrio del oxígeno, lo que puede estar ocurriendo en el sistema real. Aumentando la concentración de Mn^{2+} en el electrolito pH4 (**Figura 45(b)**), la estabilidad del MnO_2 se mejora. De hecho, la adición de una sal basada en Mn a un electrolito ligeramente ácido se utiliza como estrategia para evitar la disolución de Mn^{2+} en tecnologías de baterías de zinc similares como zinc-ion [45], [53].

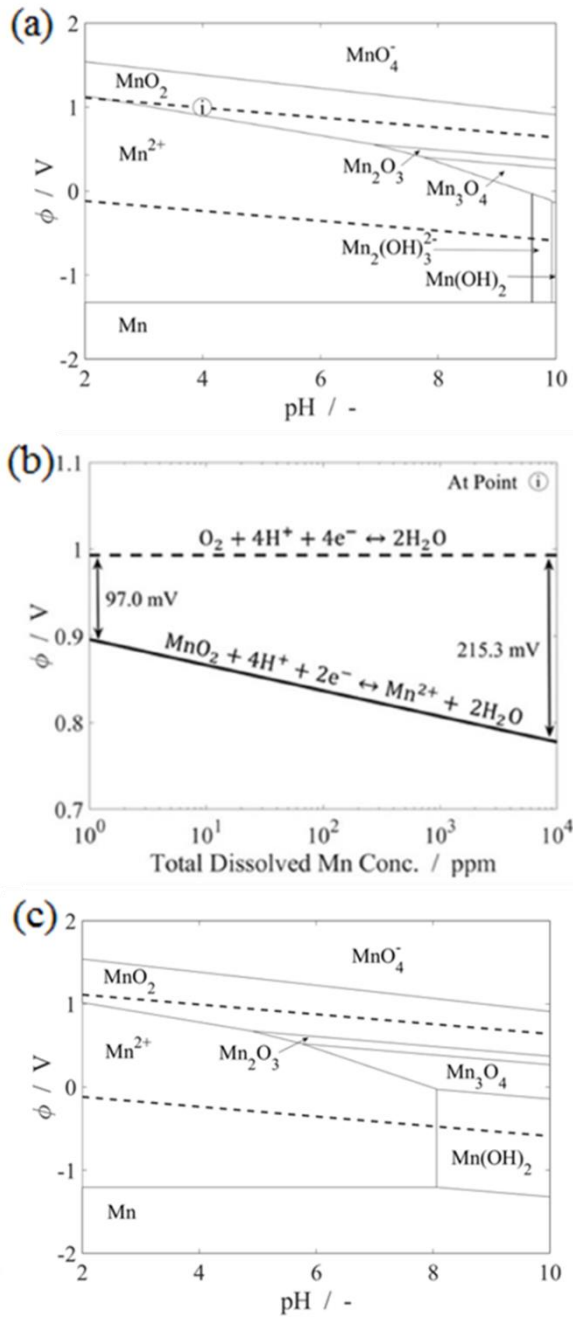


Figura 45. Equilibrio electroquímico del Mn en los sistemas electrolíticos (a) pH4 y (c) pH8. (b) Efecto de aumentar la concentración total de Mn en el electrolito en los potenciales de equilibrio a pH4.

El análisis fisicoquímico del electrodo bifuncional de aire durante el ciclado en los sistemas electrolíticos pH4 y pH8 se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, FEI Quanta 200). y difracción de rayos X (DRX, Bruker D8 Discover, rango 2θ : 10 – 80°).

Los análisis por DRX (**Figura 46**) del electrodo bifuncional de aire muestran dos picos característicos, relacionados con el PTFE (JCPDS 47-2217) [54] y los CNT (JCPDS 01-0646) [55]. El pico observado a 26° está relacionado con las regiones desordenadas de los materiales basados en carbón, en este caso, de los CNT [56]. La anchura del pico aumenta de forma más notoria del ciclo 1 al ciclo 100 en pH4 que en pH8. Esta diferencia puede estar relacionada con el aumento en el desorden de la estructura de los CNT debido a su oxidación progresiva durante el ciclado al actuar como catalizador con el electrolito pH4, ya que la introducción de los grupos funcionales disminuye el grado de cristalinidad de los nanotubos de carbono.

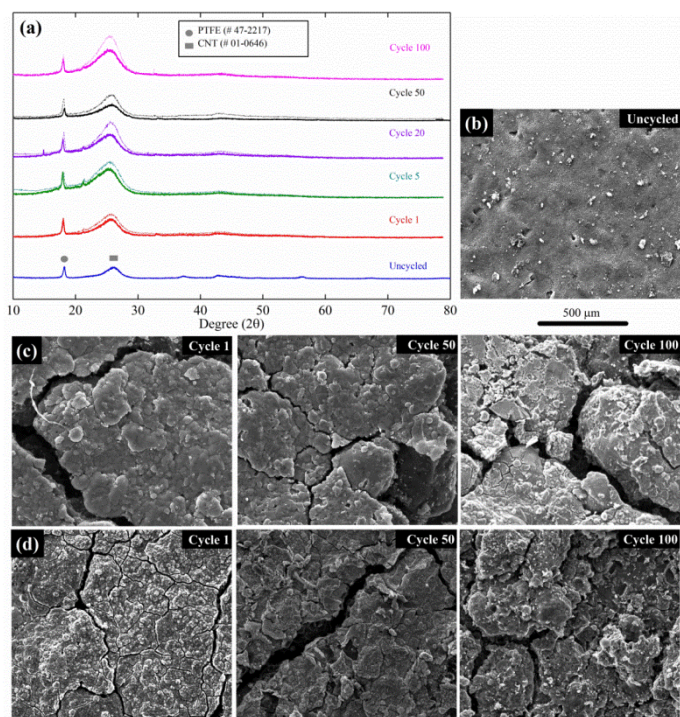


Figura 46. Caracterización fisicoquímica del EBA durante el ciclado: (a) resultados obtenidos por DRX a pH4 (línea punteada) y a pH8 (línea sólida), imágenes SEM de (b) electrodo antes del ciclado y (c) electrodos durante el ciclado a pH4 y (d) a pH8.

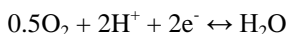
La formación de especies no deseadas en el cátodo de aire durante el ciclado, como $ZnMn_2O_4$, ya se ha descrito previamente usando electrolitos acuosos basados en sales cloradas [57]. Estas especies deberían ser evitadas debido a su inactividad electroquímica e irreversibilidad. En este estudio, en cambio, los resultados de DRX permiten concluir que no se ha observado la formación de $ZnMn_2O_4$ en los sistemas electrolíticos estudiados (**Figura 46**).

Las imágenes SEM del EBA antes y después del ciclado se muestran en la **Figura 46**. Se observan algunas roturas macroscópicas en los electrodos ciclados, que podrían deberse al procedimiento de secado del cátodo y protocolo de limpieza antes del análisis SEM (los electrodos fueron lavados con agua desionizada para eliminar la presencia de sales del electrolito). En resumen, la micromorfología de los electrodos no se ha visto alterada tras 100 ciclos de carga y descarga, lo que subraya la estabilidad y buen funcionamiento durante el ciclado del electrodo desarrollado.

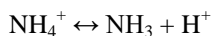
3.5. Capacidad tampón de los sistemas electrolíticos

Los resultados obtenidos en la sección anterior muestran una buena estabilidad del electrodo de aire en las baterías de zinc-aire analizadas. El análisis llevado a cabo se ha basado en ensayos acelerados de 4 h ciclo⁻¹ con el fin de conocer el sobrepotencial de las baterías de zinc-aire a distintas densidades de corriente. Sin embargo, cabe destacar que, para la aplicación práctica de dichas baterías, la estabilidad del electrodo debe mantenerse durante un mayor tiempo de carga y descarga, para poder extraer una mayor capacidad específica al ánodo de zinc y obtener así mayores valores de energía específica.

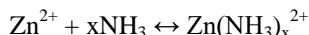
En este contexto, uno de los factores importantes que puede alterar la estabilidad del electrodo es la capacidad tampón del sistema electrolítico. En el caso de que, durante los procesos de carga y descarga de la batería, el sistema electrolítico sufra cambios de pH como consecuencia de las reacciones asociadas al oxígeno que ocurren durante el funcionamiento de la batería, reacciones que utilizan grupos H⁺ presentes en el electrolito, la vida de la batería puede verse limitada por la degradación del catalizador y la corrosión del material. A diferencia del mecanismo en un medio fuertemente alcalino como es el electrolito acuoso alcalino tradicional basado en KOH, en los electrolitos acuosos “casi neutros” la reacción de reducción de oxígeno conlleva un consumo de H⁺ en el electrodo de aire:



Por ello, la presencia del par NH₄Cl/NH₄OH se vuelve indispensable y juega un papel clave como disolución tampón, ya que la formación de H⁺ a través de la desprotonación del catión amonio regula la concentración de protones en el medio e impide la variación del pH del sistema electrolítico durante el proceso de carga y descarga de la batería:



Por otro lado, el NH₃ formado en dicha reacción puede formar parte de la reacción de formación de especies en disolución con el Zn²⁺:



Teniendo en cuenta que la formulación y el pH de la disolución electrolítica juegan un papel clave en el equilibrio de estas reacciones, la estabilidad del electrodo bifuncional de aire está igualmente supeditada a estos factores. Es

por ello que, en el presente trabajo, se ha llevado a cabo un estudio para evaluar los posibles cambios en el valor de pH de los sistemas electrolíticos pH4 y pH8 durante el funcionamiento de la batería.

Para este estudio, se ha diseñado una celda electroquímica (**Figura 47**), con el electrodo bifuncional de aire basado en 20% γ -MnO₂ como cátodo y una lámina de zinc como ánodo, a la que se le han incorporado dos micro-electrodos de pH, uno cercano al ánodo de zinc y otro cercano al EBA (**Figura 47**). Con este montaje, se ha podido llevar a cabo un registro del pH del sistema electrolítico durante los procesos de descarga y carga de la batería de zinc-aire hasta una capacidad de 58 mAh cm⁻².

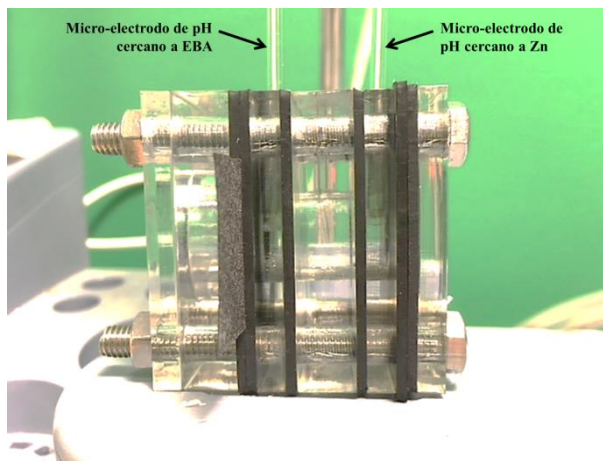


Figura 47. Imagen de la celda electroquímica utilizada para las medidas de pH.

A través del modelo desarrollado por el centro aeroespacial alemán DLR, se predijo teóricamente que el electrolito en la parte catódica se puede volver fuertemente ácido durante la carga debido a la baja difusión de NH₃ [12]. Para validar esta predicción, se registró el valor de pH del electrolito durante un ciclo de descarga y carga de la batería de zinc-aire con los electrolitos acuosos “casi neutros”. El electrolito pH4 es la formulación con mayor probabilidad de volverse inestable porque hay una muy pequeña cantidad inicial de NH₃ en la disolución y la composición está lejos del punto de trabajo estable de la celda, tal y como se mencionó en el Capítulo II. Por tanto, una celda de zinc aire con pH4 ofrece la mejor oportunidad para observar este comportamiento.

La **Figura 48** muestra los perfiles medidos de voltaje y pH en una celda de zinc-aire con el sistema electrolítico pH4. Estas curvas contienen dos

aspectos de interés. Por un lado, a pesar de que el electrolito tiene un valor inicial de pH de 4, hay un incremento rápido del mismo al comienzo de la descarga de la batería que llega a un estado estable cercano a pH=6. El aumento de pH comienza en el electrodo de aire seguido de un incremento en el electrodo de zinc. Por otro lado, al comienzo de la carga de la batería el pH se mantiene estable, hasta que cae a valores fuertemente ácidos en torno a pH=2. Esta caída comienza en el electrodo de aire y continúa en el electrodo de Zn, lo que confirma que la variación de pH está principalmente supeditada a las reacciones que ocurren en el electrodo de aire, tal y como se ha discutido anteriormente.

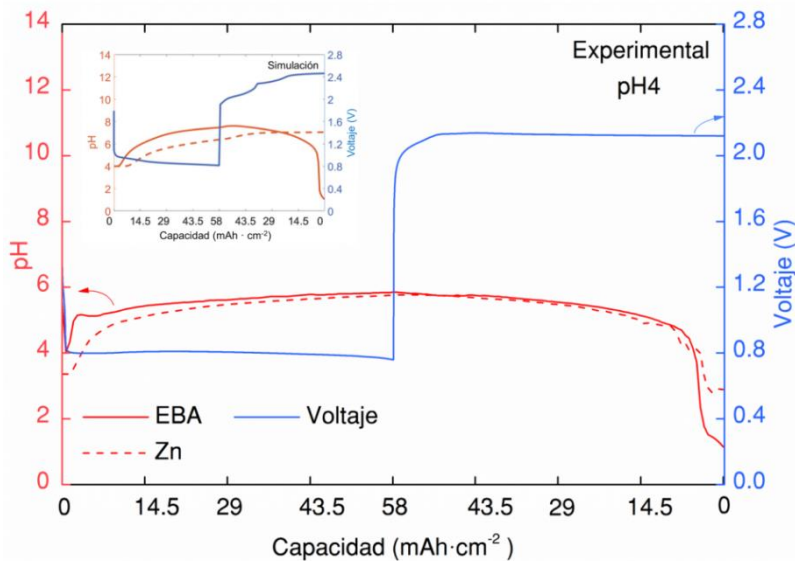


Figura 48. Perfil de descarga y carga (2 mA cm^{-2} , 58 h ciclo^{-1}) de una batería de zinc-aire con electrolito pH4 y variación del pH durante el ensayo electroquímico. La figura interna muestra la simulación llevada a cabo.

