

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN  
ELECTROQUÍMICA

---

**“NANOINGENIERÍA APLICADA EN LA INTERFASE  
ANÓDICA PARA EL DESARROLLO DE BATERÍAS  
ZINC-AIRE DE ALTA DURABILIDAD”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.E. ANA LUCIA DÍAZ PATIÑO**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

JUNIO, 2021

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I.E. ANA LUCIA DÍAZ PATIÑO**

DIRIGIDA POR:

DR. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA

CO-DIRIGIDA POR:

DRA. LORENA ÁLVAREZ CONTRERAS

## SINODALES

**Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado**

Presidente

---

Firma

**Dr. Gabriel Trejo Córdova**

Secretario

---

Firma

**Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz**

Vocal

---

Firma

**Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe**

Suplente

---

Firma

## RESUMEN

---

La batería de Ion-Litio es hasta el día de hoy, la más utilizada en dispositivos portátiles esto es a causa de las grandes densidades de potencia que un sistema de energía como puede entregar, esto se puede lograr gracias a su alto potencial de celda termodinámico (3 V); sin embargo, el Li es tóxico, inestable al aire y, poco asequible. Debido a esto, se ha generado un inapreciable interés en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía alternativos como es la batería de Zinc-aire (ZAB). Estas baterías tienen como ventajas: una gran disponibilidad de Zn, seguridad y gran densidad de energía volumétrica. La durabilidad de las ZABs con respecto a otras baterías metal-aire limitan su aplicabilidad. Dentro de los principales fenómenos que afectan la durabilidad están aquellos que ocurren en el ánodo: formación de dendritas, cambios de forma, pasivación y la reacción de evolución de Hidrógeno que promueve la corrosión y genera una presión interna de la batería debido a la confinación del electrolito. En este trabajo, se planteó como proyecto de tesis de maestría, el desarrollo de ánodos de Zinc para baterías primarias metal-aire al modificar el baño electrolítico con aditivos orgánicos para disminuir las problemáticas del Zinc. Asimismo, se modificó el electrolito acuoso (6 M KOH), a través de geles poliméricos basados en PAAK (Ácido poliacrílico parcialmente entrecruzado con Potasio) y un aditivo catiónico CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, por sus siglas en inglés) para promover también la disminución de estas problemáticas. Los electrodos anódicos de Zn/C fueron caracterizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) en donde se observaron los cambios de espesor en la red tridimensional del electrodo poroso de carbono (usado como sustrato) derivado del incremento del tiempo de depósito (20, 40 y 60 min) a una densidad de corriente de  $96 \text{ mA cm}^{-2}$ . El análisis por difracción de rayos-X (XRD) y de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) confirmó la presencia de Zinc metálico. Posteriormente, la caracterización electroquímica se realizó en dos tipos de sistemas electroquímicos; primeramente, en una celda de combustible microfluídica ( $\mu$ ZAC), en donde se obtuvieron las mejores condiciones de operación de los electrodos de Zn/C para optimizar el desempeño (electrodo de Zn/C 60 min). Posteriormente, en una ZAB de electrolito confinado, se evaluaron los geles poliméricos y su efecto en el electrodo Zn/C 60 min. En este sentido, las curvas de polarización, estabilidad y las imágenes SEM revelaron que, el empleo de un ánodo de Zn/C 60 min, y un gel polimérico al 3 % p/p PAAK que contiene 1 mM de CTAB permite incrementar la estabilidad de la ZAB sin comprometer el

---

desempeño. El incremento de la estabilidad con respecto a un electrodo de Zinc masivo y un electrolito acuoso se atribuyó a las disminuciones de fenómenos como los cambios de forma en el ánodo electrodepositado, formación de ZnO como elemento de pasivación, y de la aparición de la reacción simultanea HER.

---

## ABSTRACT

---

The lithium-ion battery is to this day, the most used in portable devices this is because of the high-power densities that a power system can deliver, this can be achieved thanks to its high thermodynamic cell potential (3 V); however, Li is toxic, unstable in air, and not very affordable. Due to this, an invaluable interest has been generated in the development of alternative energy storage systems such as the Zinc-air battery (ZAB). These batteries have the following advantages: high availability of Zn, safety and high volumetric energy density. The durability of ZABs relative to other metal-air batteries limits their applicability. Among the main phenomena that affect durability are those that occur at the anode: dendrite formation, shape changes, passivation and the Hydrogen evolution reaction that promotes corrosion and generates internal pressure in the battery due to the confinement of the battery electrolyte. In this work, the development of Zn anodes for primary metal-air batteries by modifying the electrolytic bath with organic additives to reduce the problems of Zn was proposed as a master's thesis project. Likewise, the aqueous electrolyte (6 M KOH) was modified, through polymeric gels based on PAAK and a cationic additive CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) to also promote the reduction of these problems. The Zn/C anodic electrodes were characterized by the scanning electron microscopy (SEM) technique, where the changes in thickness were observed in the three-dimensional network of the porous carbon electrode (used as substrate) derived from the increase in deposition time (20, 40 and 60 min) at a current density of 96 mA cm<sup>-2</sup>. Analysis by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the presence of metallic Zinc. Subsequently, the electrochemical characterization was carried out in two types of electrochemical systems; first, in a microfluidic fuel cell ( $\mu$ ZAC), where the best operating conditions of the Zn/C electrodes were obtained to optimize performance (60 min Zn/C electrode). Subsequently, in a ZAB with confined electrolyte, the polymeric gels and their effect on the Zn/C electrode were evaluated 60 min. In this sense, the polarization curves, stability and SEM images revealed that, the use of a 60 min Zn/C anode, and 3 wt.% PAAK polymer gel containing 1 mM of CTAB allows to increase the stability. ZAB without compromising performance. The increase in stability with respect to a massive Zn electrode and an aqueous electrolyte was attributed to the decreases in phenomena such as changes in the shape of the electrodeposited anode, the formation of ZnO as a passivation element, and the appearance of the simultaneous reaction HER.

---



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Walter Noé Velázquez Arjona y la codirección de la Dra. Lorena Álvarez Contreras (CIMAV) con financiamiento del proyecto Ciencia de Frontera # 39569.**

---

## **AGRADECIMIENTOS**

---

### **Al Dr. Walter**

Por transmitirme su entusiasmo por la investigación, la dedicación y apoyo incondicional. Agradezco por la oportunidad de permitirme ser parte de CIDETEQ y del grupo de trabajo Nanomat-Lab. Por la confianza y honestidad que me brindó para la realización de la presente tesis.

### **A la Dra. Lorena Álvarez Contreras (CIMAV) y a la Dra. Minerva Guerra Balcázar (UAQ)**

Por el apoyo otorgado en la caracterización fisicoquímica y por sus valiosos aportes para la realización de este trabajo.

### **A los miembros del jurado**

Por el tiempo que tomaron para la lectura de este trabajo y sus valiosas aportaciones.

### **A la M. E.Q. Berenice Castro y al Dr. Euth Ortiz**

Por su fundamental contribución en el desarrollo de este proyecto, por sus enseñanzas y su tiempo.

### **A Lalo, Isaac, Oscar, Luis, Vicky, Alex, Carlos, Jan-Carlo, Francy**

Por la disponibilidad, enseñanzas, paciencia y alegría con la cual me compartieron sus conocimientos y su colaboración para el desarrollo de la presente tesis, agradezco de todo corazón su amistad.

### **A mis profesores e investigadores de CIDETEQ y UPGto.**

Por su contribución en mi formación académica y la confianza otorgada para el desarrollo de la presente tesis.

### **A mis compañeros de generación**

Por los consejos, el apoyo, la buena vibra dentro y fuera de la institución.

### **A Majo, Isma y Alex**

Por ser partes clave en mi vida, por transmitirme su valentía, fuerza y amor.

### **A mi familia**

Por ser y estar para mí, en los momentos felices y difíciles, por ser mis pilares y mi inspiración. Gracias por acompañarme y transmitirme su amor en cada uno de mis peldaños.

---

# ÍNDICE

---

---

1.	Introducción .....	2
1.1	Antecedentes .....	5
1.1.1	Fuentes de energía no renovables .....	5
1.1.2	La Electroquímica como fuente de energía renovable.....	5
1.1.3	Funcionamiento de una batería típica.....	11
1.1.4	Batería Ion-Litio.....	12
1.1.5	Batería metal-aire .....	13
1.1.6	Metales anódicos para baterías metal-aire .....	16
1.1.7	ZAB.....	17
1.1.8	MFCs .....	26
1.1.9	Estado físico del combustible y oxidante .....	26
1.1.10	Flujo del combustible y el oxidante.....	27
1.1.11	Problemáticas de las $\mu$ ZACs y ZABs.....	29
1.1.12	Generaciones de las $\mu$ ZACs y ZABs.....	30
1.1.13	Electrolitos alcalinos poliméricos para baterías metal-aire .....	34
1.1.14	Desarrollo de ánodos de Zn electrodepositado .....	35
1.1.15	Electrolito de gel polimérico .....	36
1.1.16	Membranas electrolíticas de polímero sólido .....	36
1.2	Justificación .....	38
1.3	Hipótesis .....	39
1.4	Objetivos .....	39
2.	Metodología .....	41
2.1	Síntesis de ánodos de Zinc.....	43
2.2	Caracterización fisicoquímica de los ánodos de Zn/C .....	45
2.3	Síntesis de electrolitos poliméricos.....	46
2.4	Caracterización electroquímica en $\mu$ ZACs.....	46

---



2.5	Caracterización electroquímica en ZAB.....	48
3.	Resultados .....	51
3.1	Modificaciones anódicas .....	53
3.2	Modificaciones en el electrolito .....	60
3.3	Modificaciones en el diseño .....	65
3.4	$\mu$ ZAC.....	68
3.5	ZAB.....	79
4.	Conclusiones y perspectivas.....	111
5.	Referencias.....	114

---

## ÍNDICE DE TABLAS

---

---

<b>Tabla 1</b> Aplicación de las diferentes tecnologías verdes .....	5
<b>Tabla 2</b> Comparación de diferentes baterías metal-aire y baterías ion Litio [40] .....	16
<b>Tabla 3</b> Antecedentes .....	25
<b>Tabla 4</b> Potenciales a circuito abierto en una $\mu$ ZAC a un flujo volumétrico de 0.3 ml/min en ausencia de combustible y oxidante para diferentes combinaciones de medios para el anolito y el catolito.....	27
<b>Tabla 5</b> Reactivos para baño de Zinc .....	44
<b>Tabla 6</b> Procesamiento de datos para la ecuación de Scherrer .....	55
<b>Tabla 7</b> Tamaño promedio de cristalito.....	56
<b>Tabla 8</b> Frecuencias observadas y asignaciones para bandas Raman en GPE .....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

<b>Figura 1</b> Corrosión electroquímica .....	6
<b>Figura 2</b> Diferencias entre batería, celda de combustible y supercapacitor [20] .....	8
<b>Figura 3</b> Gráfica de Ragone, comparación de diferentes métodos de almacenamiento de energía [23].....	9
<b>Figura 4</b> Voltaje vs. corriente integrada de un supercapacitor (curva azul) y batería (curva roja).....	10
<b>Figura 5</b> Comparación del tiempo de descarga y la potencia nominal de varias tecnologías de almacenamiento de energía [25] .....	10
<b>Figura 6</b> Batería de Pb – ácido y esquema interno [27].....	11
<b>Figura 7</b> Representación esquemática de una batería Ion-Li [38].....	13
<b>Figura 8</b> Representación esquemática de, a) batería Zn-aire y, b) reacciones electroquímicas [44].....	14
<b>Figura 9</b> Representación esquemática de, a) celda de combustible Zn-aire y, b) reacciones electroquímicas [45].....	15
<b>Figura 10</b> Micrografías SEM de los ánodos de Zinc oxidados: a) ánodo poroso y b) ánodo plano, el ánodo plano muestra la formación de óxido de Zinc cristalino debido al proceso de descarga [52] .....	18

---

<b>Figura 11</b> Micrografías SEM de diferentes morfologías de Zinc electrodepositado bajo diferentes densidades de corriente en una solución 7 M KOH con 0.6 M de óxido de Zinc, (a) 100 mA cm <sup>-1</sup> por 10 minutos, (b) 20 mA cm <sup>-1</sup> por 50 minutos, (c) 10 mA cm <sup>-1</sup> por 100 minutos [54].....	19
<b>Figura 12</b> Ejemplo de una descarga típica de una batería y sus pérdidas por polarización.....	22
<b>Figura 13</b> Visión general de los desafíos y múltiples oportunidades para los electrodos de Zinc en ZAB alcalina [60] .....	23
<b>Figura 14</b> Esquema de los diseños de flujo sobre electrodo: (a) configuración de electrodo superior-inferior y (b) configuración paralela de lado a lado. El color más oscuro muestra la interfaz de difusión [86].....	28
<b>Figura 15</b> Esquema de una $\mu$ ZACs con flujo a través de electrodos porosos [94] .....	29
<b>Figura 16</b> Electrodos ranurados [96] .....	30
<b>Figura 17</b> Sin membrana de flujo radial [97].....	30
<b>Figura 18</b> Múltiples entradas en un microcanal en forma de puente [98] .....	30
<b>Figura 19</b> Diseño de la $\mu$ ZACs .....	31
<b>Figura 20</b> Comparación de tecnologías a) $\mu$ ZAC empleando una configuración de Flujo paralelo al electrodo y Oxígeno disuelto en el catolito; b) $\mu$ ZAC empleando una configuración de flujo sobre electrodo y electrodo catódico de difusión de gas (GDE).....	32
<b>Figura 21</b> Comparación de a) una $\mu$ ZACs clásica de flujo sobre el cátodo respirador de aire y b) una celda de combustible nanofluídica de flujo a través de los electrodos con cátodo respirador de aire .....	33
<b>Figura 22</b> a) Esquemas de corte transversal de las celdas de combustible micro/nanofluídico de flujo sobre el electrodo y flujo a través del electrodo b) rendimiento de una celda con diferentes reactivos anódicos [104].....	34
<b>Figura 23</b> Esquema de la estructura de la celda Al-air sin membrana en forma de Y ..	34
<b>Figura 24</b> c) Comparación frontal de las dimensiones y de peso, d) comparación transversal y volumétrica [106].....	35
<b>Figura 25</b> Resumen de metodología .....	42
<b>Figura 26</b> Esquema representativo de una celda de placas paralelas para electrodepositos de Zinc .....	45
<b>Figura 27</b> $\mu$ ZACs [102] .....	47
<b>Figura 28</b> Esquema de la celda de combustible de flujo laminar sin membrana [42] ...	47
<b>Figura 29</b> Partes de la ZAB .....	48

---

<b>Figura 30</b> Vista lateral de la ZAB.....	49
<b>Figura 31</b> Micrografía SEM de vista superficial del electrodo de Zn/C nuevo .....	54
<b>Figura 32</b> Imágenes SEM de los depósitos de Zinc sobre papel carbón, espesor exterior a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 60 minutos, espesor interior d), e), f) y cantidad de Oxígeno, Carbono y Zinc sobre el papel carbón g) y d) representan a un electrodo con depósito a 60 minutos.....	54
<b>Figura 33</b> Difractograma XRD del ánodo de Zn/C vs. lamina de Zn masivo .....	56
<b>Figura 34</b> Micrografías SEM de lámina de Zn masivo nuevo .....	57
<b>Figura 35</b> Micrografías SEM del recubrimiento superficial de un electrodo de Zn/C nuevo .....	57
<b>Figura 36</b> Espectro XPS deconvolucionado de Zn/C .....	58
<b>Figura 37</b> Viscosidad dinámica de los GPEs a diferentes concentraciones .....	60
<b>Figura 38</b> Fotografía del GPE 3% p/p a una concentración 6 M de KOH.....	60
<b>Figura 39</b> Espectros Raman de pellet de KOH, solución acuosa 6 M de KOH, GPEs (10, 8, 6 y 3 % p/p) y PAAK sólido .....	62
<b>Figura 40</b> Partes de una $\mu$ ZAC.....	69
<b>Figura 41</b> Espectro EIS de la $\mu$ ZAC operando con ánodos de Zn/C, electrolito acuoso 4 M KOH a un flujo volumétrico de 1 mL h <sup>-1</sup> , comparación de resistencias entre tiempos de depósito.....	70
<b>Figura 42</b> Curvas de descarga y potencia en una $\mu$ ZAC, de electrodos de Zn/C a diferentes tiempos (20, 40 y 60 min), un electrolito acuoso de 4 M KOH y un flujo volumétrico a 1 mL h <sup>-1</sup> .....	71
<b>Figura 43</b> Espectro EIS de la $\mu$ ZAC operando con ánodos de Zn/C, electrolito acuoso 4 M KOH, comparación de resistencias para el efecto del flujo volumétrico en la $\mu$ ZAC.....	72
<b>Figura 44</b> Curvas de descarga y potencia en $\mu$ ZAC con una configuración de Zn/C, 4 M KOH a diferentes flujos volumétricos .....	73
<b>Figura 45</b> Espectro EIS de la $\mu$ ZAC operando con ánodos de Zn/C, a un flujo volumétrico de 3 mL / h <sup>-1</sup> , comparación de resistencias para el efecto de la concentración del electrolito.....	74
<b>Figura 46</b> Curvas de descarga y potencia en la $\mu$ ZAC operando con ánodos de Zn/C a un flujo volumétrico de 3 mL / h <sup>-1</sup> , Efecto de la concentración del electrolito .....	75
<b>Figura 47</b> Diagrama de Pourbaix del Zinc en un electrolito alcalino [131].....	76
<b>Figura 48</b> Fotografía de la $\mu$ ZAC durante el suministro de energía requerida para encender LEDs .....	77