El modelo (**Figura 48**, gráfica interna) predice el comportamiento observado experimentalmente ya que se observa que el pH aumenta rápidamente en el electrodo de aire desde el inicio de la descarga hasta que la celda llega a una región estable a valores de pH cercanos a 6. En el electrodo de zinc, el cambio de pH se retrasa debido al bajo transporte de masa a través del electrolito y el exceso en la concentración de Zn^{2+} . Mientras la descarga continúa, el pH se estabiliza para ambos electrodos. Cuando la celda se carga, la deposición de zinc durante el proceso de carga conlleva la liberación de NH_3 a partir de los complejos $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ presentes en disolución, lo que

resulta en un aumento de pH en la región cercana al zinc en el experimento simulado. Por otro lado, la reacción de evolución de oxígeno que ocurre durante la carga supone la liberación de H^+ que acidifican el medio. Cerca del final de la carga, el NH_3 presente en el electrolito pH4 no es suficiente para tamponar la liberación de protones, y el pH cae a valores ácidos. El comportamiento observado y predicho del EBA concuerdan bien, pero existe cierta discrepancia en el comportamiento del pH en el electrodo de zinc. La simulación predice que el pH del electrodo de zinc aumenta ligeramente durante la carga, pero el resultado experimental muestra que sigue la tendencia del EBA hacia valores más ácidos (aunque el pH se mantiene mayor en el electrodo de zinc). La simulación ha podido infravalorar el flujo de NH_3 , lo que homogeniza el pH a lo largo de la celda.

En la **Figura 49** se muestran las curvas de pH del sistema electrolítico pH8, que se mantiene estable durante todo el perfil de carga y descarga de la batería a diferencia de lo ocurrido con el sistema electrolítico de pH4. No sólo no hay un incremento del pH al inicio de la descarga sino que, además, debido a la mayor concentración de NH_3 en el sistema, no se observa la caída a valores ácidos al final de la carga.

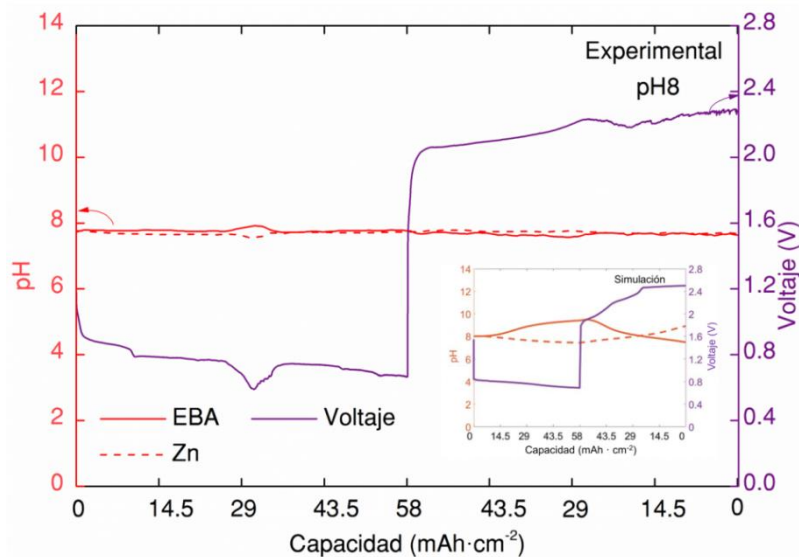


Figura 49. Perfil de descarga y carga (2 mA cm^{-2} , 58 h ciclo^{-1}) de una batería de zinc-aire con electrolito pH4 y variación del pH durante el ensayo electroquímico. La figura interna muestra la simulación llevada a cabo.

En general, el comportamiento de la evolución del pH previamente simulado ha sido validado a nivel experimental para los electrolitos pH4 y pH8. Sin embargo, cabe destacar que el modelo tiende a sobreestimar los cambios de pH que se miden experimentalmente, lo que puede estar relacionado con el hecho de que, en el experimento, la medida está tomada en un punto del espacio tridimensional, mientras que la simulación está simplificada a una dimensión. Debido a que el pH está medido cerca de los electrodos, existe un retraso entre el comienzo de las variaciones de pH en los electrodos y el momento en el que se observan en la medida.

Aun así, las predicciones más relevantes del modelo, incluyendo el aumento de pH en el electrolito pH4 hacia un punto de trabajo estable durante la descarga y la caída rápida a valores ácidos durante la carga, se han observado experimentalmente. Las fluctuaciones de pH que ocurren durante el ciclado de la celda pueden tener importantes consecuencias para la vida y funcionamiento de la batería, ya que una caída en el pH del electrolito puede conllevar la degradación del electrodo bifuncional de aire o, incluso, la disolución del Mn utilizado como catalizador, tal y como se ha visto en el presente Capítulo. Por el contrario, un aumento significativo en el pH del electrolito puede conllevar a una evaporación más acelerada del electrolito, la corrosión del carbón o incluso la formación de carbonatos insolubles que se forman en medio alcalino.

Se puede concluir, por tanto, que la presencia de una concentración suficiente de NH_4OH en la disolución electrolítica favorece la estabilidad del pH del electrolito, debido a la capacidad de tamponar las posibles fluctuaciones de la concentración de protones durante el ciclado de la batería (**Figura 50**).

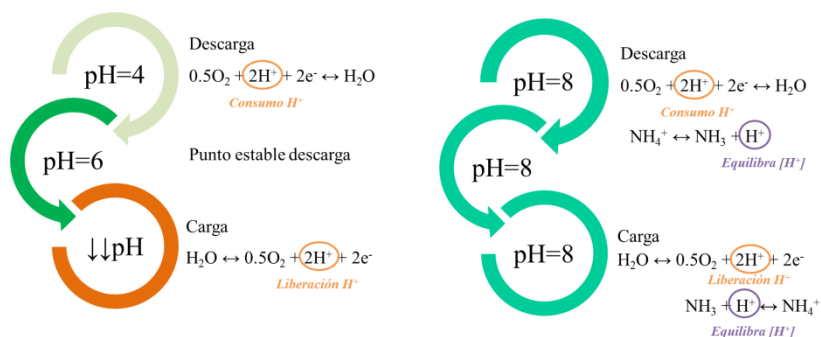


Figura 50. Representación esquemática de las variaciones de pH durante un ciclo de carga y descarga en las formulaciones electrolíticas pH4 y pH8.

En este contexto, siguiendo con las condiciones experimentales llevadas a cabo para los electrolitos pH4 y pH8, se ha medido también la capacidad de estabilizar el pH que presentan los electrolitos pH6 y pH7 del estado del arte. De la misma manera que para el pH8, en la **Figura 51** puede observarse que los electrolitos pH6 y pH7 están formulados también en un punto estable, con una concentración de sales suficiente para evitar variaciones relevantes de pH. En la simulación se puede volver a observar la sobreestimación de los cambios de pH, posiblemente debido al carácter unidimensional del modelo empleado, tal y como se ha mencionado previamente.

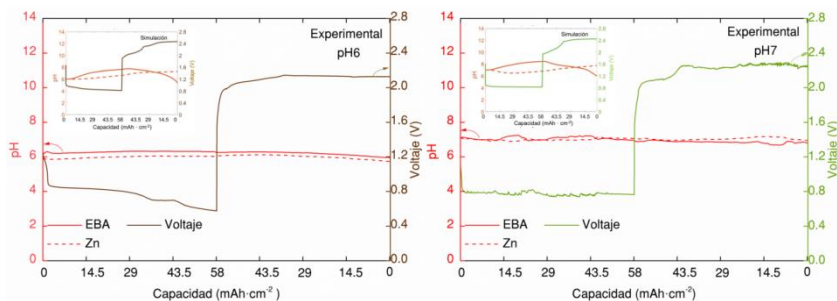


Figura 51. Perfil de descarga y carga (2 mA cm^{-2} , 58 h ciclo^{-1}) de una batería de zinc-aire con electrolito pH6 (izquierda) y pH7 (derecha) y la variación del pH durante el ensayo electroquímico. La figura interna muestra la simulación llevada a cabo.

En resumen, mediante el estudio llevado a cabo en la presente Tesis se puede concluir que, a pesar de que, en un comienzo, tanto el electrolito pH4 como pH8 presentan estabilidad en el EBA seleccionado, el paso de ensayos acelerados, donde se extrae una capacidad mínima al zinc (1 mAh cm^{-2} , 5.7 mAh g^{-1}), a ensayos más prácticos con mayores profundidades de descarga (58 mAh cm^{-2} , 330 mAh g^{-1}), supone la fluctuación del pH en el sistema electrolítico pH4 pudiendo causar la degradación del EBA, mientras que la formulación pH8 consigue mantener la estabilidad del pH debido a la presencia de NH_4OH , que actúa como disolución tampón en el electrolito y favorece la estabilidad del electrodo bifuncional de aire durante los procesos de carga/descarga de la batería en condiciones experimentales reales.

3.6. Conclusiones

En el presente Capítulo se ha llevado a cabo, por primera vez, un estudio detallado relativo al desarrollo de un electrodo bifuncional de aire para sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros”. Mediante los análisis aquí llevados a cabo, se pueden concluir los siguientes puntos:

- A la hora de seleccionar un agente conductor óptimo, debido a su mayor conductividad eléctrica, área superficial y capacidad de catalizar las reacciones OER/ORR, los nanotubos de carbono (CNT) presentan un menor sobrepotencial en la batería de zinc-aire, tanto en pH4 como en pH8, en comparación con otros agentes conductores como el carbón amorfo C45 o el grafito KS6L.
- En lo relativo a la selección de la formulación del EBA, tras analizar tres catalizadores diferentes basados en óxidos de manganeso y tres formulaciones de electrodo diferentes, se ha podido comprobar un menor sobrepotencial para una concentración al 20% de $\gamma\text{-MnO}_2$ en el caso de pH8. En cambio, en el caso de pH4, los EBAs con un 0% y 20% de $\gamma\text{-MnO}_2$ demuestran un comportamiento muy similar, debido a la mayor contribución de los CNT en la actividad catalítica de las reacciones asociadas al oxígeno. Es por ello que el pH8 presenta menor sobrepotencial.
- En lo que se refiere a los sistemas electrolíticos empleados, pH4 y pH8, ambos sistemas electrolíticos presentan estabilidad durante 400 horas (100 ciclos) para 0.5 mA cm^{-2} con el EBA seleccionado. Sin embargo, el mayor sobrepotencial a pH4 debido a la mayor actividad catalítica de los CNT con respecto a los óxidos de manganeso estudiados, además de la disolución del manganeso en este rango de pHs, limita la optimización de un EBA basado en Mn_xO_y . Sin embargo, la estabilidad de los óxidos de manganeso en el electrolito pH8 y su mayor actividad catalítica dan lugar a un menor sobrepotencial.
- Para un sistema real, con mayores profundidades de descarga, la estabilidad del electrolito pH8 es mucho mayor que el pH4, ya que el pH de este último varía en función del estado de carga y descarga en el que se encuentre, lo que puede conllevar la degradación del EBA en un sistema real a pH4.

Referencias

- [1] Y-J. Wang, R. Yuan, A. Ignaszak, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Advanced Bifunctional Electrochemical Catalysts for Metal-Air Batteries*. CRC Press, 2018.
- [2] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, “Carbons as supports for industrial precious metal catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 173, no. 2, pp. 259–271, 1998.
- [3] C. Sealy, “The problem with platinum,” *Mater. Today*, vol. 11, no. 12, pp. 65–68, 2008.
- [4] H. Cheng, K. Scott, “Carbon-supported manganese oxide nanocatalysts for rechargeable lithium-air batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 5, pp. 1370–1374, 2010.
- [5] S. Sun, H. Miao, Y. Xue, Q. Wang, S. Li, Z. Liu, “Oxygen reduction reaction catalysts of manganese oxide decorated by silver nanoparticles for aluminum-air batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 214, pp. 49–55, 2016.
- [6] A. R. Mainar, L. C. Colmenares, O. Leonet, F. Alcaide, J. J. Iruin, S. Weinberger, V. Hacker, E. Iruin, I. Urdampilleta, J. A. Blazquez, “Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance,” *Electrochim. Acta*, vol. 217, pp. 80-91, 2016.
- [7] P. C. Li, C. C. Hu, T. H. You, P. Y. Chen, “Development and characterization of bi-functional air electrodes for rechargeable zinc-air batteries: Effects of carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 111, pp. 813–821, 2017.
- [8] C. C. Chin, H. K. Yang, J. S. Chen, “Investigation of MnO₂ and ordered mesoporous carbon composites as electrocatalysts for Li-O₂ battery applications,” *Nanomaterials*, vol. 6, no. 1, pp. 8–15, 2016.
- [9] P. C. Li, C. C. Hu, H. Noda, H. Habazaki, “Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries: Effects of the crystalline structure of manganese oxides,” *J. Power Sources*, vol. 298, pp. 102–113, 2015.
- [10] R. B. Valim, M. C. Santos, M. R. V. Lanza, S. A. S. MacHado, F. H. B. Lima, M. L. Calegaro, “Oxygen reduction reaction catalyzed by ϵ -MnO₂: Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism,” *Electrochim. Acta*, vol. 85, pp. 423–431, 2012.

- [11] F. W. T. Goh, Z. Liu, T.S.A. Hor, J. Zhang, X. Ge, Y. Zong, A. Yu, W. Khoo, "A near-neutral chloride electrolyte for electrically rechargeable zinc-air batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. A2080–A2086, 2014.
- [12] S. Clark, A. Latz, B. Horstmann, "Rational development of neutral aqueous electrolytes for zinc–air batteries," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 23, pp. 4735–4747, 2017.
- [13] Y.-J. Wang, B. Fang, D. Zhang, A. Li, D. P. Wilkinson, A. Ignaszak, L. Zhang, J. Zhang, "A review of carbon-composited materials as air-electrode bifunctional electrocatalysts for metal–air batteries", vol. 1, no. 1. Springer Singapore, 2018.
- [14] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, "Effect of porosity on the thick electrodes for high energy density lithium ion batteries for stationary applications," *Batteries*, vol. 2, no. 4, p. 35, Nov. 2016.
- [15] N. Bogolowski, O. Ngaleu, M. Sakthivel, J. F. Drillet, "Long-life bifunctional BaSrCoFeO₃/C gas diffusion electrode," *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 511–518, 2017.
- [16] O. Ngaleu, N. Bogolowski, J. F. Drillet, "Corrosion test of different carbons in 7M KOH for electrically rechargeable metal/air batteries," *Póster*, 2015.
- [17] P. Bonnick J. R. Dahn, "A simple coin cell design for testing rechargeable zinc-air or alkaline battery systems," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 7, pp. A981-A989, 2012.
- [18] A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, A. Al-Warthan, "Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation," *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, 2012.
- [19] R. Mosdale, M. Wakizoe, "Fabrication of electrodes for proton Exchange membrane fuel cells using a spraying method and their performance evaluation," en *Electrode materials and processes for energy conversion and storage*, 1994, pp. 179–190.
- [20] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, G. de With, "Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder," *Powder Technol.*, vol. 221, pp. 351–358, 2012.
- [21] E. Cristiano, Y. J. Hu, M. Siegfried, D. Kaplan, H. Nitsche, "A comparison of point of zero charge measurement methodology," *Clays Clay Miner.*, vol. 59, no. 2, pp. 107–115, 2011.