---

<b>Figura 49</b> Esquema de la ZAB .....	79
<b>Figura 50</b> Partes de la ZAB .....	79
<b>Figura 51</b> Micrografía SEM de una lámina de Zinc nueva .....	80
<b>Figura 52</b> Micrografías SEM y análisis EDX de láminas de Zinc después de una descarga a 3, 15 y 30 mA cm <sup>-2</sup> .....	81
<b>Figura 53</b> Micrografías SEM de vista superficial de un ánodo de Zn masivo nuevo.....	83
<b>Figura 54</b> Estabilidad de la ZAB con una lámina de Zn como electrodo anódico y un GPE con 3 % p/p PAAK como electrolito a una densidad de corriente de -1.6 mA cm <sup>-2</sup> .....	84
<b>Figura 55</b> Micrografías SEM de, a) Vista superficial de ánodo de Zinc masivo después de una descarga a -1.6 mA cm <sup>-1</sup> de 24 horas con GPE 3 % p/p PAAK, b) diferente sección del mismo ánodo de Zn.....	85
<b>Figura 56</b> Difractogramas XRD de una lámina de Zn masivo nueva y después de una descarga a -1.6 mA cm <sup>-2</sup> durante 24 horas de descarga en un GPE 3% p/p.....	86
<b>Figura 57</b> Espectros EIS de la ZAB, que opera con diferentes GPEs 6 M KOH, Zn/C 60 min evaluando el efecto de la concentración de PAAK en el electrolito .....	88
<b>Figura 58</b> Curvas de polarización y potencia de la ZAB que opera con, diferentes GPEs 6 M KOH, Zn/C 60 min evaluando efecto de la concentración de PAAK en el electrolito.....	89
<b>Figura 59</b> Descarga de la batería a diferentes densidades de corrientes.....	90
<b>Figura 60</b> Descarga de la batería durante 4 horas a una corriente de -1.6 mA cm <sup>-2</sup> ....	91
<b>Figura 61</b> Micrografía SEM de vista superficial de electrodo de Zinc en GPE 3 % p/p después de una descarga a -1.6 mA/cm <sup>-2</sup> durante 4 horas en una ZAB.....	92
<b>Figura 62</b> Micrografía SEM de Vista superficial de electrodo de Zinc en GPE 8 % p/p después de una descarga a -1.6 mA/cm <sup>-2</sup> durante 4 horas en una ZAB.....	93
<b>Figura 63</b> Micrografía SEM de vista superficial de electrodo de Zinc en electrolito acuoso 6 M KOH después de una descarga a -1.6 mA/cm <sup>-2</sup> durante 4 horas en una ZAB.....	94
<b>Figura 64</b> Micrografía SEM de electrodo anódico de Zn/C nuevo a) Vista superficial, b) Corte transversal.....	96
<b>Figura 65</b> Estabilidad de la ZAB durante 24 horas a -1.6 cm <sup>-2</sup> en GPE 3 % p/p .....	97
<b>Figura 66</b> Micrografías SEM de la vista superficial de diferentes zonas de un electrodo de Zinc después de una descarga a -1.6 mA cm <sup>-2</sup> durante 24 horas en un GPE 3 % p/p a diferentes aumentos a) X1000, b) X1500 y c) X5000.....	98

---

<b>Figura 67</b> Micrografías SEM de vista del corte transversal de un electrodo de Zn/C después de una descarga a $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 24 horas en un GPE 3 % p/p a diferentes aumentos, a) X70 y b) X150.....	100
<b>Figura 68</b> Difractogramas XRD de electrodeposición de Zn nuevo y después de una descarga a $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 24 horas en un GPE 3 % p/p.....	101
<b>Figura 69</b> Curvas de polarización y potencia de electrodo de Zn/C vs. electrodo de Zn masivo que opera con GPE 3 % p/p en una ZAB .....	103
<b>Figura 70</b> Estabilidad de ZAB con ánodos de Zn/C y Zn masivo durante 24 horas a $-1.6 \text{ mA/cm}^{-2}$ en GPE 3 % p/p .....	104
<b>Figura 71</b> Curvas de polarización y potencia de ZAB que opera con electrodo de Zn/C en un GPE 3% p/p vs. electrolito acuoso, ambos con y sin CTAB.....	105
<b>Figura 72</b> Estabilidad de la ZAB durante 24 horas a $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$ operando con ánodo de Zn/C y GPE 3 % p/p + CTAB vs. electrolito acuoso + CTAB .....	106
<b>Figura 73</b> Micrografías SEM de electrodo de Zn/C usado en ZAB en conjunto con electrolito acuoso 6 M de KOH + 1 mM de CTAB a diferentes ampliaciones a) X5000, b) X10000, c) X30000 .....	107
<b>Figura 74</b> Micrografías SEM de electrodo de Zn/C usado en ZAB en conjunto con GPE 3 % p/p + 1 mM de CTAB a diferentes ampliaciones a) X2500 b) x30000.....	109
<b>Figura 75</b> ZAB en funcionamiento .....	110
<b>Figura 76</b> Fotografía de la ZAB durante el suministro de energía requerida para encender LEDs .....	110
<b>Figura 77</b> Curvas de descarga y potencia de la ZAB en conjunto SPE con PVA y sin PVA.....	113

---

# **Sección 1:**

# **Introducción**

## 1. Introducción

En la actualidad, la mayor parte de los dispositivos electrónicos portátiles son funcionales gracias a las baterías de Ion-Litio debido a su gran capacidad y voltaje específico, buen desempeño en los ciclos de carga/descarga, baja autodescarga y amplio rango de temperatura de operación [1]; sin embargo, este tipo de sistemas almacenadores de energía son, potencialmente peligrosos, costosos y de poca durabilidad, además representan un riesgo ambiental debido al mal manejo, a causa de esto, estudios emergentes sugieren nuevas formas para el reciclaje y disposición adecuada de los componentes de una batería de Ion-Li [2]. Las principales fuentes de extracción de Litio se ubican en Bolivia, Chile y Argentina [3], donde este metal es extraído de rocas ígneas mediante diferentes métodos [4], su extracción requiere de 2000 toneladas de agua para obtener una tonelada de Litio, además de que este recurso es limitado, se ha predicho que la demanda del Litio del 2023 al 2025 será mayor que la oferta minera, esto se puede minimizar siempre y cuando se logre reciclar al Li con una eficiencia de por lo menos el 90 %, lo que favorecerá la reducción del consumo de energía, las emisiones por CO<sub>2</sub>, resguardo de materia prima virgen, así mismo se impulsará la creación empleos y se minimizara la generación de los residuos peligrosos, a pesar de ello, se estima que, de las grandes cantidades de baterías de Ion-Litio producidas y vendidas, solo el 29.5 % de la población las dispone de forma correcta para su reciclaje, el 59.6 % las almacena en casa y el 15.9 % las tira directamente a la basura [5]. De esta manera, existe un interés en el desarrollo de nuevos sistemas electroquímicos que sean capaces de cumplir con la demanda energética actual, a menor costo y de una manera ambientalmente amigable. Entre las tecnologías emergentes para estos fines se encuentran las baterías Zinc-aire primarias (ZABs, por sus siglas en inglés) y las celdas de combustible microfluídicas Zn-aire ( $\mu$ ZACs, por sus siglas en inglés).

Las baterías Zinc-aire son dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía; las ZABs operan a través de la oxidación del Zinc como metal de sacrificio en el ánodo y, la reducción de Oxígeno en el cátodo. El empleo de Oxígeno del aire permite incrementar el tiempo de vida útil a través de los ciclos de carga y descarga para baterías recargables (baterías secundarias) o bien, como es el caso de la presente tesis únicamente de descarga (baterías primarias) debido a una mayor disponibilidad de este reactante, así como disminuir el volumen de la ZAB debido a que, no se requiere un reservorio de O<sub>2</sub> para su almacenamiento. Cabe destacar



que el desarrollo de este dispositivo es una alternativa de uso a las baterías de Ion-Li actuales, debido a que aun requiere de mejoras tecnológicas, respecto al diseño, desempeño, tamaño, materiales y su posible recargabilidad. En contraste, las  $\mu$ ZACs son dispositivos de conversión de energía primaria, donde la diferencia más significativa con respecto a las ZABs es que, el electrolito acuoso se encuentra fluyendo en todo momento y, el electrodo de Zinc puede ser fácilmente reemplazado para la conversión de energía.

En la literatura se encuentra que, un gran número de grupos de investigación estudian las ZABs desde el enfoque del compartimento catódico, debido a la cinética electroquímica lenta de la reacción de reducción de Oxígeno, en contraste con la reacción de electro-oxidación del Zinc [6–8]. Por ello, en este tipo de estudios suelen emplear láminas de Zinc masivo como ánodo. Sin embargo; a pesar de que la cinética electroquímica de la reacción del Zinc no es limitante para el desempeño de las ZABs, las problemáticas asociadas con su empleo, tales como corrosión, pasivación, evolución de Hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) por una reacción química indeseada, cambio de forma y formación de dendritas afectan considerablemente la durabilidad de estos dispositivos [9–11]. Por ello, en este trabajo, se plantea el desarrollo de materiales de Zinc modificados con aditivos orgánicos que, en conjunto con las modificaciones al electrolito, permitan disminuir las problemáticas asociadas al ánodo de Zn, con la finalidad de obtener ZABs de alta durabilidad en contraste con aquellas que utilizan láminas de Zinc masivo y 6 M KOH acuoso como electrolito.

En este sentido, en este trabajo se realizó nanoingeniería aplicada a la interfase anódica de una ZAB a través del desarrollo de electrodepositos de Zn a diferentes tiempos sobre electrodos tridimensionales de Carbono. En donde, el baño electrolítico contiene aditivos como el ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), que previene el aumento del pH durante el electrodeposito e inhibe la HER, Benzoato de Sodio ( $C_6H_5COONa$ ), que otorga brillo al depósito y evita la pasivación, Bencilidenoacetona ( $C_6H_5CH=CHCOCH_3$ ) y Trietanolamina ( $(HOCH_2CH_2)_3N$ ), que incrementan la velocidad de nucleación durante el electrodeposito y surfactantes como hidrogenosulfato de cetiltrimetilamonio, ( $C_{19}H_{43}NO_4S$ , CTAHS) y Polietilenglicol ( $H(OCH_2CH_2)_nOH$ , PEG 8000), además del cloruro de Zinc y de Potasio. El uso de estos reactivos ha sido reportado para producir electrodepositos de Zinc cero Valente de un tamaño de grano y control de forma definida. Asimismo, se llevaron a

cabo modificaciones al electrolito acuoso (6 M KOH) a través de la elaboración de geles poliméricos (GPEs, por sus siglas en inglés) basados en ácido poliacrílico parcialmente entrecruzado con Potasio (PAAK, por sus siglas en inglés) y, su posterior modificación con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, por sus siglas en inglés) como agente inhibidor de la HER.

Este proyecto de investigación se dividió en cuatro secciones:

**Sección 1:** Se abordan las generalidades del proyecto como justificación, hipótesis, y estado del arte.

**Sección 2:** Se plantea la metodología utilizada, así como las técnicas electroquímicas, equipos y condiciones para la caracterización fisicoquímica de los ánodos de Zinc y GPEs.

**Sección 3:** Resultados y discusión para a) las modificaciones al ánodo de Zinc, b) las modificaciones al electrolito, c) el empleo de los ánodos de Zinc en una  $\mu$ ZAC y, d) empleo de los ánodos de Zinc y los GPEs en ZABs construidas en el laboratorio.

**Sección 4:** Perspectivas enfocadas a la disminución del volumen de una ZAB para el desarrollo de ZABs flexibles.

## 1.1 Antecedentes

### 1.1.1 Fuentes de energía no renovables

Desde el descubrimiento de los depósitos de petróleo, carbón y gas natural, el ser humano ha utilizado su ingenio para crear diversos productos como lo son, los plásticos, textiles y fertilizantes; además, de generar la capacidad para la extracción y procesamiento de hidrocarburos para la generación de energía; sin embargo, estas representan una fuente de energía no renovable [12], a pesar de ser una fuente de ingreso económico importante para la mayoría de los países en la actualidad, la generación de energía debido a la combustión de este tipo de fuentes, crea problemas medioambientales, de salud, políticos y sociales, además de que su recuperación no es tecnológicamente viable, por lo que cada vez se apuesta más por llevar a cabo investigaciones en diversas fuentes de energía renovables que puedan ser confiables, seguros, baratos y que posean tecnologías limpias [13][14] para disminuir el consumo de los hidrocarburos, como lo son los biorreactores, energía solar, energía eólica, geotérmica, hidroeléctrica [15] y electroquímica. En este sentido, cada una de ellas se puede aplicar dependiendo del tipo de sistema que se requiera abastecer como para aplicaciones estacionarias o no estacionarias como lo muestra la tabla 1, pueden representar un enfoque para sustituir a los combustibles fósiles, por energía procedente de fuentes de electricidad renovables en todos los sectores de consumo final, como el transporte, la industria y la calefacción/refrigeración residencial [16], además del posible acoplamiento a los sistemas de energía ya establecidos para reducir el consumo de las fuentes no renovables.

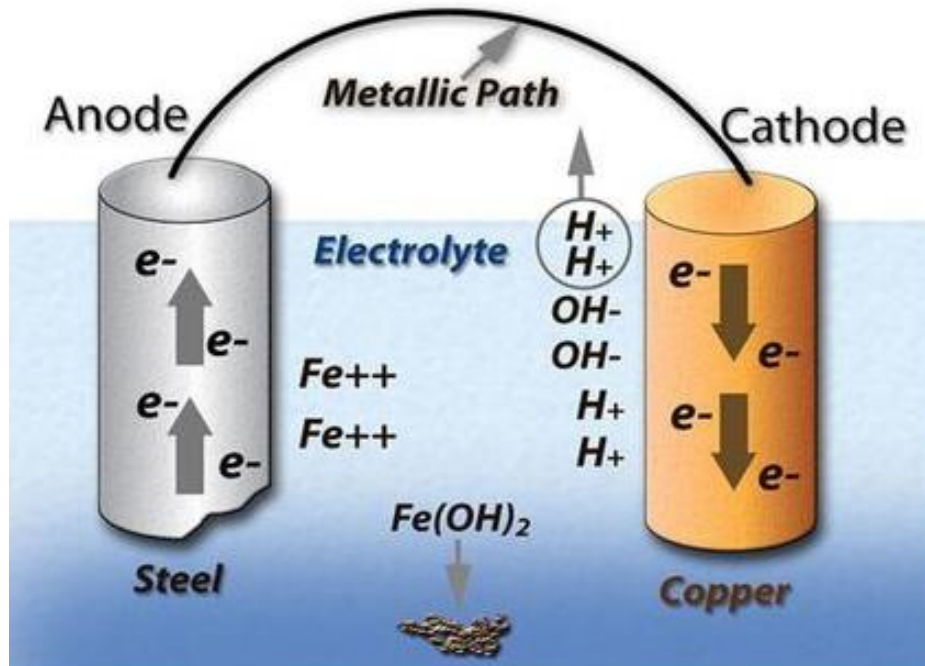
**Tabla 1** Aplicación de las diferentes tecnologías verdes

<b>Aplicaciones</b>	
<b>Estacionarias</b>	<b>No estacionarias</b>
Paneles fotovoltaicos	Celdas de combustible
Generadores eólicos	Baterías metal-aire

### 1.1.2 La Electroquímica como fuente de energía renovable

Específicamente hablando, las tecnologías englobadas en la categoría de “no estacionarias”, se encuentran en una rama de la química llamada electroquímica, la cual se dedica a estudiar la interrelación entre los efectos químicos y eléctricos, existen dos vertientes de estudio, una de ellas es el cambio químico causado por el paso de

una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica causada por reacciones químicas. La electroquímica abarca una gran cantidad de fenómenos (Ej. la corrosión como se muestra en la Fig. 1), dispositivos (sensores electro analíticos, baterías y celdas de combustible) y tecnologías (electrodeposición de metales), al igual que métodos electroquímicos para estudiar un sistema químico [17].



**Figura 1** Corrosión electroquímica

El almacenamiento o conversión de energía, son factores sumamente importantes debido a las altas demandas del consumo de energía en el mundo, este tipo de tecnologías son importantes ya que pueden ser usadas en sistemas individuales o integrados a las fuentes de energía renovable anteriormente mencionadas. Al integrar un sistema de este tipo permite la obtención de mayores eficiencias y una rentabilidad en la red eléctrica.

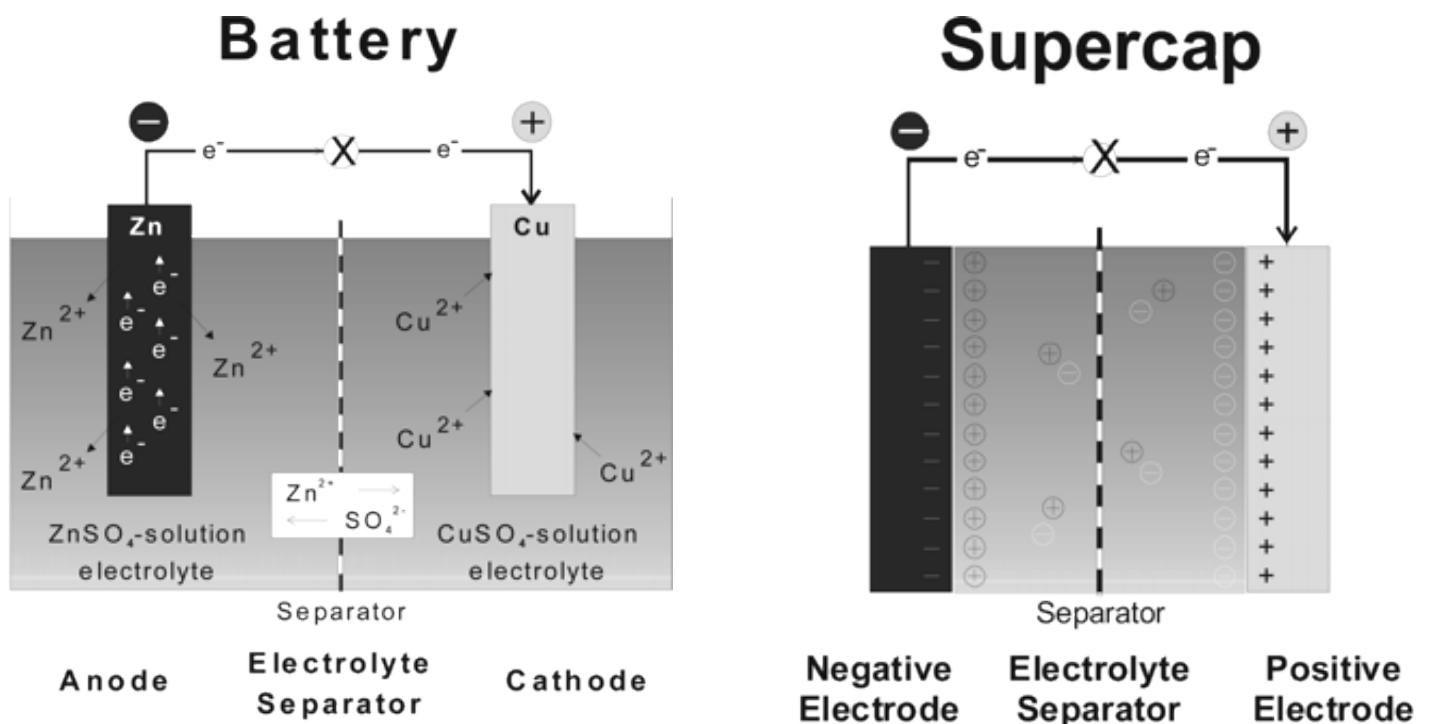
Los sistemas electroquímicos de almacenamiento, incluyen baterías, capacitores y celdas de combustible. Estos tres sistemas comparten similitudes entre sí, donde sus procesos se llevan a cabo en la interfaz electrodo-electrolito y que el transporte iónico y eléctrico se realiza por separado [18]. En la Fig. 2 se muestra el mecanismo de operación básico de los tres sistemas.

En las baterías y las celdas de combustible la energía eléctrica, se genera debido a la conversión de una energía química a través de reacciones redox en el ánodo y el cátodo. Las reacciones en el ánodo se llevan a cabo de forma común en el electrodo

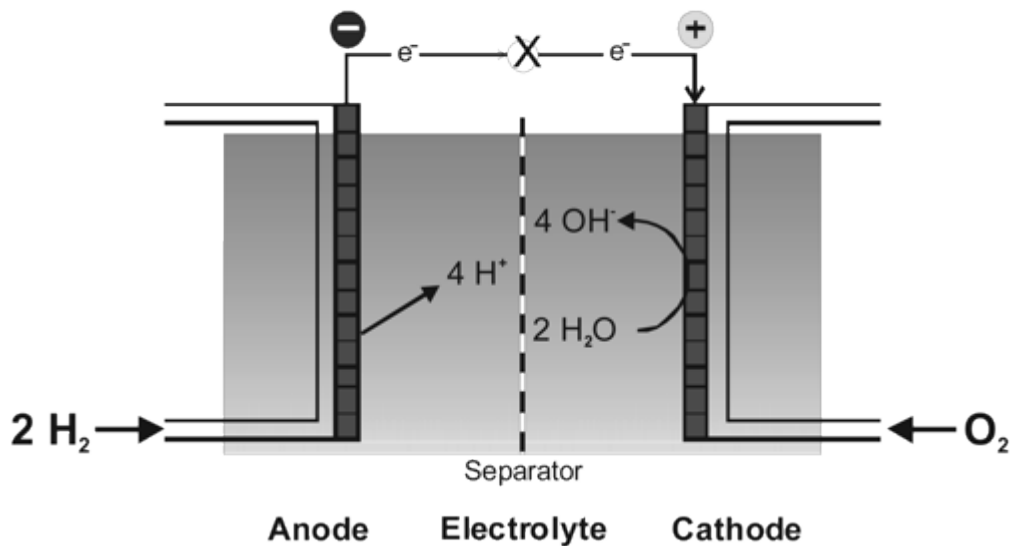
de potencial más negativo y el cátodo se identifica como el metal de potencial más positivo. Una diferencia significativa entre una batería y una celda de combustible, está relacionada a la ubicación del almacenamiento y conversión de energía.

Las baterías son sistemas cerrados, donde el ánodo y el cátodo son el medio de transferencia de carga, además de que el almacenamiento y conversión de energía se llevan a cabo en el mismo compartimento, en comparación, una celda de combustible es un sistema abierto en donde los electrodos son únicamente el medio de transferencia de carga, además el combustible que promueve la reacción redox se entrega desde el exterior de la celda, este puede ser de Oxígeno, Hidrógeno, entre otros. De esta forma, el almacenamiento de combustible se encuentra en un tanque exterior y la conversión de energía se lleva a cabo dentro de la celda de combustible, por lo tanto, se ubican de forma separada.

A diferencia de los dos sistemas anteriores, los supercapacitores no entregan energía a través de reacciones redox, están basadas en la forma de almacenar energía y distribución de los iones desde el seno de la solución hacia la superficie de los electrodos, dependiendo del tipo de almacenamiento de energía, los supercapacitores pueden estar divididos en EDLC (Capacitor eléctrico de doble capa, por sus siglas en inglés), y pseudocapacitores [19].



# Fuel Cell

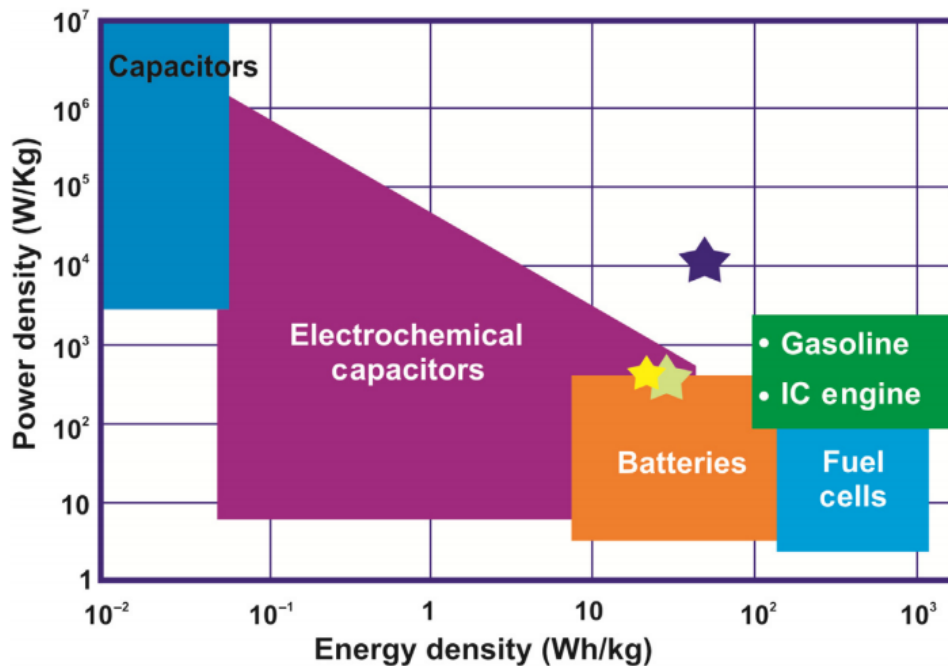


**Figura 2** Diferencias entre batería, celda de combustible y supercapacitor [20]

Estos sistemas de energía tienen diversas aplicaciones dependiendo de la potencia, desde su acoplamiento a métodos convencionales y no convencionales de producción de energía eléctrica a gran escala, hasta dispositivos portátiles [21]. Uno de los retos más grandes que presentan estos dispositivos electroquímicos es debido a la gran cantidad de requerimientos a satisfacer, como lo es la densidad energética ( $\text{W h kg}^{-1}$ ), energía almacenada por unidad de peso/volumen, densidad de potencia ( $\text{W kg}^{-1}$ ), capacidad específica ( $\text{mA h g}^{-1}$ ), ciclo de vida, costo y seguridad ambiental.

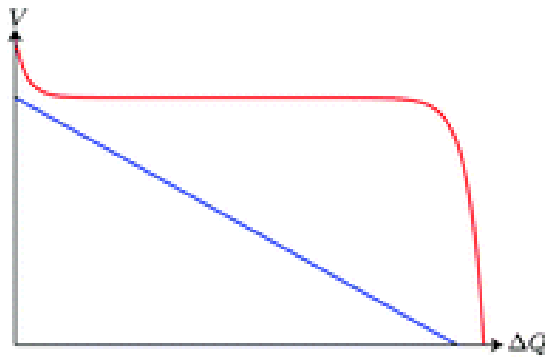
La correlación que existe entre diferentes sistemas de almacenamiento de energía electroquímica se muestra en la Fig. 3 en función de la densidad de potencia vs. densidad de energía, la densidad de energía es determinada por el producto de la carga Faradaica,  $Q$ , extraíble del sistema a un potencial  $V$ , por gramo o kilogramo de material activo, mientras que la densidad de potencia corresponde a una cierta velocidad de descarga de alguna resistencia de carga a una densidad de corriente particular [22].

Ahora bien, por ejemplo, la energía de un capacitor típicamente es baja, esto quiere decir que el voltaje suministrado es una función importante al descargar el dispositivo, mientras que la capacidad de salida de las baterías es relativamente estable, otro ejemplo es con las celdas de combustible, estas permiten una energía de almacenamiento alta, pero su salida de potencia es baja, las baterías de Li-aire pueden también tener altas densidades de energía, pero bajas potencias [23].



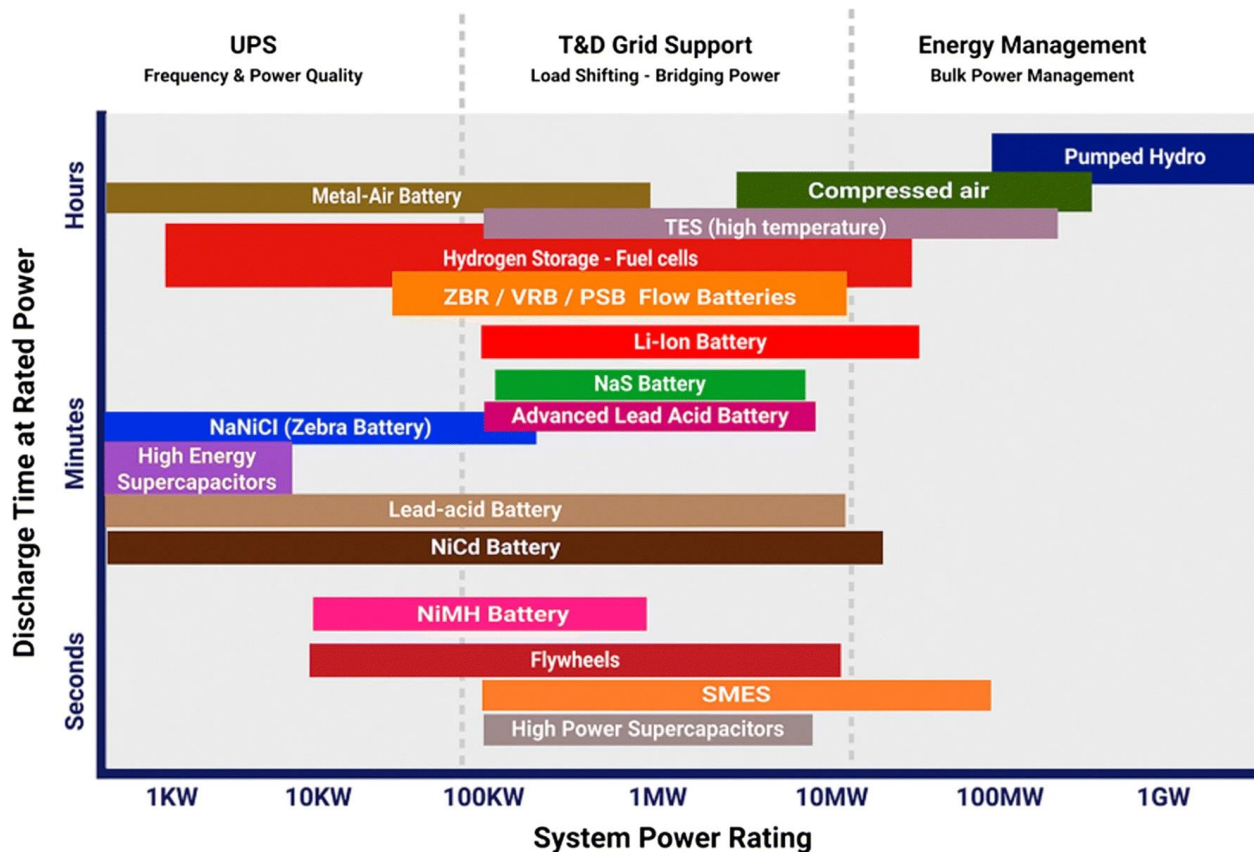
**Figura 3** Gráfica de Ragone, comparación de diferentes métodos de almacenamiento de energía [23]

Por otra parte, la operación de estos dispositivos electroquímicos, se basa en la fuerza electromotriz (fem, por sus siglas en inglés), en función de convertir un potencial químico en potencial eléctrico. En la Fig. 4 se muestra una gráfica típica de una batería y un capacitor, si el capacitor se carga y sus terminales son conectadas a una carga externa, la corriente fluye entre las terminales a expensas del potencial de descarga, el capacitor (curva azul) entonces no puede conducir una corriente a lo largo del circuito y por lo tanto no tiene fem. por lo contrario, una batería tiene una relación no lineal, es decir, no electroestática entre el voltaje y la corriente, que se muestra en la curva roja. Esto refleja la presencia de una fuerza electromotriz dentro de la batería que mantiene la diferencia de voltaje entre las terminales de forma casi constante, hasta que la reserva de combustible se agote. Al cargar un supercapacitor se involucra la separación de cargas reversibles, por otra parte, al cargar una batería, se produce un combustible químico que es consumido irreversiblemente durante la descarga. La batería actúa como un motor químico, donde funciona, de forma imaginaria como una bomba en la interfase electrodo/electrolito, esto impulsa el flujo de corriente en el circuito externo. La “presión” producida por esta “bomba” actúa sobre el flujo de los electrones, que resulta ser el origen de la fem. El potencial a circuito abierto, es de hecho igual a la fem [24].