- [22] M. A. Atieh, O. Y. Bakather, B. Al-Tawbini, A. A. Bukhari, F. A. Abuilaiwi, M. B. Fettouhi, "Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water," *Bioinorg. Chem. Appl.*, p. 603978, 2010.
- [23] A. K. Deb, C. C. Chusuei, "Aqueous solution surface chemistry of carbon nanotubes," *Phys. Chem. Prop. Carbon Nanotub.*, pp. 275-293, 2013.
- [24] K. A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han, Y. Shao-Horn, "Recent insights into manganese oxides in catalyzing oxygen reduction kinetics," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 10, pp. 6021–6031, 2015.
- [25] F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, "MnO₂-based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 898–905, 2010.
- [26] Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S. Y. Chen, S. L. Suib, "Structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: Highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 32, pp. 11452–11464, 2014.
- [27] L. Jörissen, "Bifunctional oxygen/air electrodes," *J. Power Sources*, vol. 155, no. 1, pp. 23–32, 2006.
- [28] S. Amendola L. Johnson, M. Binder, M. Kunz, P. J. Black, S. Sharp-Goldman, T. Chciuk, R. Johnson, "Electrically rechargeable, metal-air battery systems and methods," US2012021303, 2012.
- [29] A. Sumboja, X. Ge, G. Zheng, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, "Durable rechargeable zinc-air batteries with neutral electrolyte and manganese oxide catalyst," *J. Power Sources*, vol. 332, pp. 330–336, 2016.
- [30] J. Shin, J. K. Seo, R. Yaylian, A. Huang, Y. S. Meng, "A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems," *Int. Mater. Rev.*, pp. 1–32, 2019.
- [31] J. E. Kogel, N. C. Trivedi, J. M. Barker, S. T. Krukowski, "Commodities," en *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses*, 7th ed., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 1959, pp. 631–637.
- [32] A. R. Mainar, "Comprehensive study of secondary zinc-air batteries: from material development to full cell validation," Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 2017.

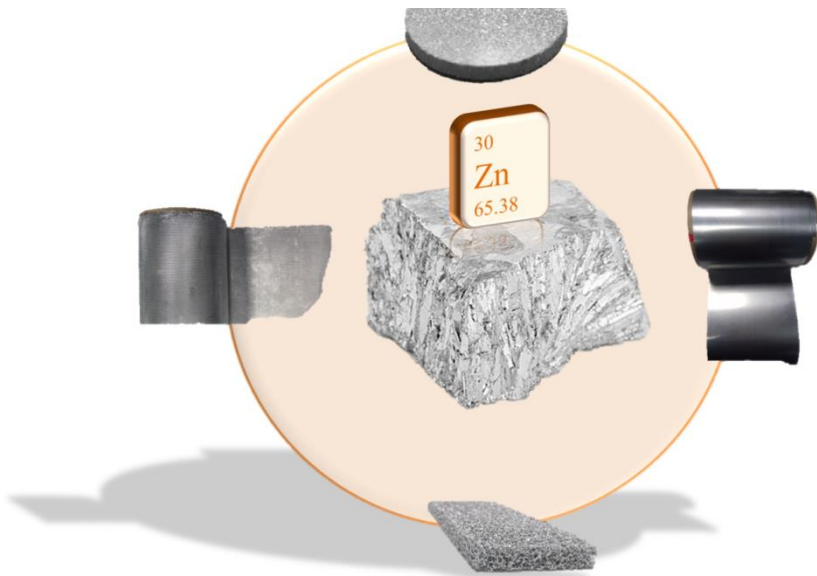
- [33] M. Enterría, C. Botas, J. L. Gómez-Urbano, B. Acebedo, J. M. López del Amo, D. Carriazo, T. Rojo, N. Ortiz-Vitoriano, "Pathways towards high performance Na-O₂ batteries: tailoring graphene aerogel cathode porosity & nanostructure," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 42, pp. 20778–20787, 2018.
- [34] G. A. Ferrero, A. B. Fuertes, M. Sevilla, M. M. Titirici, "Efficient metal-free N-doped mesoporous carbon catalysts for ORR by a template-free approach," *Carbon N. Y.*, vol. 106, pp. 179–187, 2016.
- [35] J. Xiao, D. Wang, W. Xu, D. Wang, R. E. Williford, J. Liu, J. G. Zhang, "Optimization of air electrode for Li/air batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, pp. 487–492, 2010.
- [36] B. Jiang, C. Xu, C. Wu, L. Dong, J. Li, F. Kang, "Manganese sesquioxide as cathode material for multivalent zinc ion battery with high capacity and long cycle life," *Electrochim. Acta*, vol. 229, pp. 422–428, 2017.
- [37] A. O. Maturana Sepúlveda, "Estudio preliminar de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso para su utilización en catálisis," Tesis Doctoral, Universidad de Chile, 2012.
- [38] D. M. Robinson, M. Mui, G. Gardner, Z. Zhang, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, J. Li, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, "Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 9, pp. 3494–3501, 2013.
- [39] A. R. Mainar, M. Bengoechea, I. Boyano, I. de Meaza, A. Kvasha, A. Guerfi, J. A. Blázquez, "Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc–air batteries: an overview," *Int. J. Energy Res.*, vol. 40, pp. 1032–1049, 2016.
- [40] B. Lee, H. R. Lee, H. Kim, K. Y. Chung, B. W. Cho, S. H. Oh, "Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into α -MnO₂ for rechargeable zinc batteries," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 45, pp. 9265–9268, 2015.
- [41] B. Lee, C. S. Yoon, H. R. Lee, K. Y. Chung, B. W. Cho, S. H. Oh, "Electrochemically-induced reversible transition from the tunneled to layered polymorphs of manganese dioxide," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–8, 2014.
- [42] M. H. Alfaruqi, V. Mathew, J. Gim, S. Kim, J. Song, J. P. Baboo, S. H. Choi, J. Kim, "Electrochemically induced structural transformation in a γ -MnO₂ cathode of a high capacity zinc-ion battery system," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 3609–3620, 2015.

- [43] C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, “Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 4, pp. 933–935, 2012.
- [44] J. Ming, J. Guo, C. Xia, W. Wang, H. N. Alshareef, “Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 135, pp. 58–84, 2019.
- [45] M. Chamoun, W. R. Brant, C. W. Tai, G. Karlsson, D. Noréus, “Rechargeability of aqueous sulfate Zn/MnO₂ batteries enhanced by accessible Mn²⁺ ions,” *Energy Storage Mater.*, vol. 15, no. June, pp. 351–360, 2018.
- [46] M. H. Alfaruqi, S. Islam, D. Y. Putro, V. Mathew, S. Kim, J. Jo, S. Kim, Y. K. Sun, K. Kim, J. Kim, “Structural transformation and electrochemical study of layered MnO₂ in rechargeable aqueous zinc-ion battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 276, pp. 1–11, 2018.
- [47] M. Carmo, A. R. dos Santos, J. G. R. Poco, M. Linardi, “Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications,” *J. Power Sources*, vol. 173, no. 2 SPEC. ISS., pp. 860–866, 2007.
- [48] L. An, Z. Zhang, J. Feng, F. Lv, Y. Li, R. Wang, M. Lu, R. B. Gupta, P. Xi, S. Zhang, “Heterostructure-promoted oxygen electrocatalysis enables rechargeable zinc-air battery with neutral aqueous electrolyte,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 50, pp. 17624–17631, 2018.
- [49] M. Huynh, D. K. Bediako, D. G. Nocera, “A functionally stable manganese oxide oxygen evolution catalyst in acid,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 16, pp. 6002–6010, 2014.
- [50] T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, “Inhibition of charge disproportionation of MnO₂ electrocatalysts for efficient water oxidation under neutral conditions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 44, pp. 18153–18156, 2012.
- [51] R. Pokhrel, M. K. Goetz, S. E. Shaner, X. Wu, S. S. Stahl, “The ‘Best Catalyst’ for water oxidation depends on the oxidation method employed: A case study of manganese oxides,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 26, pp. 8384–8387, 2015.
- [52] “Latimer and Frost Diagrams,” *Inorganic Chemistry (Wikibook)*. [Online]: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%0A%3A_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%0A%3A_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)). [Accessed: 09-Jan-2019].

- [53] N. Zhang, J. Liu, L. Wang, X. Long, X. Liu, F. Li, J. Chen, "Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [54] S. Sangeetha, G. P. Kalaignan, J. T. Anthuvan, Pulse electrodeposition of self-lubricating Ni-W/PTFE nanocomposite coatings on mild steel surface, vol. 359, pp. 412-419. Elsevier B.V., 2015.
- [55] M. L. Chen, W. C. Oh, "Synthesis and highly visible-induced photocatalytic activity of CNT-CdSe composite for methylene blue solution," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, pp. 1–8, 2011.
- [56] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, "X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 344, no. 1–2, pp. 13–17, 2001.
- [57] B. J. Hertzberg, A. Hunag, A. Hsieh, M. Chamoun, G. Davies, J. K. Seo, Z. Zhong, M. Croft, C. Erdonmez, Y. S. Meng, D. Steingart, "Effect of multiple cation electrolyte mixtures on rechargeable Zn-MnO₂ alkaline battery," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 4536–4545, 2016.

Capítulo IV.

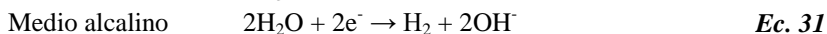
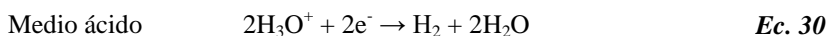
Electrodo de zinc y celda completa



4.1. Introducción

Como ya hemos explicado en distintas ocasiones en esta Tesis, el zinc es uno de los metales más competitivos para el desarrollo de baterías de metal-aire debido a su elevada capacidad, baja toxicidad, compatibilidad con electrolitos acuosos y bajo coste. La totalidad de los estudios realizados relativos a baterías secundarias de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros” se han llevado a cabo con una lámina de zinc como ánodo. Sin embargo, tanto las baterías primarias de zinc-aire acuosas alcalinas como los estudios más aplicados relativos a la tecnología recargable de zinc-aire acuosa alcalina, han desarrollado distintas configuraciones de ánodos de zinc tridimensionales, con el fin de aumentar el área activa de los mismos y poder introducir en su configuración aditivos que puedan mejorar el funcionamiento de la batería [1], [2].

El uso de electrolitos acuosos presenta ciertas ventajas respecto a los electrolitos orgánicos, tal y como se ha descrito en el Capítulo I. Sin embargo, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) compete con la deposición de zinc en dicho medio acuoso, pudiendo promover la corrosión del ánodo y reduciendo la competitividad de la batería. Además, la HER cambia en función de la alcalinidad o acidez del medio:



Para aumentar el sobrepotencial entre la deposición de zinc y la HER, en el estado del arte se han utilizado diversas estrategias. Una de ellas es el uso de aleaciones de zinc con pequeñas cantidades de compuestos que retrasen la evolución de hidrógeno. En el caso de las baterías Leclanché, que están también compuestas de ZnCl_2 y NH_4Cl , se han utilizado tradicionalmente aleaciones de zinc con pequeñas cantidades de mercurio y cadmio ya que, además de actuar como agentes inhibidores de la corrosión, estos materiales presentan propiedades que pueden mejorar la estabilidad mecánica del ánodo [3].

Sin embargo, para solventar el problema de la elevada toxicidad del mercurio y el cadmio, se ha propuesto el uso de elementos menos problemáticos como inhibidores de la corrosión, tales como el galio, indio, plomo, estaño o bismuto, bien mediante aleaciones de zinc o bien mediante aditivos en el electrolito [3], [4], [5]. Por otro lado, las aleaciones de zinc con aluminio se han mostrado capaces de reducir la velocidad de la corrosión de zinc con

respecto a un ánodo de zinc puro [6]. La incorporación de iones Zn^{2+} mediante el uso de $ZnCl_2$ en el electrolito basado en NH_4Cl ha demostrado también su capacidad para reducir la corrosión [7], [8].

En una Tesis previa realizada en CIDETEC Energy Storage [9], centrada en electrolitos acuosos alcalinos para baterías secundarias de zinc-aire, se tomaron diferentes materiales comerciales a base de zinc en polvo que contenían pequeñas cantidades de Al, Pb, In y Bi. Su utilización en sistemas electrolíticos acuosos alcalinos permitió conseguir una reducción de la corrosión en comparación con un ánodo de zinc puro.

En este contexto, el presente trabajo determinará, en primer lugar, la corrosión de una lámina de zinc no tratada (Advent Research Materials Ltd., 99.99%, espesor 0.1 mm), a la que se le denominará “Lámina de Zn” en las siguientes líneas, y se compararán sus propiedades con las aleaciones de zinc arriba mencionadas en los electrolitos acuosos “casi neutros” descritos en secciones precedentes, concretamente en las formulaciones pH4 y pH8. Las aleaciones de zinc analizadas serán aleaciones comerciales de las casas Grillo (al que se denominará “Zn GR” en las siguientes líneas) y Umicore (dos muestras diferentes, denominadas en el presente trabajo como “Zn BI” y “Zn BIA”).

Una vez seleccionado el material de zinc óptimo para estos electrolitos, se llevará a cabo la preparación de ánodos tridimensionales de zinc, ya que su uso favorece el contacto entre el ánodo y el electrolito, y facilita la accesibilidad del material activo de zinc. Existen diversas configuraciones de ánodos tridimensionales, tal y como se ha descrito en el Capítulo I. Entre ellas, la patente publicada en el año 1968 describía el uso de haluros de amonio para ser utilizados como porógenos en la preparación de pastillas porosas de zinc tridimensionales [10]. En este contexto, en el presente trabajo se han preparado pastillas de zinc utilizando NH_4Cl como porógeno, ya que este compuesto forma parte de la formulación electrolítica utilizada. Dichas pastillas se incorporarán como ánodos en la celda de zinc-aire para, así, analizar su comportamiento electroquímico y comparar el uso de pastillas de Zn de distinta porosidad.

Finalmente, y como paso final de la presente Tesis, se evaluará el comportamiento electroquímico de un prototipo funcional de celda teniendo en cuenta el alcance de la misma en términos de energía específica, un primer paso en la evaluación de otros prototipos de celdas que se están considerando en CIDETEC Energy Storage de cara a trabajos posteriores a esta Tesis.

4.2. Selección del material activo de zinc para pH4 y pH8

4.2.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS ALEACIONES DE ZINC

En el presente trabajo, como se acaba de mencionar, se proponen tres materiales de zinc diferentes (Zn GR, Zn BI y Zn BIA) para su evaluación como materiales anódicos avanzados en baterías de zinc-aire acuosas “casi neutras”, comparando su comportamiento con una lámina de zinc. Tal y como se mostró en una Tesis previa realizada en CIDETEC Energy Storage [9], los resultados de la caracterización por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) revelan la presencia de trazas de aluminio, indio, plomo y bismuto en las tres aleaciones estudiadas (**Figura 52 (a)**). Mientras que la contribución de plomo es muy similar en las tres muestras, la contribución de bismuto e indio es mayor en el zinc GR. Además, comparando las muestras de zinc BI y BIA, ambas presentan una contribución similar de indio mientras que el zinc BI contiene mayor porcentaje de bismuto y el BIA, de aluminio.

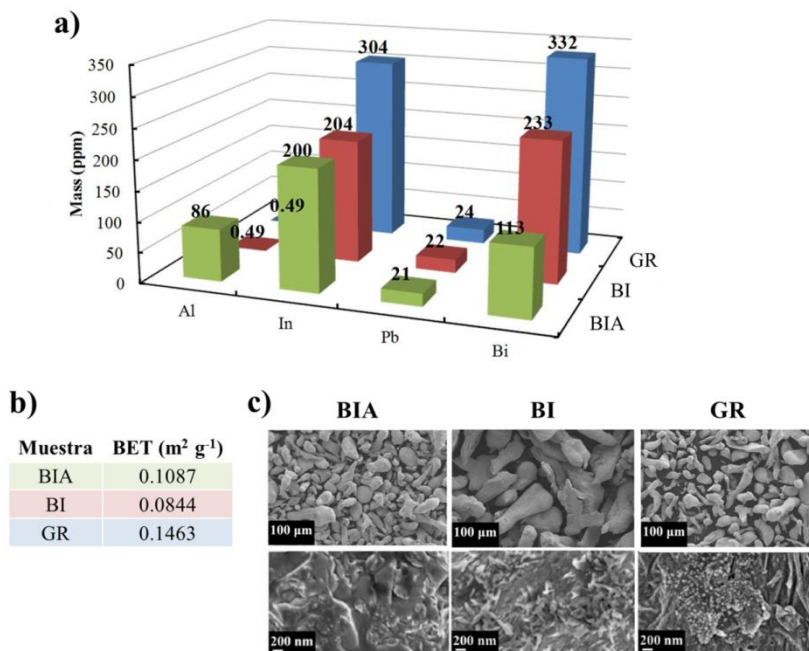


Figura 52. Caracterización fisicoquímica de las aleaciones de zinc: (a) Resultados obtenidos por ICP-MS, (b) Valores de área BET, (c) Micrografías obtenidas por FE-SEM. Resultados obtenidos de [9].

Por otro lado, los resultados obtenidos relativos al área superficial BET (**Figura 52 (b)**) de las tres muestras diferentes revelan una mayor área superficial para el Zn GR, seguido del BIA y del BI, respectivamente. Estos resultados están en concordancia con las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (FE-SEM, **Figura 52 (c)**), donde se puede observar que el mayor tamaño de partícula de Zn observado en Zn BI se corresponde con una menor área superficial BET de esa muestra. Además, la mayor área BET del Zn GR es consecuencia de la mayor contribución de aglomerados nanométricos observados en las micrografías obtenidas a mayores aumentos.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para el estudio comparativo de las diferentes aleaciones de zinc, se han preparado pastillas de polvo de este elemento mediante la aplicación de presión (2 ton, 3 min) en un molde circular de 15 mm de diámetro conteniendo 0.5g de muestra (**Figura 53**).

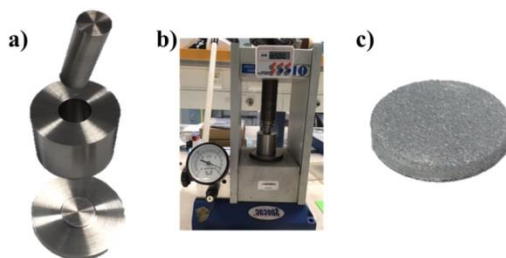


Figura 53. Fabricación de pastillas de zinc: a) Molde utilizado, b) Prensa manual, c) Pastilla obtenida.

Las pastillas de zinc se incorporaron a la celda electroquímica descrita en la **Figura 54** para su estudio electroquímico a través de medidas potenciodinámicas y voltamperométricas. En el caso de la “lámina de Zn”, se dispuso la misma en el lugar que ocupa la pastilla en el paso 4 de la **Figura 54**. El electrodo de trabajo será el zinc dispuesto en el paso 4, mientras que la lámina de zinc incorporada en el paso 6 actuará como contraelectrodo y electrodo de referencia.

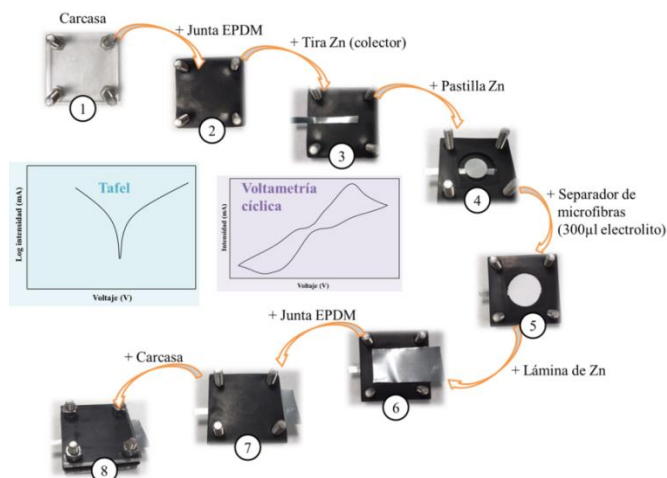


Figura 54. Montaje de celda para la caracterización electroquímica de los distintos materiales de zinc.

Medidas de corrosión

La corrosión de los distintos materiales de zinc objeto de estudio ha sido analizada a través de las curvas de polarización de Tafel. Para ello, se han realizado medidas potenciodinámicas a 0.5 mV s^{-1} desde -0.2 V hasta 0.2 V vs. Zn^{2+}/Zn . De las clásicas curvas de Tafel pueden inferirse tanto el potencial de corrosión (E_{corr}) y la intensidad de corrosión (I_{corr}) de cada una de las muestras analizadas (**Figura 55**).

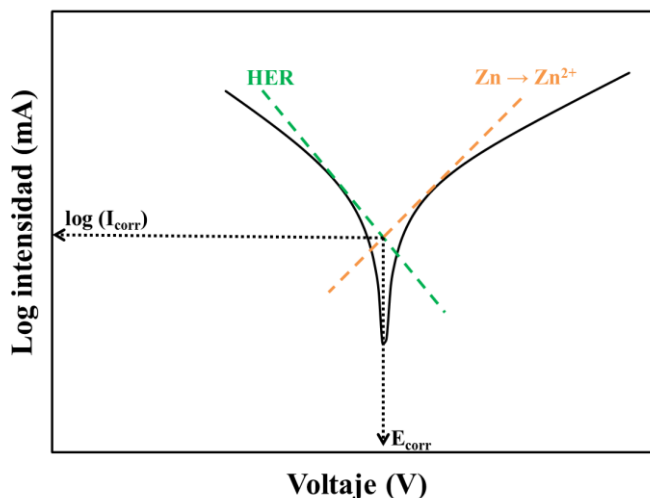


Figura 55. Esquema descriptivo de las curvas de polarización de Tafel.

En primer lugar, se evaluó la corrosión de la lámina de zinc en los electrolitos pH4 y pH8. Como se puede ver en la **Figura 56**, el valor de E_{corr} del electrolito pH8 se encuentra a un voltaje más negativo que pH4, lo que demuestra que una mayor alcalinidad del medio favorece el sobrepotencial de la HER [11]. Esta tendencia del valor de E_{corr} en función del pH concuerda con lo descrito previamente en la literatura [12].

Por otro lado, los valores de I_{corr} obtenidos aportan información acerca de la velocidad de corrosión de cada material. En los dos electrolitos estudiados, se puede observar que el electrolito pH8 da lugar a una menor intensidad de corrosión. Se ha descrito en el estado del arte que en las disoluciones en rangos de pH entre 3.5 y 6 la intensidad de corrosión está controlada por la difusión de los protones hacia la superficie del zinc. Sin embargo, para pHs ligeramente superiores, la reducción de hidrógeno puede verse afectada por una capa de óxido en la superficie que puede reducir la intensidad de corrosión [11]. En este contexto, cabe destacar que el electrolito pH8 presenta

una región plana entre -0.02V y 0.02V aproximadamente (imagen insertada en la **Figura 56**) que no aparece en el electrolito pH4, lo que se asocia a un área de pasivación formada por la capa de óxido mencionada [11], [13].

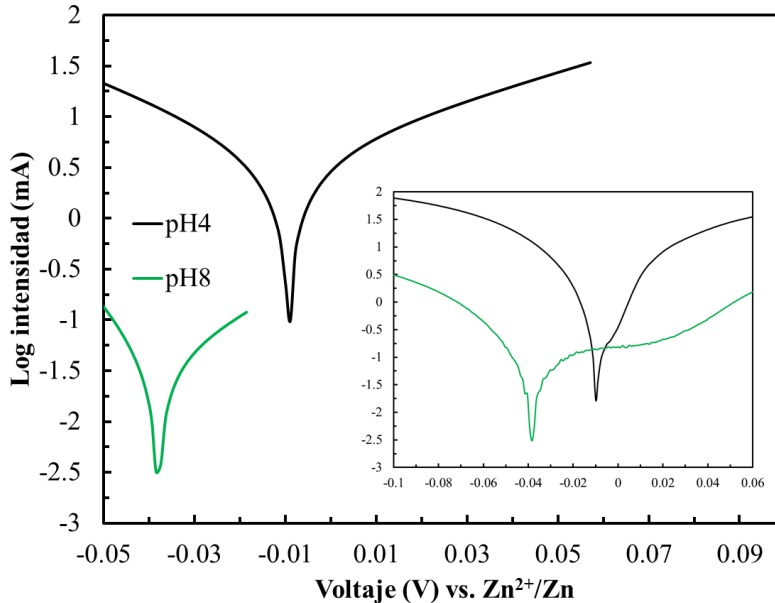


Figura 56. Curvas de polarización de Tafel obtenidas a partir de las medidas potenciodinámicas (imagen insertada) de la lámina de Zn para los electrolitos pH4 y pH8.

Por ello, la evaluación de las propiedades de los distintos materiales de zinc en el electrolito pH4 se basará en evaluar los valores de E_{corr} e I_{corr} , mientras que en el caso del electrolito pH8 también se tendrá en cuenta cuál de los distintos materiales de Zn presenta una menor área de pasivación, ya que ésta puede conllevar la pérdida de contacto eléctrico entre los electrodos debido a la capa de óxido formada.

La **Figura 57** muestra las curvas Tafel obtenidas a partir de los ensayos potenciodinámicos realizados a las diferentes muestras de zinc con el electrolito pH4, donde se puede observar que en todas las aleaciones de Zn analizadas, los valores de voltaje están desplazados a valores más negativos que en el caso de la lámina de zinc, una consecuencia de que la adición de las trazas metálicas en las aleaciones de Zn favorece la polarización de la HER, en el siguiente orden: BIA>GR>BI. Los resultados sugieren que la adición de trazas de aluminio en el zinc BIA aporta un mayor sobrepotencial de la HER.

Además, en el estado del arte se ha descrito que una superficie de mayor rugosidad superficial presenta un mayor riesgo de corrosión [9]. En este contexto, los resultados en el caso del Zn BI, que revelan una mayor corrosión, podrían atribuirse a la mayor rugosidad en su superficie.

Si se comparan los materiales Zn BIA y Zn GR, éste último presenta una menor intensidad de corrosión. Tal y como se ha descrito para electrolitos acuosos alcalinos [9], [14], el contenido óptimo de Bi e In en las aleaciones debe ser cercano a 300 ppm de cada material, con una relación Bi:In de 0.923. En este sentido, la muestra de Zn GR (~300ppm de Bi e In, Bi:In = 1.092) es más apropiada para frenar la corrosión que en el caso del Zn BIA (~150ppm de Bi e In, Bi:In = 0.565).