**Figura 4** Voltaje vs. corriente integrada de un supercapacitor (curva azul) y batería (curva roja).

Por otra parte, los diferentes dispositivos de almacenamiento de energía, se muestran en la Fig. 5, en esta gráfica se muestran las aplicaciones para cada uno de ellos dependiendo de la potencia máxima que pueden alcanzar. Esto es de gran importancia debido a que las baterías metal-aire pueden ser utilizadas en aplicaciones de baja potencia como es el objeto de este trabajo, además de proveer una mayor duración que la mayoría de los dispositivos.



**Figura 5** Comparación del tiempo de descarga y la potencia nominal de varias tecnologías de almacenamiento de energía [25]



### 1.1.3 Funcionamiento de una batería típica

Los componentes principales de una batería convencional se conforman por dos electrodos (positivo y negativo), separados por un electrolito, en donde el voltaje de la batería es la diferencia entre ambos electrodos, se pueden catalogar como baterías primarias (no recargables) o baterías secundarias (recargables), existen muchos tipos de baterías, como por ejemplo la que se muestra en la Fig. 6, pero sus principales diferencias están en la química de cada material del electrolito y de electrodo; sin embargo, solo unas cuantas son consideradas buenas en cuestiones de recargabilidad, debido a la capacidad de revertir las reacciones electroquímicas en ambos lados de los electrodos, es decir, con electrodos bifuncionales [26].

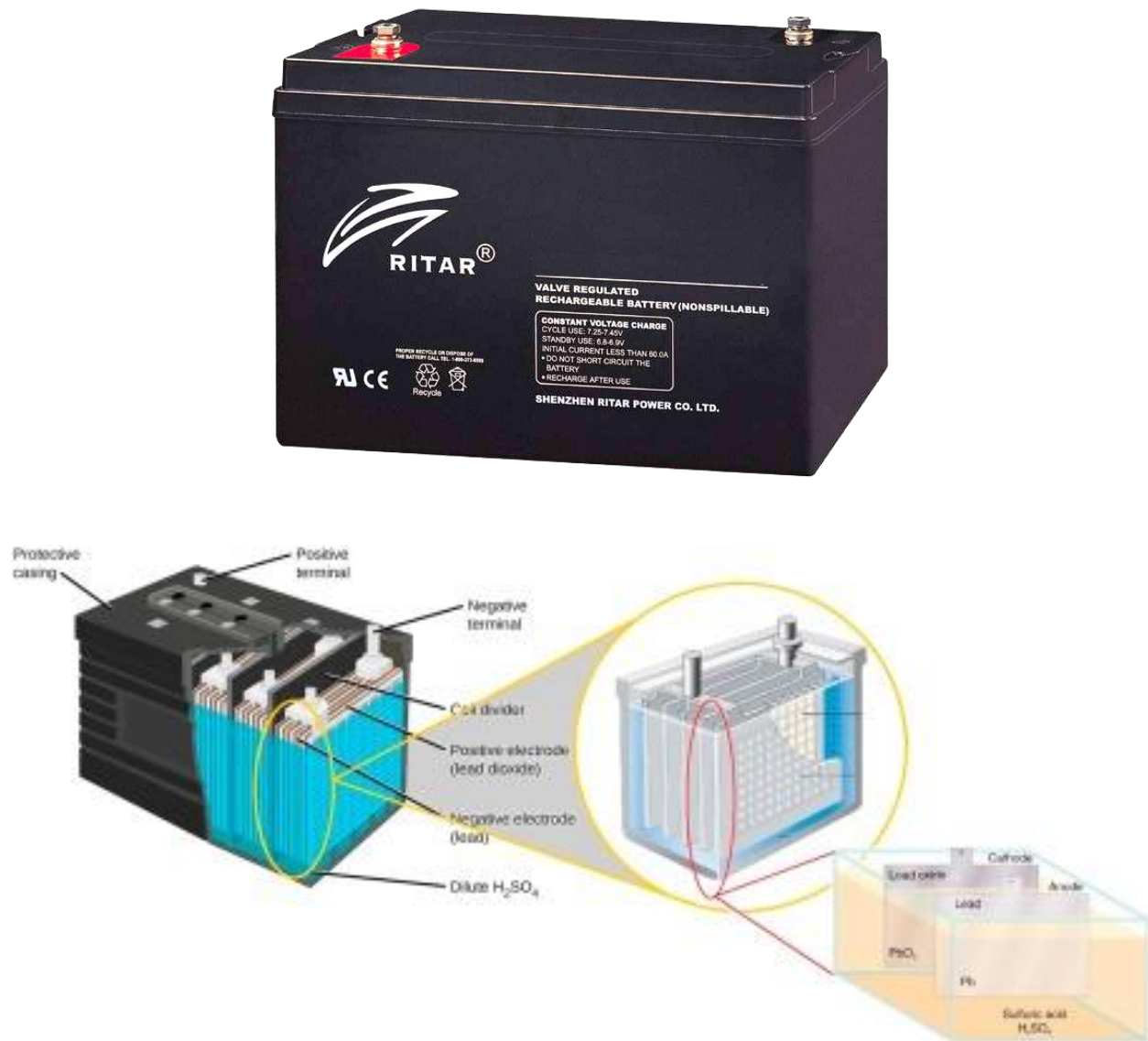
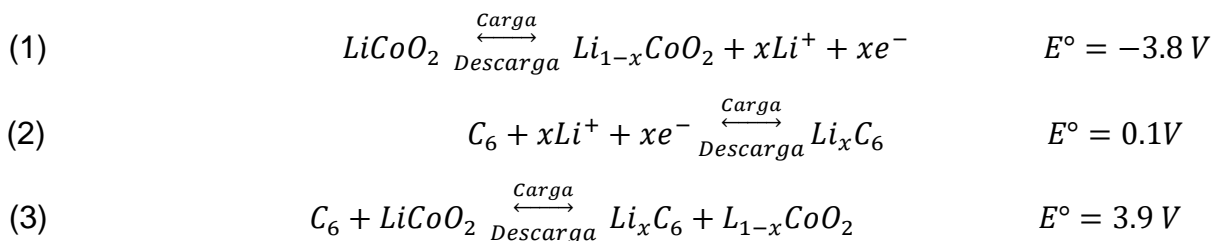


Figura 6 Batería de Pb – ácido y esquema interno [27].

### 1.1.4 Batería Ion-Litio

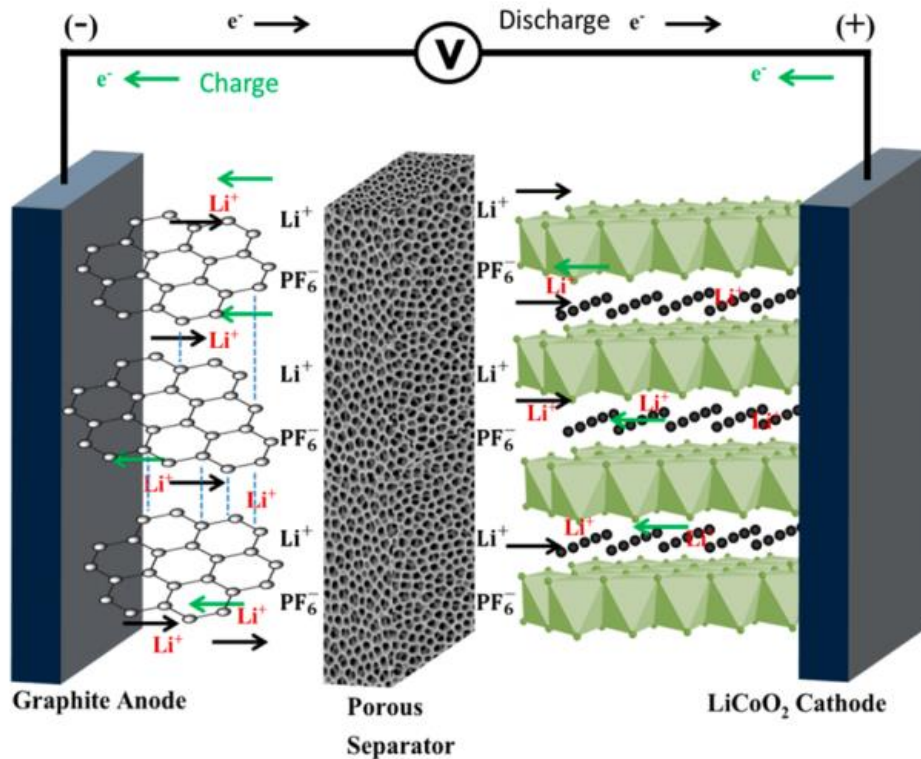
Las baterías de Ion-Litio son características por tener una alta densidad energética, gran potencial de celda y su uso como baterías secundarias, lo que las convierte en la tecnología predilecta para su uso en dispositivos portátiles y herramientas eléctricas [28]. El principio de carga y descarga, tomando en cuenta al  $\text{LiCoO}_2$  y grafito como los materiales de electrodo más comunes (y a manera de ejemplo, ver Fig. 7), donde la reacción (1) se lleva en el electrodo positivo, la reacción (2) en el electrodo negativo y la reacción general de la batería (3) [29–31].



A pesar de ello, el Litio tiene su contraparte negativa que muestra sus problemas medioambientales y de seguridad, en este último rubro se consideran peligrosos debido a que es usual que sean sometidos a condiciones anormales de uso, estos incluyen los comportamientos de abuso mecánico como es el aplastamiento, la caída, vibración, etc., que produce una falla inmediata y como resultado se obtiene una fuga térmica de la batería, los comportamientos de abuso electroquímicos constan de la sobrecarga, sobredescarga, cortos circuitos, generación de gas, etc., esto provoca la formación de dendritas de Litio, la disolución del colector de corriente, descomposición exotérmica de los electrolitos y generación de calor, por último, el abuso térmico que consiste en el calentamiento externo, gases de combustión, etc., [32] además de que este tipo de sistemas tiene un alto riesgo de explosión, debido a la naturaleza del Li y los electrolitos acuosos, sin embargo, cabe destacar que actualmente se están desarrollando dispositivos basados en Li, más seguros y confiables [33, 34], a pesar de ello, la búsqueda de nuevos materiales que sean capaces de sustituir al Litio resulta ser factible y atractiva principalmente por los problemas medioambientales que el Li ocasiona, desde su extracción hasta su incorrecta disposición final ya que este tipo de dispositivos contiene metales pesados, químicos orgánicos y plásticos [35].

A pesar de que existen diferentes fuentes de extracción de Li alrededor del mundo [36], la mayor cantidad de este se encuentra en Bolivia, Chile y Argentina [37], considerados como los mayores productores de Li. Además, debe considerarse que

los compuestos no deseados en el proceso de extracción del Li, requieren de tecnologías específicas para su posible separación y aprovechamiento.



**Figura 7** Representación esquemática de una batería Ion-Li [38]

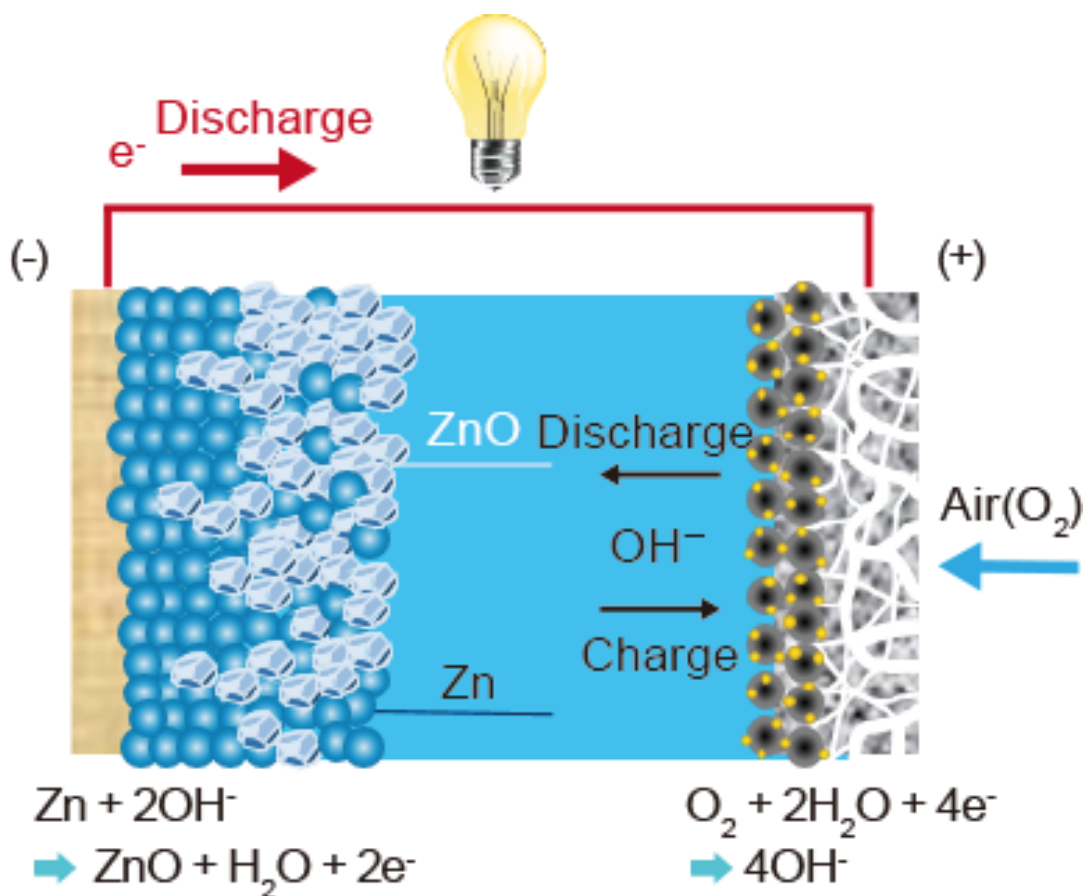
### 1.1.5 Batería metal-aire

La batería metal-aire es una combinación entre las baterías tradicionales y las celdas de combustible, posee un ánodo metálico, cátodo respirador de aire con propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas y un electrolito comúnmente acuoso [39], una de sus principales ventajas con respecto a las celdas de combustible es debido a que no requieren de un sistema de almacenamiento de Oxígeno para proveer energía, por consiguiente la densidad energética de la batería metal-aire es mayor [40].

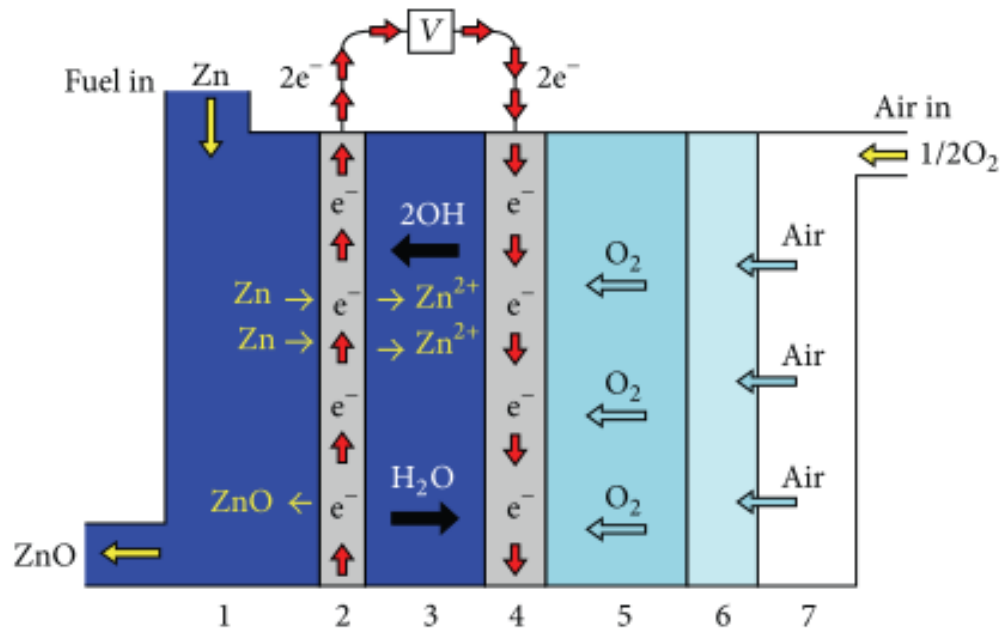
Los primeros diseños de celda para este tipo de dispositivos, utilizaban Oxígeno disuelto en el electrolito, debido a que es el oxidante por excelencia gracias a su disponibilidad y bajo costo; sin embargo, la cantidad de O<sub>2</sub> que puede disolverse en un medio acuoso es muy baja, por lo que posteriormente se empleó el uso de electrodos de difusión de gas (GDE, por sus siglas en inglés) que permiten la entrada de Oxígeno a una concentración 10 mM, gracias a esto es posible obtener densidades de energía teórica mucho más altas que las que proporcionan las baterías de Ion-Litio [41]; Sin embargo, uno de sus retos principales se encuentra

relacionado con el cátodo respirador de aire, que presenta una cinética lenta y resulta en un valor muy grande de sobrepotencial de electrodo, debido a esto se obtiene una baja eficiencia energética, corta vida útil y son afectados por envenenamiento de CO<sub>2</sub> proveniente del aire [42], además se requieren electrocatalizadores bifuncionales que mejoren las reacciones de reducción/evolución de oxígeno (ORR y OER, por sus siglas en inglés) [43].