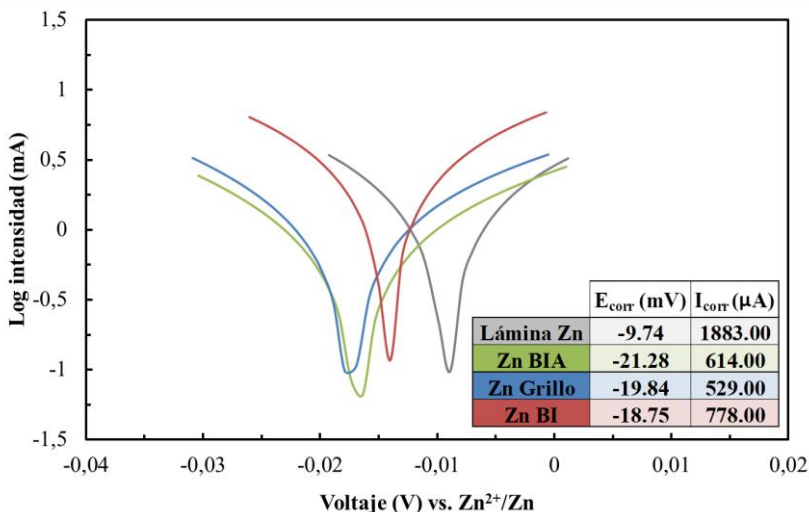


Figura 57. Curvas de Tafel obtenidas a partir de los ensayos potenciodinámicos realizados con el electrolito pH4.

A diferencia de los resultados obtenidos en el electrolito pH4 (la Figura 57 muestra las curvas de polarización de Tafel ajustadas), los resultados relativos a la corrosión del zinc en el electrolito pH8 se muestran en la Figura 58 a través de las curvas obtenidas con las medidas potenciodinámicas realizadas, previas al ajuste realizado a través de las curvas de Tafel, con el fin de poder observar mejor la región relativa a la pasivación de zinc.

A la vista de los resultados, se puede observar que el material de zinc GR es el único que no muestra área de pasivación. En el estado del arte, ha quedado descrito [15] que una mayor área superficial del zinc puede conllevar una

menor pasivación, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el presente trabajo, donde la mayor área superficial BET del Zn GR puede haber evitado la pasivación del zinc. Además, el área superficial del Zn BIA es mayor que en el caso del Zn BI, lo que concuerda con la menor área de pasivación en el Zn BIA en comparación con la del Zn BI. Cabe destacar que los valores de E_{corr} e I_{corr} obtenidos a través de las curvas de polarización de Tafel son, en todos los casos, menores que en el electrolito pH4, lo que sugiere una menor corrosión del Zn en el electrolito pH8.

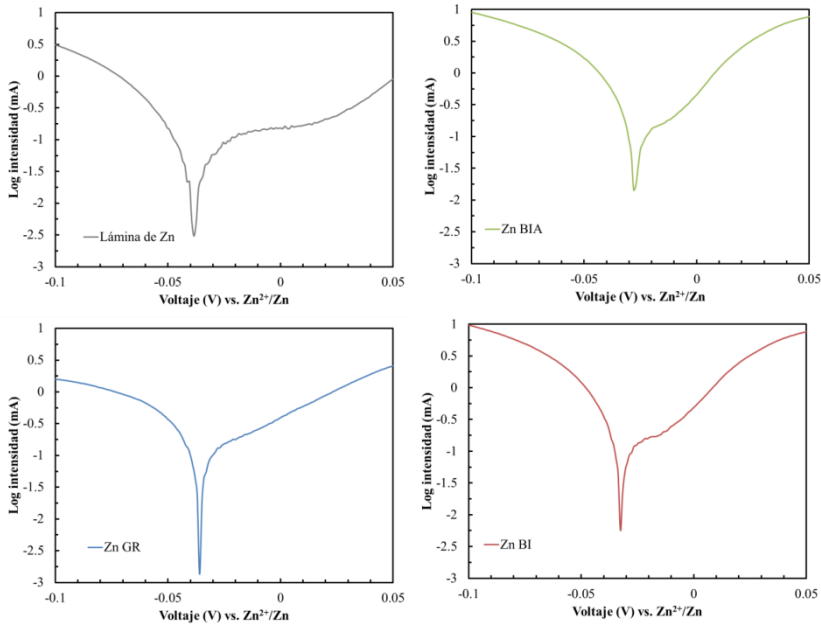


Figura 58. Medidas potenciodinámicas de los distintos materiales de Zn en el electrolito pH8.

Tabla 15. Valores obtenidos de la curva de polarización de Tafel para el electrolito pH8.

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	Área de pasivación (mV)
Lámina de Zn	-38.44	10.95	58.44
Zn BIA	-27.54	40.23	17.54
Zn GR	-35.91	38.71	0
Zn BI	-32.53	25.23	22.53

Voltametrías cíclicas

Con las celdas descritas en el apartado anterior, se han realizado 5 ciclos a una velocidad de 20 mV s^{-1} a través de un potenciostato (Biologic Multichannel Potentiostat Galvanostat). Se han utilizado los valores del ciclo 1, 3 y 5 para calcular el sobrepotencial (ΔE_P) y la eficiencia mediante la media de éstos.

Los principales objetivos de este estudio se basan en conocer el material de zinc que presenta menor sobrepotencial entre la disolución y la deposición de zinc (ΔE_P) y la eficiencia entre ambas reacciones (**Figura 59**).

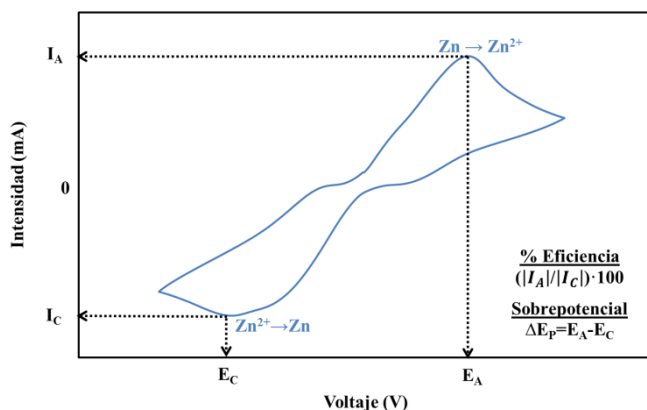


Figura 59. Representación gráfica de las voltametrías cíclicas obtenidas y los cálculos correspondientes para conocer ΔE_P y la eficiencia.

Los resultados obtenidos (**Tabla 16**) para el electrolito pH4 muestran un reducido sobrepotencial de 0.29 V para el zinc BI, seguido de 0.32 V para el zinc GR. En cuanto a la eficiencia, hay una mejora relevante cuando se emplean aleaciones en comparación con la lámina de zinc utilizada, pasando de un 89.5% de eficiencia en la lámina de zinc a una eficiencia en torno al 95% en las distintas aleaciones.

Tabla 16. Sobrepotencial y eficiencia de distintos Zn en el electrolito pH4.

	ΔE_P (V)	Eficiencia (%)
Lámina Zn	0.36	89.5
Zn BIA	0.34	94.6
Zn GR	0.32	95.3
Zn BI	0.29	96.0

En cuanto al electrolito pH8 (**Tabla 17**), el zinc GR muestra un sobrepotencial menor que el resto de las muestras medidas con este electrolito, con un valor de 0.47 V. La mayor área superficial observada en el Zn GR puede haber promovido una menor resistencia, reduciendo así el sobrepotencial de la muestra. Cabe destacar que los valores de ΔE_p a este pH8 son mayores, en todos los casos, que los observados en el electrolito pH4, posiblemente debido a la mayor energía de activación requerida para la reducción de los complejos en disolución a pH=8 ($Zn(NH_3)_4^{2+}$) [16].

Tabla 17. Sobrepotencial y eficiencia de distintos Zn en el electrolito pH8.

	ΔE_p (V)	Eficiencia (%)
Lámina Zn	0.59	74.4
Zn BIA	0.85	98.6
Zn GR	0.47	83.2
Zn BI	0.58	92.8

Resumen de los resultados obtenidos y selección del material de zinc óptimo

La optimización del ánodo de zinc ha sido llevada a cabo mediante la caracterización de distintos aleaciones de zinc en polvo comerciales. Cabe destacar que no existe aún literatura respecto al uso de aleaciones de zinc como ánodo para baterías de zinc-aire acuosas “casi neutras”, por lo que se carece de amplia información al respecto. Por ello, se han empleado muestras de zinc que se utilizan para baterías de zinc-aire en medio acuoso alcalino. A través del estudio que se acaba de resumir, se ha podido comprobar que el uso de las aleaciones de zinc mejora las propiedades electroquímicas derivadas del uso de una lámina de zinc.

Para tener una visión general resumida de las ventajas de cada propiedad y poder seleccionar así cuál de las aleaciones de zinc es la más adecuada para cada una de las formulaciones electrolíticas objeto de estudio, en la **Figura 60** se han recogido las propiedades de cada material de zinc en el electrolito pH4, valorándolos en función de los resultados obtenidos. En el caso del pH8 (**Figura 61**), se ha añadido una variable más a la valoración de las propiedades de cada material, el área de pasivación formada en las medidas potenciodinámicas.

A la vista de los diagramas mostrados, se puede concluir que, en ambos electrolitos (pH4 y pH8), el material de zinc con mejores propiedades para ser utilizado como ánodo en baterías de zinc-aire es el Zn GR. Por tanto, en

los apartados restantes, las pastillas preparadas para su evaluación como ánodos en una celda de zinc-aire contendrán polvo de Zn GR.

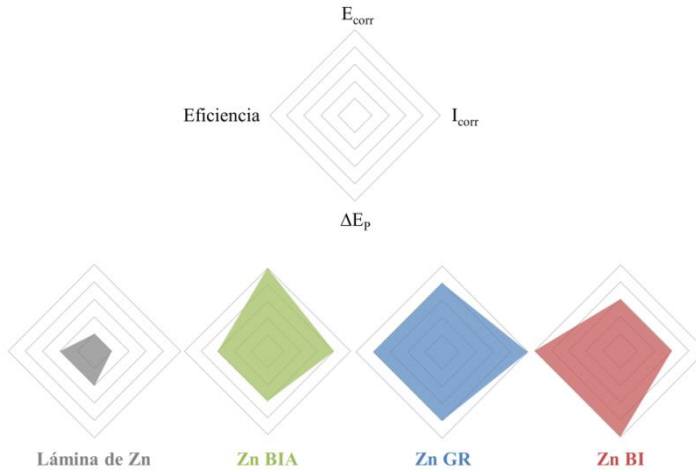


Figura 60. Comparativa de las propiedades estudiadas en el electrolito pH4.

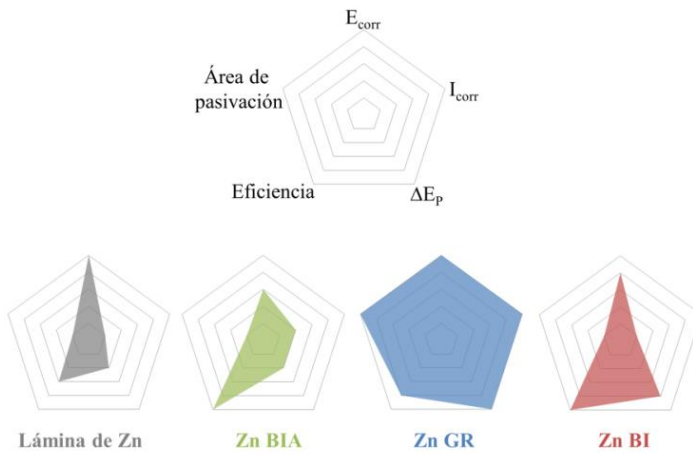


Figura 61. Comparativa de las propiedades estudiadas en el electrolito pH8.

4.3. Optimización del ánodo de zinc en un prototipo de celda completa y análisis de la misma

4.3.1. ÁNODO DE ZINC Y POROSIDAD

En la sección anterior, se han analizado distintas aleaciones de zinc a nivel de semicelda, para conocer cuál de ellas presenta mejores propiedades electroquímicas. Sin embargo, la fabricación de un prototipo de celda completa de zinc-aire, objetivo último de esta Tesis, podría mejorarse confiriendo a las pastillas del ánodo de zinc una porosidad adecuada, ya que ello podría facilitar la accesibilidad del electrolito a dicho ánodo. Por ello, además de las pastillas 100% Zn GR preparadas en la sección anterior, se han fabricado (con el mismo procedimiento) pastillas con un 70% de Zn GR y un 30% de NH_4Cl . En los dos casos, el peso total de zinc fue de 1.53 gramos para un diámetro de 15 mm. El cloruro de amonio actuará como agente porógeno, tal y como se sugiere en una patente publicada en relación a la fabricación de estructuras tridimensionales de zinc de distinta porosidad [10]. Las pastillas 70% Zn GR-30% NH_4Cl así obtenidas se sumergieron en agua ultrapura durante 15 minutos con el fin de disolver el agente porógeno.

Para analizar las diferencias morfológicas entre las pastillas sin porógeno (100% Zn GR) y las que lo contienen (70% Zn GR) y confirmar la eliminación del mismo tras el tratamiento en agua, se han realizado medidas de FE-SEM y EDS (**Figura 62**).

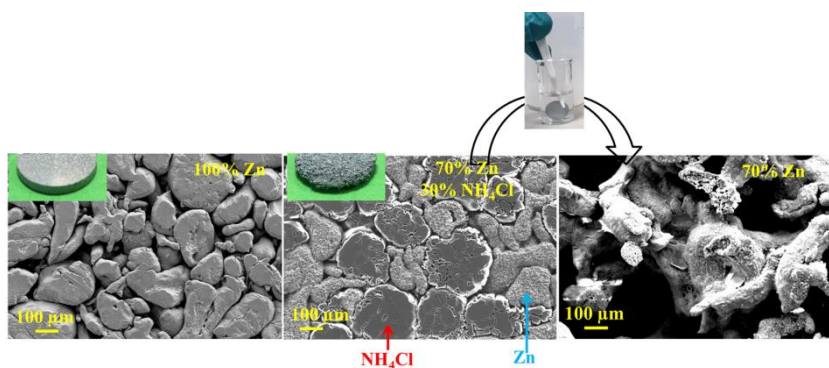


Figura 62. Imágenes de FE-SEM de las pastillas preparadas de 100% Zn (arriba), 70% Zn – 30% NH_4Cl (medio) y la pastilla de 70% Zn resultante tras disolver la anterior en agua.

Por un lado, los resultados de FE-SEM muestran las diferencias de porosidad entre las pastillas. Por otro lado, los análisis de EDS han permitido identificar

las zonas correspondientes a Zn y a NH_4Cl en la pastilla que contiene la mezcla, confirmando, posteriormente, la eliminación del agente porógeno en la muestra de 70% Zn GR. (**Figura 62**).

Tras su preparación, se ha comparado el comportamiento electroquímico de la pastilla 100% Zn GR y la pastilla 70% Zn GR. Para ello, se han realizado medidas galvanostáticas a una densidad de corriente de 2 mA cm^{-2} , superior a la reversibilidad analizada en el Capítulo III en una celda que puede considerarse como una celda completa de zinc-aire, ya que, además de contener la pastilla de zinc como ánodo, se ha incorporado el electrodo bifuncional de aire optimizado en el Capítulo III (20% $\gamma\text{-MnO}_2$, 70% CNT, 10% PTFE) como cátodo, tal y como se observa en la **Figura 63**, con un área activa de 1.127 cm^2 . Los sistemas electrolíticos pH4 y pH8, también previamente optimizados, han sido inyectados en el tanque a través de una jeringuilla una vez cerrada la celda, tal y como se aprecia en el paso 11.

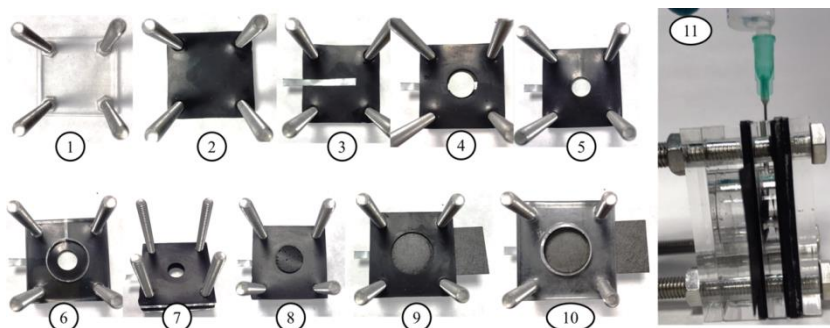


Figura 63. Montaje de la celda completa de zinc-aire.

Las celdas preparadas han sido analizadas electroquímicamente a través del equipo BaSyTec Battery Test System, mediante medidas galvanostáticas de 2 horas de descarga y 2 horas de carga. Como se puede ver en la **Figura 64**, en ambos electrolitos el voltaje de carga, en el que ocurren la reacción OER en el cátodo y la reducción de los iones Zn en el ánodo, es similar en los primeros ciclos para las dos pastillas de Zn estudiadas. Sin embargo, las diferencias se van haciendo más significativas a medida que aumenta el número de ciclos, pudiéndose apreciar que el ánodo poroso 70% Zn GR presenta mayor estabilidad en la OER con el tiempo que el de menor porosidad.

Para el voltaje asociado a la descarga de la batería, donde tienen lugar la reacción ORR y la oxidación del zinc, se puede observar que la porosidad del ánodo juega un papel relevante en el electrolito pH8, en el que el ánodo basado en la pastilla porosa 70% Zn GR mantiene una mayor estabilidad con el ciclado. En la formulación electrolítica pH4, sin embargo, las pastillas analizadas presentan voltajes similares.

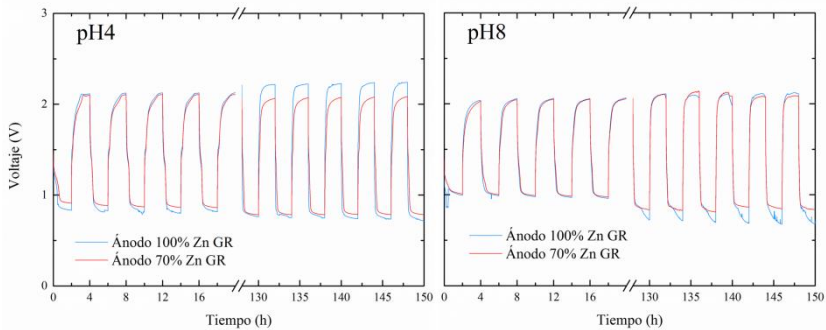


Figura 64. Reversibilidad de los distintos ánodos de zinc en los electrolitos pH4 y pH8.

Cabe destacar que, a pesar de que los resultados de las voltametrías cíclicas llevadas a cabo mostrasen un menor sobrepotencial en el electrolito pH4, los problemas asociados al EBA en el electrolito pH4 mencionados en el Capítulo III pueden haber supuesto el incremento en el sobrepotencial de la celda completa. En resumen, este estudio ha permitido verificar que los ánodos tridimensionales porosos de Zn son los más adecuados para la fabricación final de un prototipo de celda completa de zinc aire basada en electrolitos acuosos “casi neutros”.

4.3.2. ANÁLISIS DE LA CELDA COMPLETA DE ZINC-AIRE DESARROLLADA

Una vez conseguido un bajo sobrepotencial en la celda completa de zinc-aire a densidades de corriente comparables a la tecnología de zinc-aire con electrolitos acuosos alcalinos, este apartado pretende, a modo de conclusión, evaluar el alcance de la tecnología desarrollada en la presente Tesis en términos de energía específica.

Es importante tener en cuenta que los valores de energía específica son dependientes de (a) el voltaje de descarga, (b) la capacidad extraída al Zn y (c) la contribución en peso de los materiales que componen la celda.

Para realizar el análisis correspondiente, se ha dispuesto de una celda electroquímica con el mismo diseño que el de la **Figura 63**, utilizando el ánodo poroso de zinc denominado 70% Zn GR con un peso total de zinc de 0.5 g. Los EBAs desarrollados en el Capítulo III se han incorporado como electrodos de trabajo y el electrolito añadido ha sido pesado, obteniéndose una contribución de pesos como la que aparece en la **Figura 65(b)**. Como se puede observar, el electrolito supone aún un gran porcentaje de la celda, pero se ha conseguido reducir su contribución al peso total en comparación con el estado del arte (**Figura 65 (a)**).

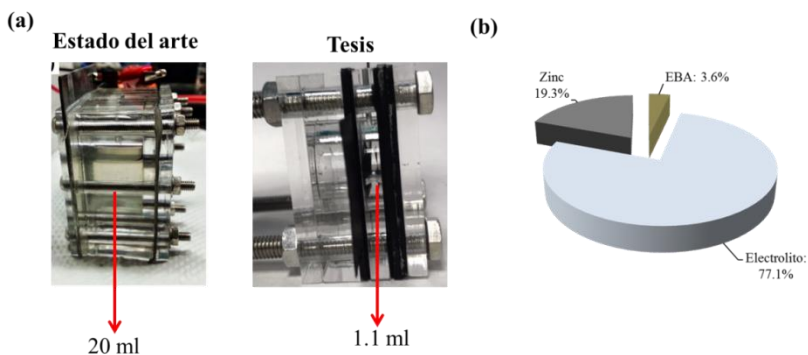


Figura 65. (a) Comparativa del volumen de electrolito en la celda del estado del arte [17] y en la presente Tesis y (b) contribución de pesos de la celda desarrollada.

Para evaluar la reversibilidad de la batería de zinc-aire con valores representativos de energía específica, se ha estudiado la misma extrayendo de ella distinta capacidad al zinc, pudiéndose comprobar que, en términos de energía específica en base al cátodo y al ánodo, se han llegado a obtener más de 200 horas de reversibilidad y 25 Wh kg⁻¹ (**Figura 66, Tabla 18**).

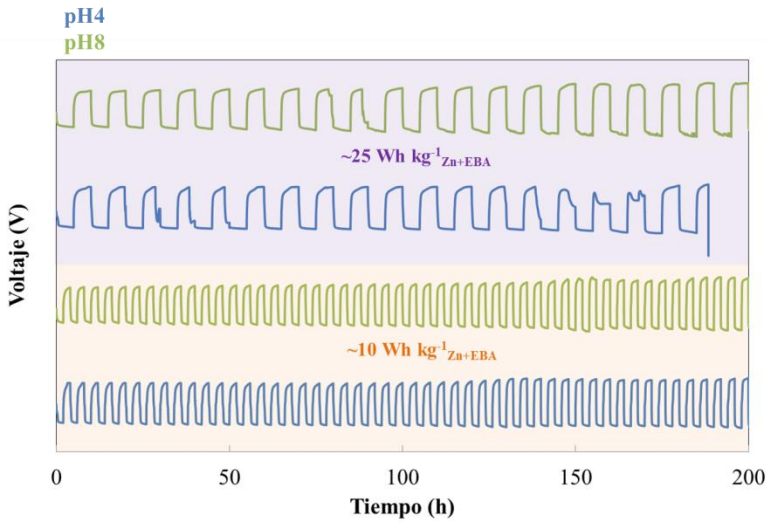


Figura 66. Reversibilidad de las celdas de zinc-aire analizadas extrayendo distinta capacidad específica al Zn.

Tabla 18. Resultados obtenidos de las celdas de zinc-aire. Wh kg⁻¹ obtenidos del 5º ciclo.

	Tiempo (h ciclo ⁻¹)	Capacidad (mAh g ⁻¹ _{Zn})	Energía específica (Wh kg ⁻¹ _{EBA+Zn})
~10Wh kg ⁻¹ pH4	4	14.15	11.5
~10Wh kg ⁻¹ pH8			12.0
~25Wh kg ⁻¹ pH4	10	35.39	25.0
~25Wh kg ⁻¹ pH8			28.1

En resumen, se ha podido evaluar el alcance de la tecnología de zinc-aire con la incorporación de electrolitos acuosos “casi neutros”, reduciendo la contribución de los componentes periféricos de la celda y consiguiendo valores de energía específica de hasta 28.1 Wh kg⁻¹. Cabe destacar que el electrolito pH8 ha permitido alcanzar mayores niveles de energía específica debido al mayor voltaje de descarga obtenido en el electrolito ligeramente alcalino. Además, debido a inconvenientes ya descritos en capítulos anteriores relativos a la formulación pH4, como la inestabilidad del pH a mayores profundidades de descarga que pueden degradar el EBA, se ha podido demostrar que la reversibilidad de la batería de zinc-aire está limitada para el electrolito pH4 cuando se extrae una mayor capacidad específica al

zinc. Así, se puede observar que en la celda de 25 Wh kg^{-1} , la celda de zinc-aire compuesta por el electrolito pH4 reduce su reversibilidad a 190 h.

Por último, cabe destacar que para la evaluación de una celda “real” de zinc-aire se cree necesario tener en cuenta la contribución en peso del electrolito que compone la celda. Por ello, se ha realizado una última medida para la celda conteniendo el electrolito pH8, y extrayendo una capacidad al Zn suficiente para que la celda completa pueda dar lugar a una batería de zinc-aire de $47.9 \text{ Wh kg}^{-1}_{\text{EBA+Zn}}$, lo que supone $10.9 \text{ Wh kg}^{-1}_{\text{Celda completa}}$. Así, se ha conseguido un prototipo funcional de celda con una reversibilidad de más de 100 horas, a pesar de que a partir de las 140 horas de uso el voltaje de descarga comienza a caer considerablemente (**Figura 67**).

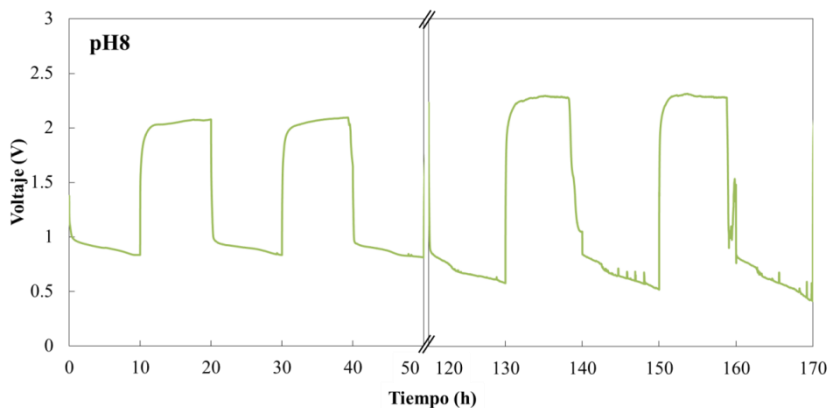


Figura 67. Reversibilidad de la celda completa de 10.9 Wh kg^{-1} de zinc-aire con electrolito pH8.

Tras el estudio realizado se analizó el estado post-mortem de la celda con el fin de conocer los factores que afectaban a la caída considerable del voltaje de descarga. En dicho análisis se ha podido comprobar que este comportamiento se debe a la pérdida del electrolito causada por la evaporación de la celda y por la inundación del electrodo bifuncional de aire. La disminución del volumen del electrolito hace que el área activa de la celda disminuya y, por tanto, la intensidad de corriente que se aplica por unidad de área es mayor, aumentando la resistencia de la celda. Para solventar este problema, una de las estrategias que se evalúan como posible trabajo futuro se basa en el uso de electrolitos sólidos o en gel, tal y como se explicará en el Capítulo V, así como una mejora en la ingeniería del electrodo de aire que evite su encharcamiento.

4.4. Conclusiones

El uso de aleaciones de zinc con una pequeña contribución de trazas metálicas de Bi, In, Al y Pb ha demostrado presentar mejores propiedades electroquímicas como ánodos en comparación con la mera lámina de Zn. A través de las medidas electroquímicas realizadas (voltametría cíclica y curvas de polarización de Tafel) se ha podido evaluar cuál de los materiales de zinc estudiados presenta mejores propiedades para su uso como ánodo de zinc en las baterías de zinc-aire acuosas “casi neutras”.

En este contexto, se ha seleccionado el material activo denominado Zn GR como material óptimo de zinc en los dos electrolitos estudiados, pH4 y pH8, y se ha llevado a cabo la preparación de ánodos de zinc de distinta porosidad a través del porógeno NH_4Cl . A través de estudios de reversibilidad electroquímica de la batería, se ha podido observar que la pastilla de Zn con mayor porosidad (70% Zn) presenta una mayor estabilidad (menor sobrepotencial) con el tiempo.

De esta manera, el presente trabajo muestra por primera vez en el estado del arte la incorporación de ánodos tridimensionales de zinc como ánodo en baterías de zinc-aire acuosas “casi neutras”, las cuales presentan cierta reversibilidad a densidades de corriente comúnmente utilizadas en las baterías de zinc-aire acuosas alcalinas. Así, se ha podido obtener una celda completa de zinc-aire con el electrolito pH8 con una energía específica de 10.9 Wh kg^{-1} de celda completa.