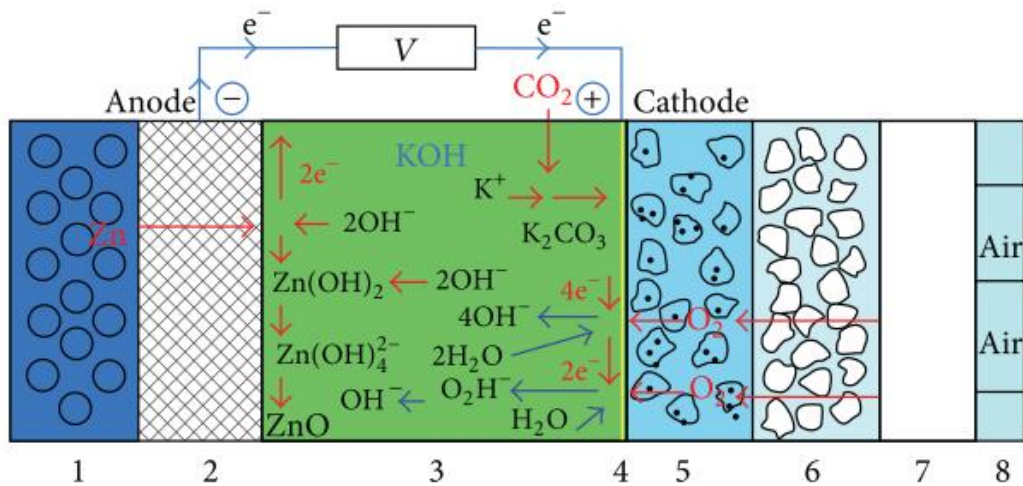
Los problemas, componentes y reacciones de una batería metal-aire y una celda de combustible metal-aire son similares; sin embargo, el primero es un dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía (Fig. 8), en donde su desempeño depende en gran medida del ánodo metálico, mientras que en su interior no existe un flujo del electrolito, y el segundo es un dispositivo de conversión de energía, como el que se muestra en la Fig. 9, con él se puede proveer energía, siempre y cuando exista un flujo constante de combustible. En ambos casos se considera al ánodo como un electrodo de sacrificio, y su recarga consiste en el cambio del electrodo anódico por uno nuevo.



**Figura 8** Representación esquemática de, a) batería Zn-aire y, b) reacciones electroquímicas [44]



- (1) Fuel/Zn      (3) Electrolyte      (5) Catalyst layer      (7) Fuel/air  
 (2) Anode      (4) Cathode      (6) Diffusion layer

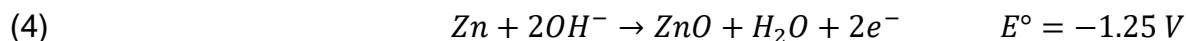


- (1) Zinc powder      (5) Catalyst layer  
 (2) Current collector net      (6) Diffusion layer  
 (3) KOH      (7) PTFE layer  
 (4) U-type current collector slice      (8) Atmosphere

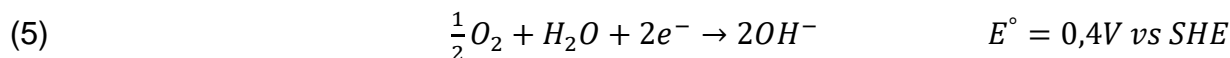
**Figura 9** Representación esquemática de, a) celda de combustible Zn-aire y, b) reacciones electroquímicas [45]

Este dispositivo electroquímico se rige bajo las siguientes reacciones:

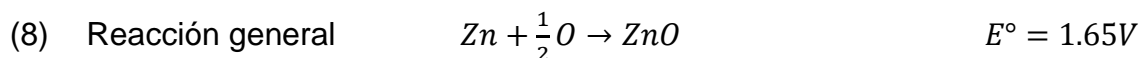
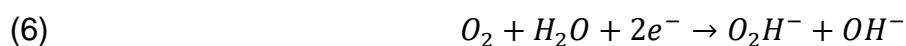
- (1)  $Zn + 2OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$   
 (2)  $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$   
 (3)  $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$



Cabe destacar que las especies que contienen Zn (II) tal es el caso de los Óxidos de Zinc, hidróxido de Zinc, ion zincato, dependen de la temperatura y concentración de los iones hidroxilo según la siguiente ecuación:



Sin embargo, la reacción anterior presenta un camino directo vía cuatro electrones en donde la reducción a iones hidroxilo ocurre solo en presencia de catalizadores específicos, sin esos catalizadores la reducción electroquímica ocurre vía dos electrones y es la reacción catódica de la celda Zinc-aire



### 1.1.6 Metales anódicos para baterías metal-aire

En la literatura se encuentran reportadas diferentes baterías metal-aire con ánodos metálicos de Aluminio, Hierro, Cadmio, Magnesio, Litio, Sodio, Potasio y Zinc; sin embargo, es necesario conocer y elegir el metal más adecuado para desarrollar dispositivos funcionales, duraderos, seguros y ambientalmente amigables.

**Tabla 2** Comparación de diferentes baterías metal-aire y baterías ion Litio [40]

Battery systems	Li-ion	Li-air	Na-air	Mg-air	Al-air	K-air	Zn-air	Fe-air
Year invented	1980	1996	2012	1966	1962	2013	1878	1968
Metal price [US\$ kg <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup>	20	20	2.5	2.3	1.9	1.0	2.6	0.5
Nominal cell voltage [V]	3.2-3.85	2.96	2.27	3.09	2.71	2.48	1.65	1.28
Theoretical energy density [Wh kg <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>	265	3458	1106	2840	2796	935	1086	763
Electrolyte	Aprotic	Aprotic	Aprotic	Saline	Alkaline/saline	Aprotic	Alkaline	Alkaline

Como se puede observar en la tabla 3, la batería Li-aire posee una gran densidad de energía teórica de 3458 W h kg<sup>-1</sup>; sin embargo, no es posible utilizar electrolitos acuosos a causa de su gran reactividad con el agua, de tal manera es requerido el uso de interfaces formadas por medio de electrolitos sólidos; no obstante, estas pueden disminuir inesperadamente los comportamientos electroquímicos y no se adaptan de forma adecuada a los cambios morfológicos del Litio en sus procesos de carga y descarga, además se pueden ocasionar fracturas mientras estas reacciones se llevan a



cabo, de esta forma, existe una pérdida de actividad del ánodo, que conlleva a una degradación del mismo.

Otro de los problemas asociados al ánodo de Litio es la distribución poco uniforme de la corriente, esto es con relación a la composición de la capa del material que conduce a la formación de dendritas que generan un corto circuito en la batería. Finalmente, puede existir un incremento de la corriente en los bordes del electrodo lo que produce una condición exotérmica, dando lugar a un latente riesgo de explosión, todo esto aunado a los problemas medioambientales que el uso de Litio ocasiona [46].

El Aluminio es un metal de uso frecuente para el desarrollo de baterías metal-aire, su densidad de energía teórica es cercana a la del Litio; no obstante, el Al tiene potenciales de reducción bastante bajos (-1.662V), esto conlleva a una descarga a través de la reacción de evolución de Hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) a su vez, es termodinámicamente inviable electrodepositarlo debido a su potencial estándar negativo, esto causa que la HER se lleve a cabo antes de que se pueda depositar el Al [47]. Otros procesos limitantes son la formación de una capa de óxidos y de productos de corrosión que, en conjunto, disminuyen la actividad del metal anódico y por consecuente, restringen el funcionamiento de la batería [48].

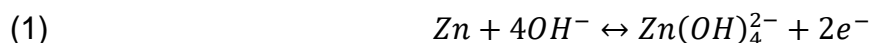
A pesar de que el Magnesio tiene una densidad de energía teórica de 2840 W h kg<sup>-1</sup> (mucho más cercana al del Litio), al igual que el Al, tiene un potencial de reducción bastante bajo (-2.372 V) [48], además, se lleva a cabo un proceso de corrosión que surge a partir de la reacción entre el electrodo y el electrolito; por último, posee una cinética lenta para la reacción de reducción de Oxígeno en el cátodo de aire [49].

### 1.1.7 ZAB

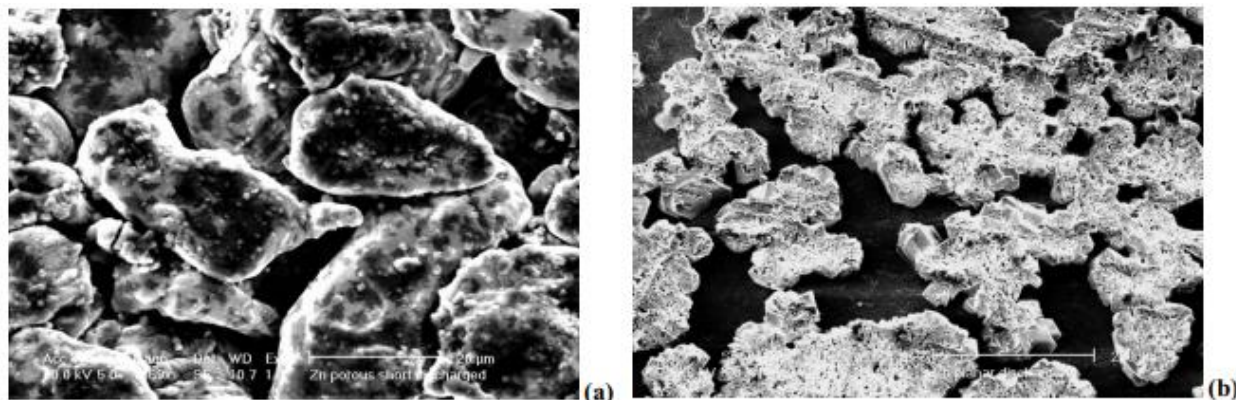
Por otra parte, el Zinc tiene una densidad de energía teórica de 1086 W h kg<sup>-1</sup>, compatibilidad ambiental, bajo potencial de equilibrio, es abundante y fácil de manejar, aunado a esto, el costo de una batería Zinc-aire es menor de 10 \$ kW<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> [50] (solo una fracción del costo de una batería de Ion-Litio).

Una ZAB se rige por las reacciones de carga, descarga y evolución de Hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés). Durante el proceso de descarga, el Zinc se oxida y se solvatan los iones Zn (II) en un electrolito alcalino (Ec. 1).

Reacción del ánodo de Zinc



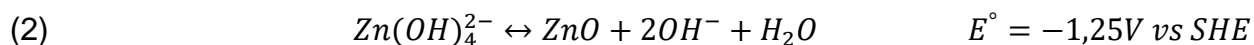
Conforme el ánodo se desgasta, la cantidad de iones en la solución electrolítica incrementa hasta llegar a un punto de sobresaturación en donde no son estables y ocurre la precipitación de estos en forma de óxido [51] (Ec. 2), esto ocasionará una resistencia interna adicional y bloqueará los canales porosos del electrodo como se observa en la Fig. 10, dando lugar a la disminución de los sitios activos del electrodo, evitando que se lleve a cabo la reacción electroquímica.



**Figura 10** Micrograffías SEM de los ánodos de Zinc oxidados: a) ánodo poroso y b) ánodo plano, el ánodo plano muestra la formación de óxido de Zinc cristalino debido al proceso de descarga [52]

El ánodo de Zinc resulta afectado por la HER (reacción 5) al entrar en contacto con una solución acuosa de KOH, químicamente existe una liberación de Hidrógeno, a diferencia del Al y Mg, su potencial de reducción de Hidrógeno es más negativo, por lo que la formación de Hidrógeno es menor y mucho más lenta; A pesar de ello, esta característica del Zinc no es suficiente para prevenir una baja eficiencia de utilización y un aumento en la presión interna de la celda que provoca la electrolisis del agua, esto significa que se genera una disminución del ciclo de vida de la ZAB.

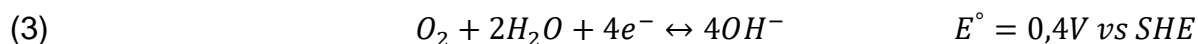
La velocidad de corrosión del Zinc depende del sobrepotencial de la reacción de evolución de Hidrógeno, sobre un electrodo de Zinc en un electrolito dado, para disminuir esta velocidad de corrosión es posible utilizar metales con potenciales más negativos [53] de HER en el electrodo.



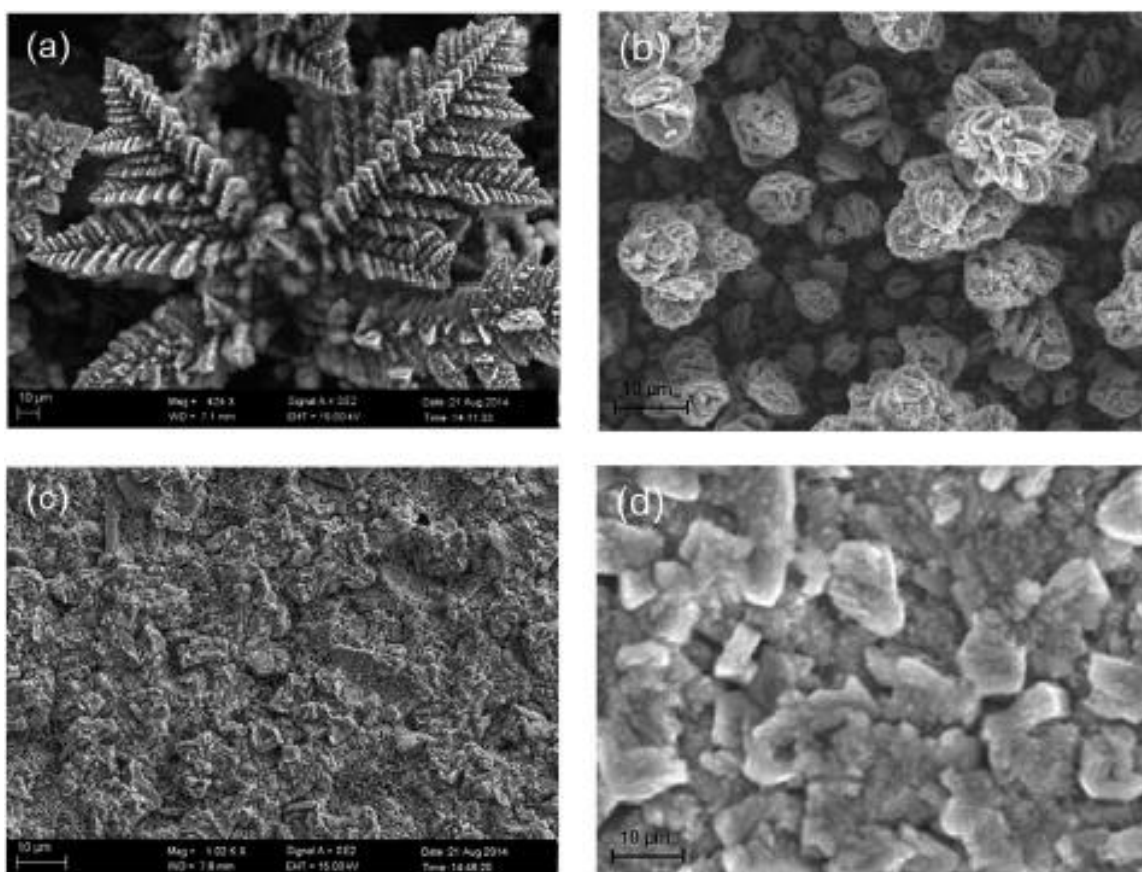
Los electrones liberados fluyen a través del circuito eléctrico exterior y se unen a la reacción de reducción de Oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) en el cátodo (3). En donde se forman los iones hidroxilo para que se lleve a cabo nuevamente la reacción (1)



## Reacción del cátodo respirador de aire



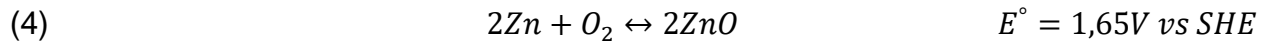
El proceso de carga se lleva a cabo cuando los iones Zn (II) que se encuentran en el electrolito, se reducen y se depositan sobre la superficie del ánodo y las reacciones (1) y (2) ocurren en sentido contrario, la reacción de evolución de Oxígeno se lleva a cabo en el cátodo siguiendo la reacción (3) en sentido inverso. Conforme la carga se lleva a cabo, se forman dendritas como se muestran en la Fig. 11, que ocasionan una desconexión del ánodo debido a su tendencia a fracturarse y precipitarse, generando pérdidas en la capacidad de la batería. Además, el crecimiento de la dendrita puede generar contacto con el cátodo y ocasionar un corto circuito.