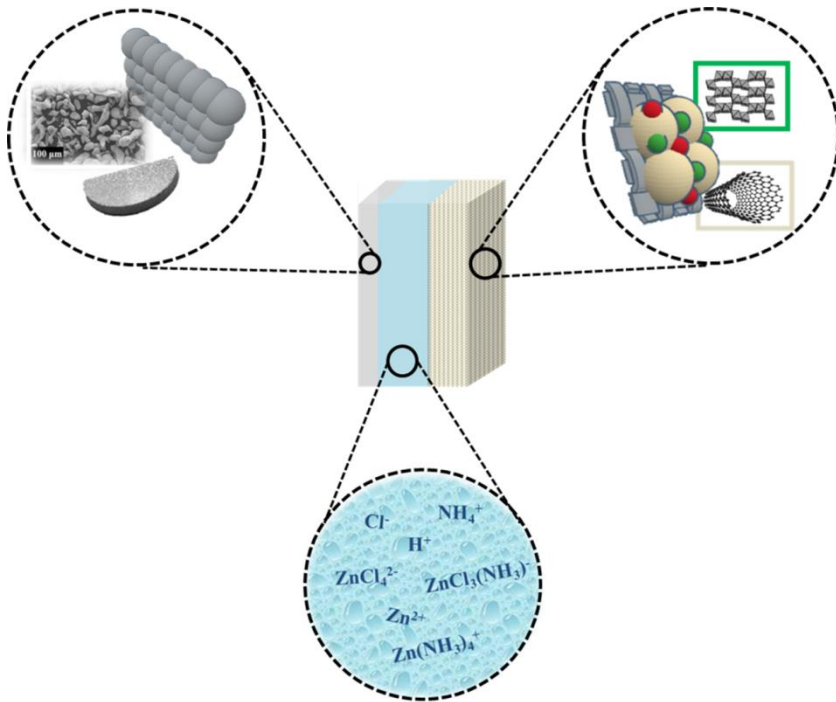
Referencias

- [1] A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, J. A. Blázquez, H.-J. Grande, “Systematic cycle life assessment of a secondary zinc–air battery as a function of the alkaline electrolyte composition,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 174-186, 2018.
- [2] J. F. Parker, E. Nelson, M. Wattendorf, C. Chervin, J. W. Long, D. R. Rolison, “Retaining the 3D framework of zinc sponge anodes upon deep discharge in Zn-air cells,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 22, pp. 19471–19476, 2014.
- [3] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, vol. 33, no. 04, pp. 23.1-23.88, 1995.
- [4] R. J. Ekern, T. G. Messing, “Zinc anode for reduced environmental hazard Leclanché cell having improved performance,” US5626983, 1997.
- [5] T. Michlik, A. Rosin, T. Gerdes, R. Moos, “Improved discharge capacity of zinc particles by applying bismuth-doped silica coating for zinc-based batteries,” *Batteries*, vol. 5, no. 1, pp. 1–12, 2019.
- [6] Y. E. Durmus, S. S. Montiel Guerrero, H. Tempel, F. Hausen, H. Kungl, R.-A. Eichel, “Influence of Al alloying on the electrochemical behavior of Zn electrodes for Zn–Air batteries with neutral sodium chloride electrolyte,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. November, pp. 1–13, 2019.
- [7] G. Pistoia, “Primary Batteries,” en *Batteries for Portable Devices*, Elsevier B.V, 2005, pp. 33–75.
- [8] T. K. A. Hoang, T. N. L. Doan, K. E. K. Sun, P. Chen, “Corrosion chemistry and protection of zinc & zinc alloys by polymer-containing materials for potential use in rechargeable aqueous batteries,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 41677–41691, 2015.
- [9] A. R. Mainar, “Comprehensive study of secondary zinc-air batteries: from material development to full cell validation,” Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 2017.
- [10] F. J. Kelly, F. Przybyla, “Method of making porous zinc structures,” US 3,380,822, 1968.
- [11] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York: Plenum Press, pp. 39-48, 1996.

- [12] S. Thomas, N. Birbilis, M. S. Venkatraman, I. S. Cole, "Corrosion of zinc as a function of pH," *Corrosion*, vol. 68, no. 1, pp. 1–9, 2012.
- [13] Y. Shi, B. Yang, P. K. Liaw, "Corrosion-resistant high-entropy alloys: A review," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 2, pp. 1–18, 2017.
- [14] T. R. Hymer, V. Ridge, S. E. James, "Zinc alloy containing a bismuth-indium intermetallic compound for use in alkaline batteries," US 2003/6652676 B1, 2003.
- [15] G. Davies, A. G. Hsieh, M. Hultmark, M. E. Mueller, D. A. Steingart, "Utilization of hyper-dendritic zinc during high rate discharge in alkaline electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 7, pp. A1340–A1347, 2016.
- [16] F. W. T. Goh, Z. Liu, T.S.A. Hor, J. Zhang, X. Ge, Y. Zong, A. Yu, W. Khoo, "A near-neutral chloride electrolyte for electrically rechargeable zinc-air batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. A2080–A2086, 2014.
- [17] A. Sumboja, X. Ge, G. Zheng, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, "Durable rechargeable zinc-air batteries with neutral electrolyte and manganese oxide catalyst," *J. Power Sources*, vol. 332, pp. 330–336, 2016.

Capítulo V.

Conclusiones y trabajo futuro



5.1. Conclusiones y trabajo futuro

Como ya se ha puesto en evidencia en otros apartados anteriores, las baterías de zinc-aire representan una tecnología prometedora para el almacenamiento de energía debido a su elevada densidad de energía, bajo coste y compatibilidad con el medio ambiente. De hecho, estas baterías han tenido un largo recorrido comercial, en su formato primario y con electrolitos acuosos alcalinos, desde su comercialización en los años 30. Sin embargo, las diversas limitaciones que presentan las baterías de zinc-aire secundarias (o eléctricamente recargables) han frenado su desarrollo y comercialización. Por ello, y con el fin de dar solución a ciertas aplicaciones de almacenamiento de energía en las que estas baterías cumplirían los requisitos, la comunidad científica ha propuesto, durante los últimos años, diversas estrategias que pudieran paliar los problemas asociados a estas baterías.

Entre las estrategias diseñadas para solucionar dichas limitaciones se ha propuesto recientemente el cambio en la formulación electrolítica acuosa tradicionalmente empleada. Desde su introducción, las baterías de zinc-aire han estado compuestas por electrolitos acuosos alcalinos, basados principalmente en KOH. Por ello, todo el desarrollo realizado hasta ahora ha estado dirigido a este sistema electrolítico. Sin embargo, la propuesta de utilizar electrolitos de menor alcalinidad en un rango de pH “casi neutro” (pH en el intervalo entre 4 y 8), podría resolver muchos de los problemas asociados a las baterías de zinc-aire. Pero para utilizar electrolitos acuosos en el rango de pH mencionado, se ha tenido que comenzar desde el principio, esto es, desde la selección de las sales y formulaciones óptimas hasta elegir y desarrollar los electrodos adecuados para este medio.

En el actual estado del arte, el electrolito acuoso “casi neutro” más utilizado está basado en distintas formulaciones del sistema $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ y, en lo relativo a los electrodos, por el empleo de electrodos de aire, principalmente basados en óxidos de manganeso y láminas de zinc comerciales. En este contexto, el trabajo que aquí se presenta se enfocó en la evaluación de distintos materiales para el desarrollo de una batería de zinc-aire acuosa “casi neutra”. Para ello, la presente Tesis fue estructurada en tres capítulos, cada uno de ellos dirigido a cada uno de los tres componentes principales de la celda de zinc-aire: el sistema electrolítico, el electrodo bifuncional de aire y el electrodo de zinc.

En lo que se refiere al sistema electrolítico acuoso “casi neutro” basado en $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$, éste ha sido previamente utilizado tanto en

aplicaciones de baterías primarias (celdas de Leclanché) como en hidrometalurgia. En la presente Tesis se ha analizado el efecto de diferentes formulaciones de las sales arriba mencionadas, y del pH, en distintas propiedades fisicoquímicas y electroquímicas, a la búsqueda de las formulaciones adecuadas para ser incorporadas de forma eficiente en las baterías de zinc-aire. Así, se ha podido comprobar que cada uno de los componentes de la formulación electrolítica influye en distintas propiedades y que, teniendo en cuenta que las formulaciones denominadas en este trabajo como pH4, pH6, pH7 y pH8 poseen formulaciones muy dispares, constituyen un buen ejemplo para este estudio.

Los cuatro electrolitos seleccionados fueron analizados en mayor profundidad con el fin de conocer la viabilidad de estas disoluciones para ser utilizadas como electrolitos para baterías de zinc-aire. Así, se pudo observar que las disoluciones electrolíticas estudiadas presentan una mayor concentración de oxígeno disuelto en comparación con el electrolito acuoso alcalino clásico (KOH), y que la ventana de estabilidad electroquímica de los electrolitos estudiados es adecuada para su uso en baterías de zinc-aire. Además, se investigó la naturaleza de las especies formadas durante la oxidación y oxidación/reducción de la lámina de zinc, proceso en el que se pudo validar el comportamiento simulado previamente para las formulaciones descritas, excepto para el electrolito pH8. En este caso, una de sus potenciales ventajas se basaba en la formación de $Zn(OH)_2$ tras la oxidación de Zn. Sin embargo, tal formación no pudo observarse en los ensayos realizados, lo cual puede ser consecuencia de la evaporación de los electrolitos de alta concentración de NH_4OH , lo que hace que la concentración total de nitrógeno se modifique y, por tanto, la naturaleza de las especies precipitadas también.

Una vez estudiado el sistema electrolítico acuoso “casi neutro”, se ha llevado a cabo el desarrollo del electrodo bifuncional de aire. Una alta actividad catalítica para las reacciones asociadas al oxígeno y, por ende, un reducido sobrepotencial, son indispensables para el buen funcionamiento de la batería. Los catalizadores basados en óxidos de manganeso han sido ampliamente estudiados para baterías de zinc-aire debido a su versatilidad, actividad catalítica y bajo coste. Por otro lado, el agente conductor juega un papel indispensable en el electrodo bifuncional de aire ya que aporta la conductividad eléctrica necesaria.

El desarrollo de un electrodo bifuncional de aire (EBA), optimizado para electrolitos acuosos “casi neutros”, se basó en estudios electroquímicos tanto de distintos materiales carbonosos como de catalizadores, además de una

caracterización textural que confirmó el comportamiento analizado. En este contexto, los nanotubos de carbono (CNT) fueron seleccionados como agentes conductores óptimos, debido a su menor sobrepotencial a distintas densidades de corriente, consecuencia de su elevada área superficial, conductividad eléctrica y porosidad.

Una vez seleccionado el agente conductor, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de distintas formulaciones de EBA basadas en óxidos de manganeso (α -MnO₂, γ -MnO₂ y Mn₂O₃) como catalizadores bifuncionales de aire. Por primera vez, se ha podido observar que la tendencia demostrada en el electrolito acuoso alcalino convencional, donde el α -MnO₂ es el catalizador con mayor actividad catalítica, no se cumple en el caso de los electrolitos acuosos “casi neutros”. Por el contrario, el γ -MnO₂ ha dado lugar a un menor sobrepotencial en el electrolito acuoso denominado pH8, lo cual resulta ventajoso ya que, de cara a futuro, este catalizador está disponible de manera comercial y pueden evitarse procesos de síntesis que pueden dificultar y encarecer el escalado del prototipo de celda. En el caso del electrolito acuoso pH4, se ha demostrado que el mayor contribuyente de la actividad catalítica son los nanotubos de carbono (CNT).

Las medidas de reversibilidad demuestran un menor sobrepotencial del electrolito acuoso pH8, además de haberse comprobado que este electrolito ligeramente alcalino evita la disolución de manganeso y proporciona una buena estabilidad del pH durante ciclos profundos de carga y descarga, al contrario de lo que ocurre en el electrolito acuoso pH4. Ambos pHs superaron las 400 horas de ciclabilidad (100 ciclos) y la caracterización post-mortem realizada reveló una buena estabilidad del EBA con el ciclado, no apreciándose cambios significativos en la microestructura del electrodo.

Por último, se ha llevado a cabo el estudio de distintos materiales de zinc con el fin de preparar ánodos tridimensionales para las baterías de zinc-aire acuosas “casi neutras”. En todos los casos descritos hasta la actualidad, los ánodos de zinc utilizados en baterías de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros” habían sido láminas de zinc. Sin embargo, el uso de materiales de zinc en polvo comerciales permite, por un lado, que pueda haber trazas metálicas que mejoren la respuesta electroquímica y, por otro lado, que se puedan moldear formando distintas estructuras. Así, en el presente trabajo se analizaron las propiedades de distintas aleaciones de zinc con pequeñas cantidades de Al, In, Pb y Bi. La mayor área superficial y la mayor contribución de In y Bi en el Zn GR permitieron mejorar las propiedades del ánodo de zinc en los sistemas electrolíticos acuosos estudiados. Por ello, dicho material fue utilizado para preparar pastillas porosas de zinc, utilizando

NH_4Cl como agente porógeno, pudiéndose demostrar un mejor funcionamiento de la celda a través de estos electrodos de zinc tridimensionales en comparación con las láminas de Zn convencionales. Y así, se consiguió mantener un sobrepotencial reducido con una densidad de corriente cuatro veces mayor que la aplicada previamente.

Una vez se desarrollaron todos y cada uno de los componentes de la celda de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros”, en esta Tesis se ha conseguido la fabricación de un prototipo funcional de celda con una energía específica de $10.9 \text{ Wh kg}^{-1}_{\text{Celda completa}}$, lo que avala la posibilidad de conseguir propiedades de celda competitivas para que las baterías de zinc-aire con electrolitos acuosos “casi neutros” se puedan vislumbrar como sistemas de almacenamiento de energía competitivos y de bajo coste.