**Figura 11** Micrografías SEM de diferentes morfologías de Zinc electrodepositado bajo diferentes densidades de corriente en una solución 7 M KOH con 0.6 M de óxido de Zinc, (a) 100 mA cm<sup>-1</sup> por 10 minutos, (b) 20 mA cm<sup>-1</sup> por 50 minutos, (c) 10 mA cm<sup>-1</sup> por 100 minutos [54]

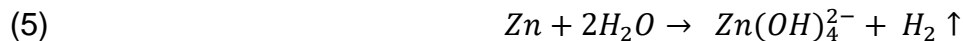
La reacción general de ambos procesos se simplifica (4) obteniendo un potencial teórico de celda de 1.65 V vs. SHE [40].

## Reacción general



Por último, el electrolito se encuentra expuesto al ambiente externo debido al cátodo respirador de aire, por lo que el CO<sub>2</sub> puede contaminarlo y producir la precipitación de la sal; bloquear los poros en el electrodo de aire (5 y 6), referente al uso prolongado de la batería, el electrolito puede evaporarse o diluirse según los niveles de humedad del ambiente.

## Reacción de evolución de Hidrógeno



## Envenenamiento por carbonatos



El proceso de descarga, antes descrito se puede visualizar por medio de gráficas como por ejemplo la Fig. 12, en donde en primera instancia se puede ubicar el voltaje ideal, este resulta ser el voltaje teórico de la batería, para el caso de la ZAB (1.65 V), la cantidad de energía eléctrica generada en una batería corresponde a la energía libre de Gibbs, de los productos y de los reactantes, este es el potencial teórico de la batería que corresponde a  $\Delta G$ :

$$E = \frac{-\Delta G}{2F}$$

En la práctica, este voltaje no resulta ser constante debido a pérdidas operacionales causadas por diversos problemas. Además, esta curva se caracteriza por la relación que existe entre el voltaje y la corriente, por lo que recibe el nombre de curva de polarización.

Los tres problemas principales que causan las pérdidas por polarización se dividen en tres zonas, la primera de ellas (zona I) se le denomina, pérdidas por activación. Estas no son lineales con respecto a la corriente y rápidamente muestran una caída de potencial en el potencial a circuito abierto ( $fem$ ) con el incremento de la corriente, cabe mencionar que las pérdidas para un ánodo y un cátodo son diferentes, debido a la doble capa eléctrica de cada material, estas pérdidas están fuertemente relacionadas a la barrera energética para la oxidación y la reducción en los electrodos, aunado a esto

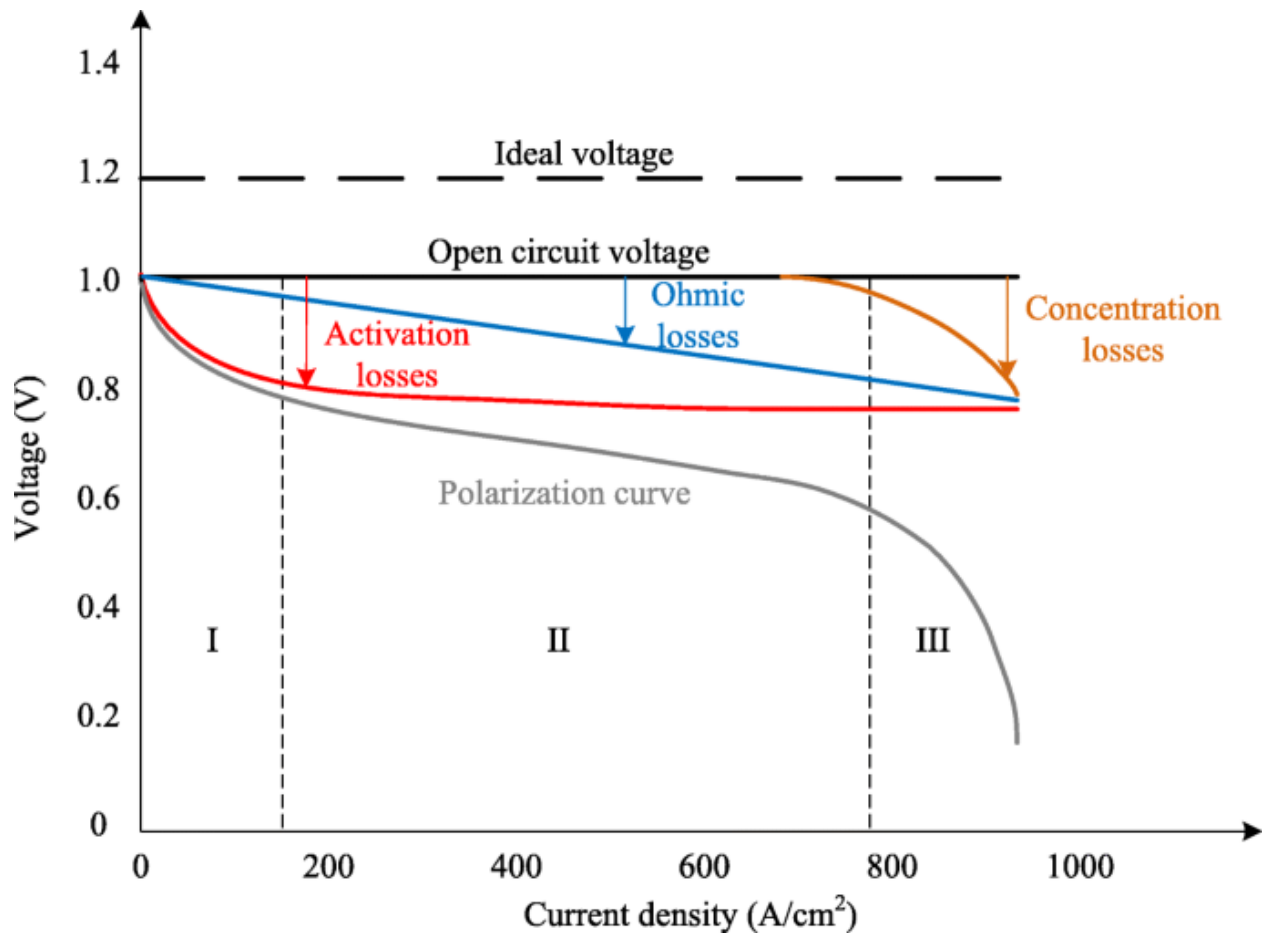
dependen del material catalizador, de la actividad del reactante y de la densidad de corriente.

En la zona II se encuentran las pérdidas óhmicas, se relacionan a las pérdidas de voltaje causadas por la resistencia asociada a los electrodos, el electrolito y todas las conexiones eléctricas del sistema. Estas pérdidas son proporcionales a la densidad de corriente, además es posible que influya el tipo de material, estructura y temperatura.

Finalmente, la zona III, denominada pérdidas por concentración, resultan de una caída de concentración de los reactantes en la superficie de los electrodos y depende fuertemente de la densidad de corriente, la actividad del reactante y la estructura del electrodo.

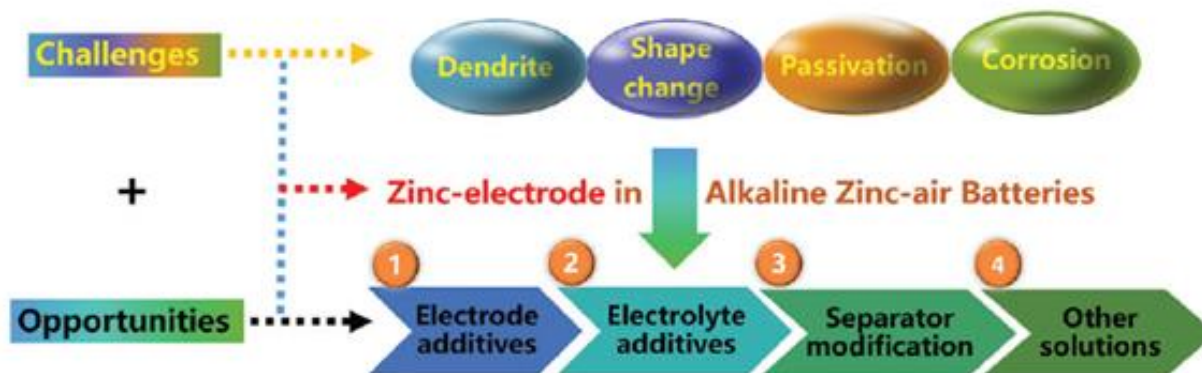
El balance entre la velocidad de transporte de especies electroactivas y la velocidad de consumo en la interfase determina la corriente máxima del sistema, los procesos de transporte son convección, difusión y migración.

La migración transporta la especie iónica hacia o lejos del electrodo debido al efecto del campo eléctrico, la difusión, corresponde al transporte del reactante debido al gradiente de concentración, finalmente la convección es el transporte del reactante desde el seno de la disolución conducida de manera natural o forzada [55, 56].



**Figura 12** Ejemplo de una descarga típica de una batería y sus pérdidas por polarización

Por otra parte, en la literatura, se han reportado diversas aleaciones de Zinc con otros metales como el Hg, Pb y Cd, para prevenir la reacción de evolución de Hidrógeno; sin embargo, debido a las consecuencias medio ambientales que ocasionan, son descartables para su uso [57], es por ello que se han realizado estudios con el uso de aleación Zn(II)-Mn-In a diferentes composiciones [58] para evaluar el impedimento de la HER, incluso es posible utilizar inhibidores de corrosión [59] que son añadidos en la síntesis del ánodo para prevenir la formación dendrítica y los cambios de forma o en la incorporación de aditivos en los electrolitos para evitar la HER. De forma resumida, la Fig. 13 muestra las áreas de oportunidad presentados anteriormente para desarrollar ZABs eficientes y las posibles soluciones a dichos conflictos.



**Figura 13** Visión general de los desafíos y múltiples oportunidades para los electrodos de Zinc en ZAB alcalina [60]

Debido a que la mayoría de estos retos se manifiestan en la superficie/interfase del ánodo de Zinc, las estrategias de nanoingeniería superficiales/interfaciales pueden proporcionar nuevas soluciones.

La pasivación y la resistencia interna, cuando se alcanza el límite de solubilidad de los iones zincato ( $Zn(OH)_4^{2-}$ ) producidos durante la descarga del ánodo de Zinc, como se mostró anteriormente, causa la pasivación y un incremento en la resistencia interna. Este fenómeno limita la profundidad de descarga y la energía específica de la batería Zn-aire, estos problemas pueden resolverse al utilizar una estrategia de nanoingeniería como la porosidad superficial o el uso de estructuras tridimensionales, además del uso de compuestos orgánicos e inorgánicos como óxidos de grafeno o PANI.

Para la corrosión por HER, ocasionada por su alto potencial de reducción (-0.83 V vs. SHE) vs. (-1.26 V vs. SHE para el ánodo de Zinc), causa una pérdida de capacidad, de este modo, se puede resolver al utilizar recubrimientos de compuestos metálicos que posean grandes sobrepotenciales para la HER, por ejemplo,  $Bi_2O_3$ .

En el caso del crecimiento dendrítico y el cambio de forma, estos se dan debido a la distribución/consumo desigual de los iones metálicos de Zinc, este fenómeno tiene un gran impacto en la estabilidad de la batería Zn-aire, por lo que se pueden proponer métodos como el uso de recubrimientos uniformes de capas nanométricas de  $CaCO_3$  sobre la superficie del ánodo de Zinc, para regular la distribución de la concentración de iones de forma más efectiva, también es posible el uso de recubrimientos en base a aditivos orgánicos, tal es el caso del hidrogel de poliacrilato de Sodio, en este sentido los iones de acrilato promueven la formación de una interfase de electrolito cuasi-sólida que inhibe el crecimiento dendrítico del Zinc [61].

El surgimiento de la nanotecnología se debe gracias al invento del microscopio de efecto de túnel y del microscopio de fuerza atómica en el año de 1980, desde entonces la caracterización a nivel atómico, y las técnicas de síntesis han desarrollado un creciente interés en la investigación a nanoescala. Recientemente el empleo de materiales a nanoescala ha sido utilizado en baterías primarias y secundarias, es decir no recargables y recargables. Su aplicación es muy amplia, desde la protección a ánodos de grafito por medio de nanorecubrimientos, electrodos nanoestructurados en donde se incluye nanopartículas, nanoalambres y nanotubos, debido a que mejoran el desempeño de las baterías. Además, la nanoingeniería ofrece una oportunidad de mejorar el desempeño electroquímico ya que provee una estructura adecuada, acorta las rutas de transporte iónico y disminuye la tensión generada durante el ciclo de una batería. De esta manera, es posible resolver los problemas asociados al ánodo de Zinc, mediante su diseño a nanoescala [62].

De este modo, se ha encontrado que estas estrategias de nanoingeniería juegan un rol muy importante en función de resolver la corrosión, la pasivación, la formación dendrítica y el cambio de forma del ánodo de una batería Zinc-aire, así mismo mejora la estabilidad y la densidad energética de la batería.

Es posible seccionar a la nanoingeniería en tres principales estrategias: Ingeniería de materiales en el ánodo de Zinc, efectos superficiales y modificaciones al electrolito como lo muestra la Tabla. 3, donde se observan las estrategias generales, específicas, los efectos que puede mitigar dicha estrategia y finalmente, la aplicación de la misma. Para el desarrollo de este trabajo se eligió la Ingeniería de materiales en el ánodo de Zinc y en las modificaciones al electrolito, en la primera categoría, se utilizó la nanoestructura y morfología, a través del incremento del área electroactiva del ánodo por medio de papel Carbono (sustrato) y la síntesis de electrodepositos de Zinc sobre dicho sustrato, se encuentra reportada en la literatura, que esta modificación puede promover la disminución de la corrosión, el cambio de forma y la formación de dendritas (en la carga); además, el uso de ciertos compuestos incorporados durante el proceso de electrodeposición, promueven principalmente la durabilidad, como se detalla más adelante en la sección 2 La segunda categoría utilizada en este trabajo, se relaciona al uso de aditivos orgánicos como CTAB, así mismo como el uso de electrolitos de gel poliméricos por medio de PAAK, que disminuyen la corrosión, formación de dendritas, pasivación y cambio de forma.

**Tabla 3** Antecedentes

Interfase Zn-electrolito	Estrategia general	Estrategia específica	Efecto mitigado	Referencia
<b>Ingeniería de materiales en el ánodo de Zn</b>	Aleaciones	In, Mg, Al o Ni	Corrosión	[63–65]
	Compósitos	Pd-Co C-N/Ag	Corrosión Formación de dendritas Cambio de forma	[66][67]
	Nanoestructuras y morfología	Gran área electroactiva	Corrosión Formación de dendritas Pasivación	[68][62]
<b>Efectos superficiales</b>	Recubrimientos inorgánicos	Control morfológico Capa protectora inorgánica OG TiO <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cambio de forma Corrosión del Zinc Formación de dendritas	[69–73]
	Recubrimientos poliméricos	Canales selectivos de migración de masa PANI, PPY, PMMA	Corrosión Formación de dendritas Cambio de forma	[74–76]
<b>Modificación del electrolito</b>	Aditivos	Iones metálicos Pb, S, In, Bi Surfactantes CTAB, SDBS PEG, PANI, PMMA	Corrosión Formación de dendritas Pasivación Cambio de forma	[63, 77–80]
	Electrolitos de gel poliméricos	Evitar fugas Retener moléculas de agua y KOH PEO, PVA, PAA, PAAK	Corrosión Formación de dendritas Pasivación Cambio de forma	[81–84]

### 1.1.8 MFCs

Una  $\mu$ ZACs (MFC, por sus siglas en inglés) es un dispositivo electroquímico que convierte la energía de una reacción química en energía eléctrica, funciona gracias al flujo de dos líquidos llamados combustible y oxidante, que son introducidos dentro de un microcanal que viajan de forma paralela y forman un efecto de co-laminaridad entre el ánodo y cátodo [85].