Aun así, esta tecnología se encuentra en sus primeros años de desarrollo, por lo que existen todavía diversos factores pendientes de mejorar en trabajos posteriores. En definitiva, las posibles líneas derivadas del trabajo aquí desarrollado, pueden resumirse en los siguientes tres apartados:

- Diseño de celda

La incorporación de electrolitos acuosos en un rango de pH cercano al neutro favorece la tecnología de zinc-aire en diversos aspectos, como la ausencia de precipitación de carbonatos que bloqueen la estructura o evitar la corrosión del carbón, lo que, como ha sido demostrado en la literatura [1], aumenta la reversibilidad de la batería. Sin embargo, existen problemas asociados a las baterías de zinc-aire que son comunes para todos los sistemas electrolíticos acuosos, y estos problemas se basan en la evaporación del electrolito. A pesar de que la incorporación de un ánodo tridimensional poroso pueda retrasar este fenómeno, la estrategia que directamente elimina o mitiga esta problemática se centra en desarrollar electrolitos sólidos o en gel para que el agua quede ocluida en el interior de una estructura polimérica y se evite así la evaporación por el contacto con el ambiente. Para baterías basadas en ZnCl_2 y NH_4Cl , se han utilizado ácidos poliacrílicos, así como polivinilalcohol, para un electrolito preparado en base NH_4Cl para zinc-aire [2]. Habiendo evitado la evaporación del electrolito, queda pendiente analizar si el electrolito pH8 formaría $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en el ánodo de zinc durante la descarga de la batería.

- Electrolitos acuosos “casi neutros” alternativos para la formación de ZnO y Zn(OH)₂.

De la misma manera, otra de las posibles estrategias que pueden mejorar estas baterías puede basarse en continuar con la búsqueda de nuevos electrolitos “casi neutros” que sean capaces de formar ZnO o, en su defecto Zn(OH)₂. La naturaleza clorada de las sales utilizadas en este trabajo parece que ha frenado la implantación de un electrolito acuoso “casi neutro” que permita formar especies reversibles en el ánodo durante la descarga de la batería. Así, recientemente, en la etapa final de esta Tesis se ha conseguido demostrar la formación de ZnO y Zn(OH)₂ en un electrolito acuoso “casi neutro”, a través de la aplicación de compuestos orgánicos como la glicina y el ácido cítrico [3].

- Aplicación de los electrolitos desarrollados en otras tecnologías de zinc.

Los electrolitos desarrollados presentan un inconveniente para las baterías de zinc-aire debido a los precipitados que se forman cuando se extrae una capacidad considerable al zinc. Sin embargo, la tecnología de metal-aire es una de las pocas en las que la capacidad de la batería está limitada exclusivamente por el ánodo (ya que el material activo catódico es el oxígeno del ambiente). Por ello, los electrolitos acuosos “casi neutros” estudiados en la presente Tesis pueden ser utilizados en tecnologías como Zinc-ion o Zinc-híbrido. De hecho, se han realizado las primeras pruebas en CIDETEC relativas a la compatibilidad de estos electrolitos con cátodos de intercalación para Zinc-híbrido como LiFePO₄ o LiMnO₂, y se ha observado un aumento considerable en el voltaje de descarga de la celda, lo que supone una mayor energía específica.

Referencias

- [1] A. Sumboja, X. Ge, G. Zheng, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, “Durable rechargeable zinc-air batteries with neutral electrolyte and manganese oxide catalyst,” *J. Power Sources*, vol. 332, pp. 330–336, 2016.
- [2] C. Lin, S. S. Shinde, X. Li, D-H. Kim, N. Li, Y. Sun, X. Song, H. Zhang, C. H. Lee, S. U. Lee, J-H. Lee, “Solid-state rechargeable zinc–air battery with long shelf life based on nanoengineered polymer electrolyte,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 18, pp. 3215–3224, 2018.
- [3] S. Clark, A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, J. A. Blázquez, J. R. Tolchard, Z. Jusys, B. Horstmann, “Designing aqueous organic electrolytes for zinc-air batteries: Method, simulation, and validation,” *Adv. Energy Mater.*, p. 1903470, 2020.

ANEXO I.

Técnicas experimentales

AI.1. pH

El pH se utiliza para determinar la acidez o basicidad de una disolución acuosa, en función de la concentración de protones en el medio. Para los sistemas electrolíticos acuosos “casi neutros” estudiados en el Capítulo II, el valor de pH fue determinado a través del pH-metro Crison pH25 con un electrodo 5050T. Para las medidas in-situ de pH en la celda de zinc-aire, mostradas en el Capítulo III, se utilizaron los microelectrodos de pH de Mettler Toledo (InLab[®] Micro).

AI.2. Conductividad iónica

La conductividad iónica de una disolución se define como la capacidad de dicha disolución para conducir la electricidad a través de su movilidad iónica, que depende del tipo y cantidad de iones presentes en la disolución, además de otros factores como la temperatura o el disolvente utilizado. En este caso, se analizó la conductividad iónica de las disoluciones acuosas preparadas en esta Tesis a través de un conductímetro Crison (EC-meter GPL 31).

AI.3. Densidad

La densidad es la cantidad de masa que presenta una sustancia por unidad de volumen. La densidad de los diferentes electrolitos estudiados en el Capítulo II fue determinada a través de un picnómetro. Un picnómetro es un recipiente con un volumen conocido en el que se puede medir la masa de una sustancia ocupando dicho volumen; así, la densidad se calcula a través de la relación entre esa masa y el volumen ocupado por ella (g cm^{-3}).

AI.4. Oxígeno disuelto

Las disoluciones acuosas tienen cierta capacidad para disolver oxígeno en su interior, dependiendo de su formulación y composición. El medidor de oxígeno disuelto HANNA Instruments HI 98193 fue utilizado para medir esta magnitud en los electrolitos acuosos “casi neutros”, expresándolo en miligramos de oxígeno disuelto por litro de disolución.

AI.5. Voltamperometría

La voltamperometría es una medida electroquímica que registra la intensidad de corriente de una celda electroquímica en un rango de voltajes establecido, a través de un barrido de potencial (mV s^{-1}). El rango de voltaje puede establecerse para definir la finalización de la medida (voltamperometría de barrido lineal, LSV) o para revertir el voltaje y realizar varios ciclos en ese rango (voltametría cíclica, CV). La LSV se ha utilizado en el presente trabajo para determinar tanto la estabilidad electroquímica de los diferentes electrolitos estudiados en el Capítulo II como la corrosión de los distintos materiales de zinc analizados en el Capítulo IV. Por otro lado, la CV se utilizó para conocer las diferencias en el comportamiento electroquímico de los distintos materiales de zinc estudiados en el Capítulo IV. Estas medidas han sido realizadas en un equipo Biologic MPG (Multichannel Potentiostat Galvanostat).

AI.6. Ensayos galvanostáticos

Las medidas galvanostáticas permiten conocer el voltaje de la celda electroquímica resultante de una densidad de corriente (mA cm^{-2}) y un tiempo determinados. Esta técnica ha sido utilizada en el presente trabajo a través del equipo BaSyTec Battery Test System.

En el Capítulo II, se llevaron a cabo tanto la descarga como el ciclo entero de una batería a un 40% de profundidad de descarga, como fase previa a analizar las especies precipitadas en el ánodo de zinc, así como para registrar el potencial en circuito abierto de la celda electroquímica en las medidas de evaporación de los diferentes sistemas electrolíticos.

En el Capítulo III, se realizaron diversas medidas galvanostáticas para analizar, en primer lugar, el efecto de la composición del electrodo bifuncional de aire en el sobrepotencial de la celda a distintas densidades de corriente ($0.5, 1$ y 2 mA cm^{-2}). En segundo lugar, se estudió la reversibilidad del electrodo bifuncional de aire óptimo en los electrolitos pH4 y pH8. Finalmente, se llevaron a cabo medidas galvanostáticas para medir *in-situ* la variación del pH del electrolito durante la descarga y carga de la batería.

En el Capítulo IV, las diferentes pastillas de polvo de zinc preparadas han sido analizadas electroquímicamente a través de medidas galvanostáticas a una densidad de corriente de 2 mA cm^{-2} .

AI.7. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica empleada para la identificación de distintos materiales. Teniendo en cuenta que los rayos X presentan una longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos, cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de una muestra sólida, parte de ese haz es difractado en función del ángulo de incidencia empleado y de la estructura cristalina de la muestra. La técnica se basa en establecer un intervalo de ángulos de difracción y registrar la intensidad del haz difractado, obteniendo así información relativa a la composición química y fase cristalina de la muestra. Las medidas de DRX llevadas a cabo en este estudio han sido analizadas a través de la radiación Cu-K α con la geometría Bragg-Brentano.

En el Capítulo II, la lámina de zinc empleada fue caracterizada por DRX tras distintos ensayos electroquímicos, utilizando un equipo Bruker (D8 Advance A25 Powder Diffractometer) en colaboración con el Centro Sintef, en un rango de 2θ de 5 a 50°.

Por otro lado, las medidas de DRX de los electrodos bifuncionales de aire mostrados en el Capítulo III fueron realizadas en el difractor Bruker D8 Discover, en colaboración con el centro CIC Energigune, en el intervalo angular 2θ de 10° a 80°.

AI.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se emplea para analizar la morfología de una muestra a escala micrométrica y nanométrica. Tanto la microscopía electrónica de barrido (SEM) como la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) han sido utilizadas en la presente Tesis para analizar distintos materiales que componen la celda de zinc-aire. Ambas técnicas se basan en el barrido de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, dando lugar a imágenes relativas a la morfología de la misma tomadas a través de un detector. La diferencia entre las técnicas SEM y FESEM reside en la fuente de electrones utilizada.

La técnica FE-SEM fue utilizada para analizar la morfología de los distintos materiales carbonosos estudiados en el Capítulo III a través de un equipo Zeiss Gemini Ultraplus.

La morfología de los electrodos bifuncionales de aire antes y después de ser expuestos a ensayos electroquímicos (Capítulo III) fue analizada mediante medidas de SEM en un equipo FEI Quanta 200, con la colaboración del centro CIC Energigune.

Finalmente, cabe destacar que estos microscopios pueden acoplarse a la técnica denominada espectroscopía de energía dispersiva por rayos X (EDS). La técnica de EDS sirve para identificar la composición elemental de una pequeña porción de la muestra. Las láminas de zinc utilizadas como ánodo en el Capítulo II fueron analizadas por el Centro Sintef a través de SEM-EDS, mediante el acoplamiento de un microscopio electrónico Hitachi S3400N con un equipo Oxford Instruments Aztec EDS System.

AI.9. Adsorción física de N₂

La adsorción física de N₂ es una de las técnicas más empleadas para la caracterización textural de materiales. Esta técnica se basa en registrar la cantidad de gas adsorbido por la muestra en función de la presión con la que se inserta el gas (presión relativa, p/p^0), y su representación se define como isoterma de adsorción. Así, las isotermas de adsorción dependerán de los parámetros texturales de la muestra, y revelan información acerca del área superficial, el volumen total de microporos y mesoporos y la distribución de tamaño de poro.

En la presente Tesis, la adsorción física de N₂ ha sido utilizada para caracterizar los diferentes carbones y catalizadores analizados en el Capítulo III a través de un equipo ASAP2460 Adsorption Analyser (Micromeritics) en colaboración con el centro CIC Energigune. Las isotermas de adsorción de N₂ fueron llevadas a cabo a -196°C en un intervalo de presiones relativas de 10⁻⁴ a 0.99, con una desgasificación previa de las muestras a 150°C a vacío durante 12 horas.

Por un lado, el área superficial BET (S_{BET}) de los carbones y catalizadores analizados en el Capítulo III fue determinada a través del método Brunauer-Emmett-Teller en el rango de presiones relativas de 0.05 a 0.25.

Por otro lado, el volumen total de microporos y mesoporos (V_T) de los carbones y catalizadores analizados en el Capítulo III fue calculado en función de la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0.99.

Finalmente, la distribución de tamaño de poro de los diferentes carbones y catalizadores fue evaluada a través del método de superficie heterógena 2DNLDFT, que fue ajustado mediante el software SAIEUS®.

AI.10. Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica que analiza las trazas de material inorgánico presentes en una muestra, en el orden de magnitud de las partes por millón. En esta técnica, la muestra se nebuliza en el núcleo de un plasma de argón a elevadas temperaturas, donde los átomos o iones de la muestra son excitados y tienden a volver a su estado fundamental produciendo longitudes de onda características de cada elemento.

La concentración de Mn en los electrolitos pH4 y pH8 tras distintos números de ciclo fue determinada mediante esta técnica en el Capítulo III en colaboración con el centro CIC Energigune, utilizando un equipo HORIBA (ULTIMA 2 Sequential Spectrometer).

ANEXO II.

Publicaciones científicas

II. 1. Publicaciones científicas

- **Publicación 1:**

- **Autores:** S. Clark, A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, J. A. Blázquez, J. R. Tolchard, A. Latz, B. Horstmann.
- **Título:** Towards rechargeable zinc-air batteries with aqueous chloride electrolytes.
- **Revista:** J. Mater. Chem. A, vol. 7, p. 11387 (2019).
- **DOI:** 10.1039/c9ta01190k.

- **Publicación 2:**

- **Autores:** E. Iruin, A. R. Mainar, M. Enterría, N. Ortiz-Vitoriano, J. A. Blázquez, L. C. Colmenares, T. Rojo, S. Clark, B. Horstmann
- **Título:** Designing a manganese oxide bifunctional air electrode for aqueous chloride-based electrolytes in secondary zinc-air batteries.
- **Revista:** Electrochim. Acta, vol. 320, p. 134557 (2019).
- **DOI:** 10.1016/j.electacta.2019.134557.

ANEXO III.

Nomenclatura

III. 1. Nomenclatura

Abreviatura	Significado
2DNLDFT	Teoría bidimensional del funcional de la densidad no localizado
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CMC	Carboximetilcelulosa
CNT	Nanotubos de carbono
CV	Voltametría cíclica
DRX	Difracción de rayos X
EBA	Electrodo bifuncional de aire
E_{corr}	Potencial de corrosión
EDS	Energía dispersiva de rayos X
EMD	Dióxido de manganeso electrolítico
FE-SEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
GEI	Gases de efecto invernadero
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
I_{corr}	Intensidad de corrosión
ICP-MS	Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LSV	Voltametría de barrido lineal
Mn_xO_y	Óxidos de manganeso
MPG	Potenciostato-galvanostato multicanal
OER	Reacción de evolución de oxígeno
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
PCET	Transferencia de electrones acoplados a protones
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVA	Polivinilalcohol
PZC	Punto cero de carga
SAE	Sistema de almacenamiento de energía
S_{BET}	Área superficial BET
SEM	Microscopía electrónica de barrido
UE	Unión Europea
V_T	Volumen total de microporos y mesoporos



UAB

Universitat Autònoma de Barcelona