Este efecto mantiene la separación entre el combustible y el oxidante donde forman una interfaz que actúa como una membrana sólida, como en las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés). Gracias a las bajas velocidades a las que fluyen los líquidos, es posible la difusión de los protones entre los mismos, de esa manera se llevan a cabo los procesos electroquímicos [86], esto resulta ser una ventaja en comparación con la PEMFC, ya que no se generaran pérdidas de rendimiento por transferencia de iones debido a la caída óhmica del separador, atribuidas al secado, humidificación y degradación del mismo. Las MFC se dividen en dos subsecciones, una de ellas es por medio del estado físico de los flujos y en la forma de entrega de la corriente en la superficie del electrodo; además cabe mencionar que dichas características pueden ser aplicadas tanto en  $\mu$ ZACs como en ZABs.

### 1.1.9 Estado físico del combustible y oxidante

- **Combustible líquido y oxidante líquido**

La  $\mu$ ZAC permite el uso de diferentes electrolitos ácidos y alcalinos para optimizar la cinética de los electrodos de forma individual y el potencial de la celda completa. Como por ejemplo, en el estudio realizado por Zhang H. y colaboradores [87], ellos realizaron una comparación sobre los desempeños de la batería al utilizar estas combinaciones de electrolitos tanto en el compartimiento anódico como catódico, además de ello, es necesario considerar las variaciones que ofrecen estos medios acuosos, uno de los parámetros a tomar en cuenta es el potencial a circuito abierto, como se muestra en la Tabla 4, estos no permanecen constantes y pueden afectar de forma positiva o negativa el rendimiento de la celda según los requerimientos necesarios.



**Tabla 4** Potenciales a circuito abierto en una  $\mu$ ZAC a un flujo volumétrico de 0.3 ml/min en ausencia de combustible y oxidante para diferentes combinaciones de medios para el anolito y el catolito

**Potenciales a circuito abierto**

Ánodo	Cátodo	Potencial (V)
1.0 N $H_2SO_4$	1.0 N $H_2SO_4$	-0.058
1.0 N $H_2SO_4$	1.0N $KOH$	0.700
1.0 N $KOH$	1.0 N $H_2SO_4$	-0.680
1.0 N $KOH$	1.0N $KOH$	0.006

Algunos ejemplos de combustibles utilizados son: la urea [88], metanol, ácido sulfúrico saturado de Oxígeno [89] y especies óxido reducción de Vanadio solubles [90], cabe mencionar que en esta categoría, los oxidantes contienen Oxígeno disuelto.

- **Combustible líquido y oxidante gaseoso**

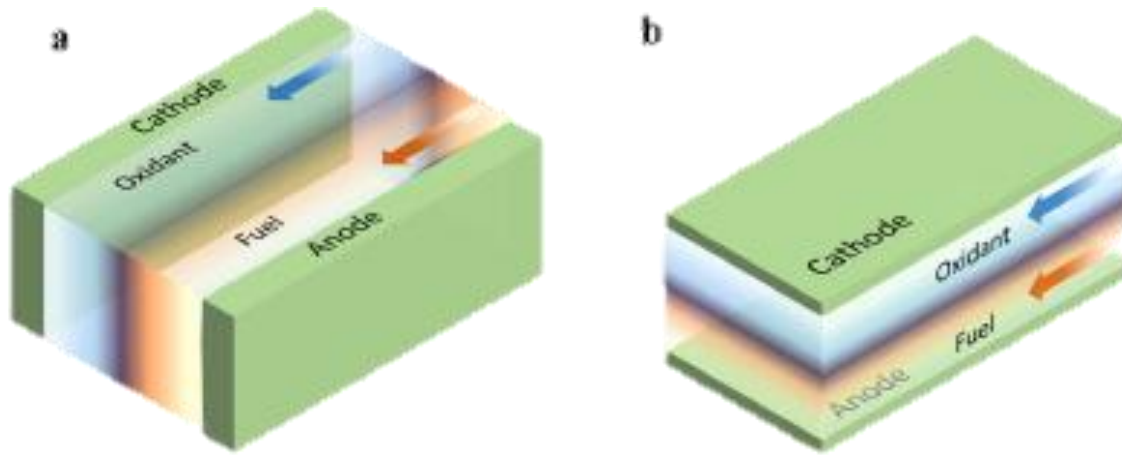
Las celdas de combustible microfluídicas con cátodos respiradores de aire es parte de un avance tecnológico que puede ser usado en aplicaciones de alta eficiencia, gracias a ello, se disminuye la limitación de transferencia de Oxígeno disuelto y la interdifusión entre el combustible y el oxidante.

#### 1.1.10 Flujo del combustible y el oxidante

- **Flujo paralelo al electrodo**

Este diseño, generalmente funciona llevando el combustible y el oxidante sobre los electrodos planos donde, únicamente una parte de los flujos tiene contacto con el recubrimiento catalizador que se encuentra sobre el electrodo conductor como se muestra la Fig. 14 y de esta forma, se llevan a cabo las reacciones electrocatalíticas [91].

Las configuraciones disponibles para formar la interfaz en el microcanal son en forma horizontal y vertical, esto depende principalmente de la ubicación de los electrodos.

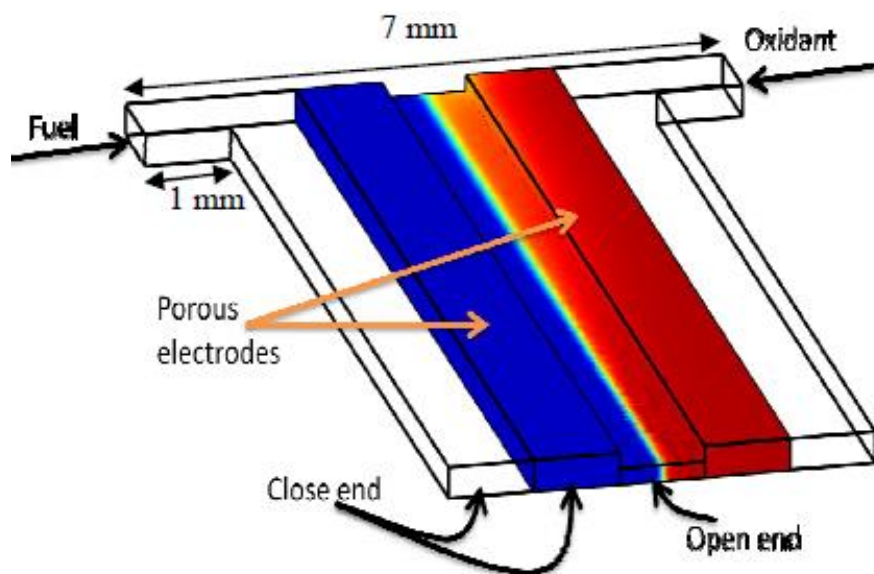


**Figura 14** Esquema de los diseños de flujo sobre electrodo: (a) configuración de electrodo superior-inferior y (b) configuración paralela de lado a lado. El color más oscuro muestra la interfaz de difusión [86]

- **Flujo a través del electrodo**

Una arquitectura de flujo paralelo al electrodo se logra con el uso de ánodos o cátodos bidimensionales, debido a la formación de una capa límite de agotamiento sobre la superficie, en donde, solo una parte del electrolito promueve la reacción electroquímica, de esta manera, tanto el electrolito como el electrodo no se aprovechan en su totalidad y por consiguiente se obtienen bajas densidades de potencia de la celda.

De esta forma, surge la idea de utilizar una matriz tridimensional como la que se muestra en la Fig. 15, en la que sea posible utilizar completamente la profundidad de un electrodo poroso, y por lo tanto una mayor área electroactiva [92]. Al poner en contacto al electrodo poroso de un solo conductor eléctrico [93] con una disolución electrolítica, esta penetra en cada espacio vacío del electrodo y así se aprovecha de forma más eficiente el electrolito y el electrodo, como resultado las eficiencias de la MFC incrementan de forma significativa.



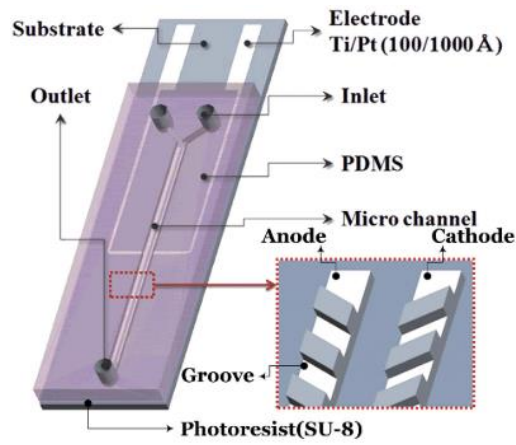
**Figura 15** Esquema de una  $\mu$ ZACs con flujo a través de electrodos porosos [94]

### 1.1.11 Problemáticas de las $\mu$ ZACs y ZABs

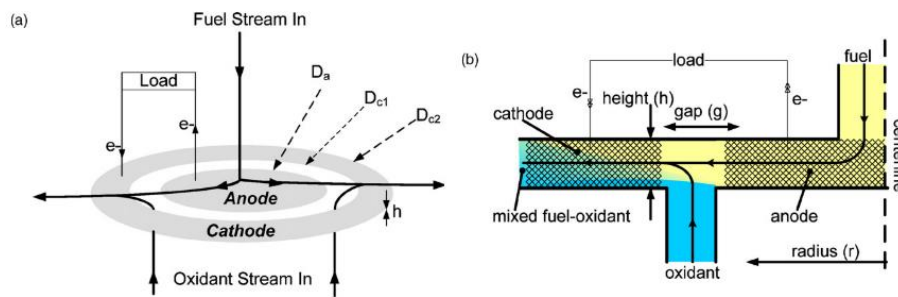
Estos dispositivos electroquímicos experimentan tres dificultades principales que se requieren resolver [92] para desarrollar baterías que sean capaces de generar la energía necesaria para los requerimientos de hoy en día, en los que se comprende: el transporte de masa, la cinética electroquímica y la resistencia óhmica.

La primera es debido al transporte del oxidante del seno de la disolución a los sitios activos del electrodo, que se realiza principalmente por convección/difusión, a la par de, la reducción del entrecruzamiento del combustible y el oxidante [95]; las limitaciones cinéticas que son causadas por, los sobrepotenciales de activación y velocidades de reacción lentas y finalmente la resistencia óhmica que es una desventaja para la eficiencia de la celda, que incluye la resistencia a la transferencia de carga iónica en el electrolito, resistencia eléctrica en electrodos, contactos y conexiones eléctricas.

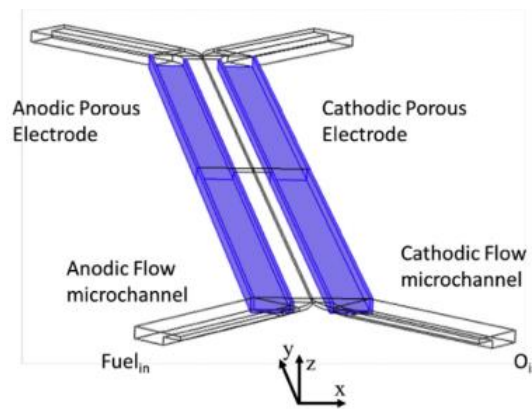
Su diseño también se considera un reto, se ha demostrado que, al utilizar diferentes arquitecturas de celda, se ha logrado una mejora en las versiones anteriormente mencionadas, en función a la disminución de las pérdidas óhmicas, la obtención de una mayor área activa y múltiples entradas de los electrolitos como se muestran en las Fig. 16-18.



**Figura 16** Electrodo ranurado [96]



**Figura 17** Sin membrana de flujo radial [97]



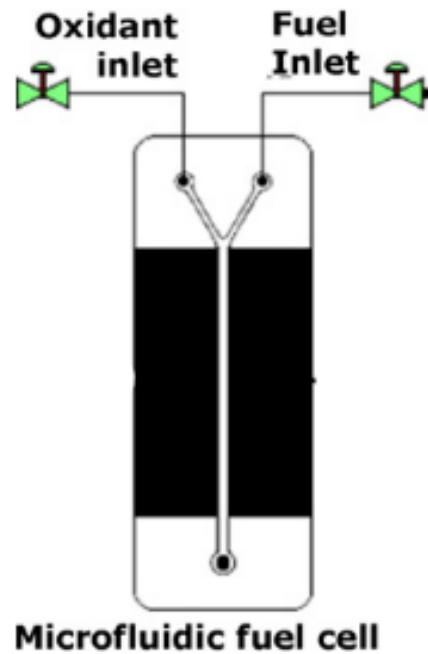
**Figura 18** Múltiples entradas en un microcanal en forma de puente [98]

### 1.1.12 Generaciones de las $\mu$ ZACs y ZABs

Se ha demostrado que, el estado físico, el tipo de flujo de electrolito sobre los electrodos y el diseño completo de una  $\mu$ ZACs juegan un rol muy importante en su desempeño.

- **Flujo sobre los electrodos**

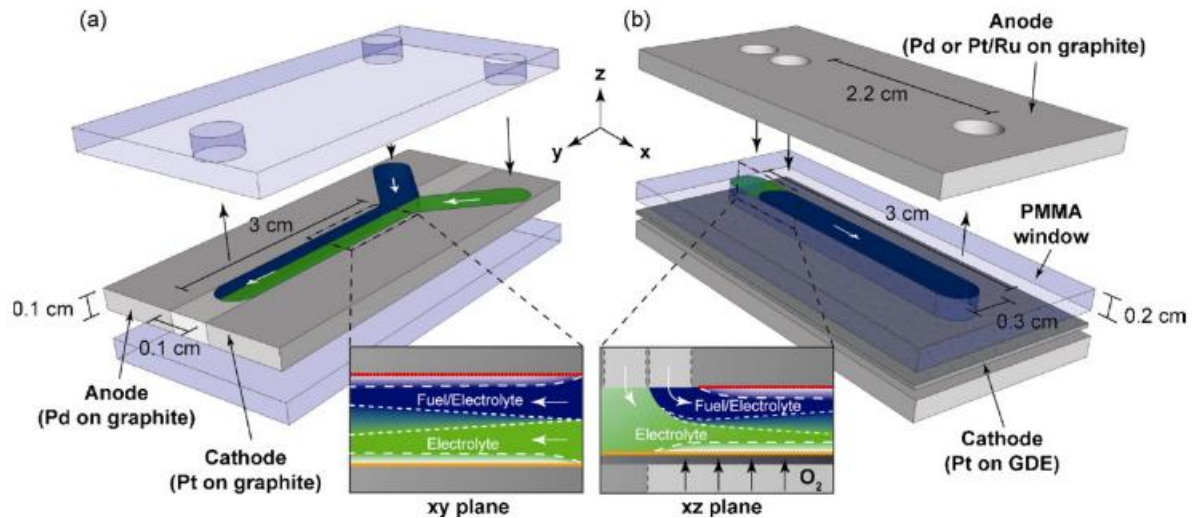
El primer diseño de estos sistemas electroquímicos es bien conocido por su forma en Y, como se puede observar en la Fig. 19, este diseño funciona gracias al ácido fórmico como combustible y Oxígeno como oxidante, posee una arquitectura de flujo sobre los electrodos y obtuvo una densidad de corriente máxima de  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  [99]. fue realizada en base a la primera  $\mu\text{ZAC}$  [100], que fue creada en el 2002.



**Figura 19** Diseño de la  $\mu\text{ZACs}$

- **Flujo sobre electrodo/cátodo respirador de aire**

Gracias a este diseño de celda, se incrementó la densidad de corriente a  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  al utilizar un GDE que se encuentra expuesto al ambiente como se muestra en la Fig. 20, esto debido a que es más eficiente utilizar el Oxígeno que se encuentra en el aire ya que su concentración es mayor que la del Oxígeno que se puede disolver en un medio acuoso.



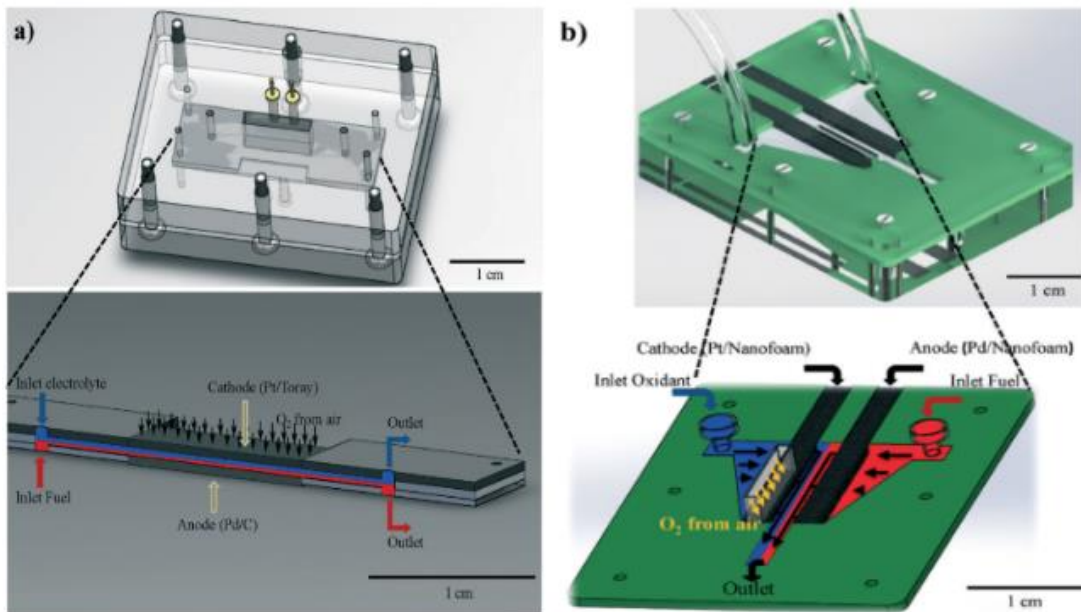
**Figura 20** Comparación de tecnologías a)  $\mu$ ZAC empleando una configuración de Flujo paralelo al electrodo y Oxígeno disuelto en el catolito; b)  $\mu$ ZAC empleando una configuración de flujo sobre electrodo y electrodo catódico de difusión de gas (GDE)

- **Flujo a través del ánodo/flujo sobre el cátodo respirador de aire**

La utilización de un ánodo poroso de Carbono, permitió el incremento de la densidad de corriente a más de  $140 \text{ mA cm}^{-2}$  [101], con ello es posible utilizar una configuración de flujo a través del electrodo anódico, en este dispositivo se obtuvo una disminución de la resistencia óhmica que se presenta en la configuración de flujo sobre electrodo.

- **Flujo a través de los electrodos**

El grupo de investigación Nanomat-lab perteneciente al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), desarrollaron una celda de combustible nanofluídica como se puede observar en la Fig. 21 [102], que permite obtener una densidad de corriente de  $500 \text{ mA cm}^{-2}$ .

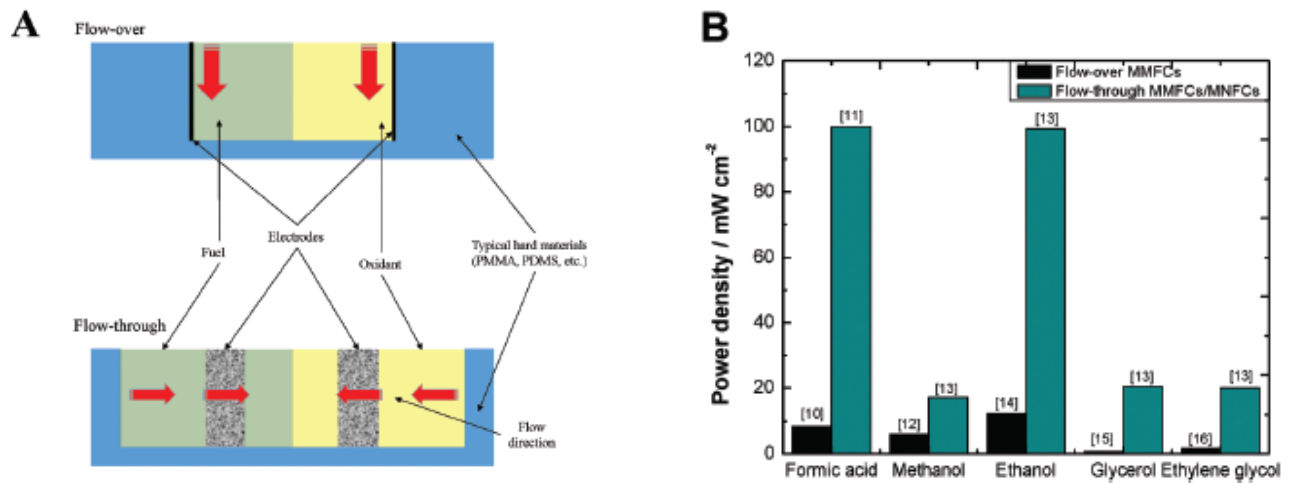


**Figura 21** Comparación de a) una  $\mu$ ZACs clásica de flujo sobre el cátodo respirador de aire y b) una celda de combustible nanofluídica de flujo a través de los electrodos con cátodo respirador de aire

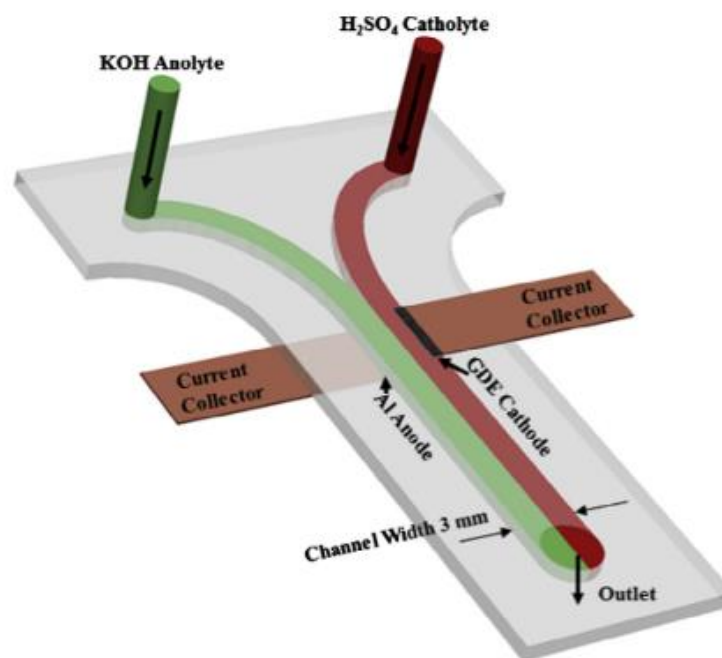
Sus principales características que la hacen superior a las demás, es el uso de nanoespuma de Carbono como ánodo y cátodo que, permite una mayor área electroactiva y el flujo activo de los electrolitos.

En la actualidad, se encuentra reportada información relevante en cuanto a rendimientos de una  $\mu$ ZACs, en la que se utilizan cinco combustibles diferentes con una configuración de flujo sobre los electrodos y flujo a través de los electrodos, en esta última, se obtuvieron densidades de potencia mayores a comparación de los electrodos bidimensionales (flujo sobre los electrodos, Fig. 22); sin embargo, en el 2017 se reportó una  $\mu$ ZAC [103] (Fig. 23), que a pesar de los esfuerzos por promover el uso de electrodos tridimensionales, este utiliza una arquitectura de flujo sobre los electrodos, su desempeño no es comparable a los desarrollos más recientes, ya que utiliza una lámina de Aluminio masivo como ánodo bidimensional, sus sitios activos se encuentran limitados únicamente a su superficie y tanto el combustible como el metal, no se aprovechan en su totalidad.





**Figura 22** a) Esquemas de corte transversal de las celdas de combustible micro/nanofluídico de flujo sobre el electrodo y flujo a través del electrodo b) rendimiento de una celda con diferentes reactivos anódicos [104]



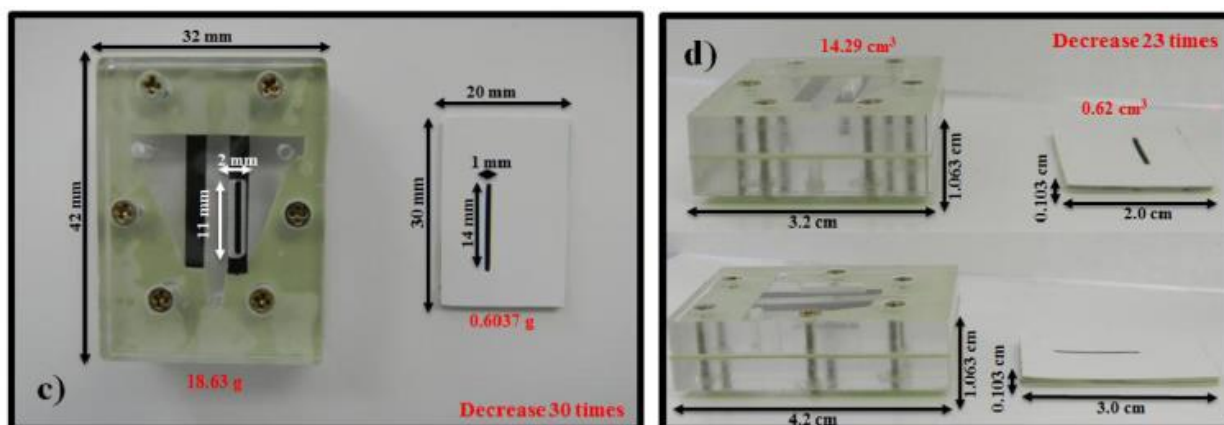
**Figura 23** Esquema de la estructura de la celda Al-air sin membrana en forma de Y

### 1.1.13 Electrolitos alcalinos poliméricos para baterías metal-aire

Otro conflicto asociado a las baterías metal-aire es debido al electrolito acuoso, que limita el ciclo de vida de la batería al ser propenso a la evaporación del agua, su baja estabilidad electroquímica, termodinámica en el ánodo metálico [105] y pérdidas del mismo por fugas, aunado a esto, es común que se dé el fenómeno por entrecruzamiento, por otra parte, el uso de electrolitos líquidos requiere del uso de



estructuras robustas, que limitan su potencial para evolucionar a un sistema flexible como se observa en la Fig. 24.



**Figura 24** c) Comparación frontal de las dimensiones y de peso, d) comparación transversal y volumétrica [106]

En el grupo de trabajo Nanomat-Lab, se desarrolló una comparación entre dos dispositivos (Fig. 23), una  $\mu$ ZACs hecha a base de acrílico y su contra parte a base de cinta y un polímero flexible, las ventajas de modificar el diseño son, por ejemplo, la disminución del tamaño y espesor de la celda ya que se logra reducir la distancia entre los electrodos y con ello es posible maximizar su desempeño, además de la flexibilidad, ligereza, facilidad de ensamble y tiempos de vida mayores. Así mismo como la obtención de una mayor densidad de potencia debido a la disminución de la resistencia interna de la celda.

#### 1.1.14 Desarrollo de ánodos de Zn electrodepositado

Como se mencionó anteriormente, el desempeño de una ZAB enfocado en el compartimiento anódico, depende en gran medida de diferentes aspectos (como la ingeniería en el metal anódico, ingeniería superficial e ingeniería en el electrolito), además, también se abordó la importancia que juega el uso de materiales porosos, es decir tridimensionales, para lograr un aumento en el desempeño de la ZAB.

En el grupo de trabajo se han empleado dos métodos para realizar recubrimientos a esos materiales porosos de carbono para su uso en ambos electrodos (dependiendo del metal y su aplicación), el primero y el más sencillo pero que ha obtenido excelentes resultados es por medio del recubrimiento por pulverización, técnica común para la fabricación de cátodos de Pt, cabe mencionar que, para la realización de los electrodos catódicos de este trabajo, se utilizó dicha metodología. La segunda es por medio de

electrodeposición de ánodos de Zn [107], al emplear una técnica galvanostática que será desarrollada más detalladamente en la sección de metodología.

#### **1.1.15 Electrolito de gel polimérico**

Los GPEs son de utilidad para la posible sustitución de los electrolitos acuosos, de manera que se encuentra reportado en la literatura que tienen diferentes ventajas asociadas al compartimiento anódico de una ZAB, los GPEs funcionan en base a un electrolito acuoso, que se retiene entre la red del polímero otorgando conductividades de  $10^{-3}$  a  $0.5 \text{ S cm}^{-1}$ , el polímero es hinchado con solventes, y posee propiedades cohesivas de los sólidos y las propiedades de transporte por difusión de los líquidos, gracias a esta característica doble los electrolitos gelificados son de gran importancia para las aplicaciones en dispositivos electroquímicos. Existen diferentes tipos de polímeros y cada uno de ellos tiene características propias, debido a esto, es necesario considerar ciertos aspectos para escoger el polímero más adecuado, los cuales consisten en: tener un movimiento segmentario rápido de la cadena de polímero, grupos especiales que promuevan la disolución de la sal, baja temperatura de transición vítrea, alto peso molecular, amplia electroquímica y alta temperatura de degradación. Dentro de esta red, las sales en el GPE funcionan como fuentes de los portadores de carga, donde normalmente necesitan tener aniones grandes y baja energía de disociación para facilitar los iones libres inducidos por la disociación [108].

Los polímeros que pueden ser utilizados para realizar una síntesis de GPE, por ejemplo son, el Óxido de polietileno (PEO, por sus siglas en inglés) [109], ácido acrílico (AA, por sus siglas en inglés) [110], ácido (poliacrílico) (PAA, por sus siglas en inglés) [111] y ácido poliacrílico parcialmente entrecruzado con potasio (PAAK, por sus siglas en inglés), este último, provee una excelente conductividad iónica y posee una ventana de potencial cercana a las soluciones acuosas de hidróxido de Potasio [112] y alcohol de polivinilo (PVA, por sus siglas en inglés), este resulta ser un candidato prometedor debido a que provee buenas propiedades ópticas, mecánicas y electroquímicas, es un polímero semi-cristalino hidrofílico, de fácil preparación, no es tóxico y es un material económico [113].

#### **1.1.16 Membranas electrolíticas de polímero sólido**

Las membranas electrolíticas de polímero sólido (SPEs, por sus siglas en inglés) son preparadas al disolver sales iónicas en una red polimérica polar coordinada, (por ejemplo, poli (óxido de etileno) (PEO, por sus siglas en inglés), poli (óxido de propileno)

(PPO, por sus siglas en inglés), existen diferentes técnicas para obtener una SPE, entre ellas se encuentran el método de fundición en solución (solution cast method) y la técnica de extrusión.

El primero de ellos es el procedimiento más común para la unión de láminas de electrolitos poliméricos, así como los geles, en esta técnica, se disuelven de forma separada en un solvente una cierta cantidad de polímero y una sal compleja, luego se mezclan y se agitan magnéticamente el tiempo necesario para asegurar la formación de complejos de sal en el polímero.

La técnica de extrusión tiene más ventajas que el método anterior, ya que es más rápida, menos costosa y no requiere de una solución para fundir las películas de electrolitos poliméricos. En esta técnica los polvos secos del polímero, de la sal compleja y partículas de relleno de tamaño micro y nano en proporciones adecuadas se mezclan físicamente, luego la mezcla homogénea de polvo se calienta al punto de fusión del polímero el tiempo necesario para lograr la formación completa de la sal, esto resulta en una pasta blanda que después se comprime entre dos bloques de metal frío para otorgarle uniformidad [114].

## 1.2 Justificación

Las baterías de Zn-aire son una tecnología prometedora para el almacenamiento de energía debido a la gran densidad de potencia que pueden proveer. Actualmente, se están realizando grandes esfuerzos en la investigación de nuevos materiales que permitan incrementar el desempeño de estos dispositivos, a través de la disminución de las barreras energéticas para llevar a cabo la reacción catódica de reducción de Oxígeno, considerada como la reacción limitante. Sin embargo, se ha observado que, la durabilidad de estos dispositivos se encuentra limitada por problemáticas anódicas como son: los cambios de forma, la pasivación por formación de ZnO en la superficie metálica, y la rápida corrosión por efecto de la reacción de evolución de Hidrógeno como reacción secundaria indeseada en baterías primarias y la formación de dendritas de Zn en el proceso de carga en baterías secundarias.

Debido a esto, en la presente tesis se desarrolló un estudio enfocado al compartimiento anódico de una ZAB, de manera que, la nanoingeniería aplicada promueva la reducción de los problemas asociados al ánodo metálico del Zinc.

### 1.3 Hipótesis

El empleo de aditivos orgánicos ocluidos e incorporados a los ánodos de Zn/C y electrolitos alcalinos, así como la utilización de GPEs, reducirán la pasivación, cambio de forma y corrosión por la HER en el compartimiento anódico de una ZAB. Como resultado, se incrementará la durabilidad sin comprometer el desempeño electroquímico en comparación con un electrolito acuoso (6 M KOH).

### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo General

Disminuir las problemáticas anódicas en electrodos de Zinc, a través del empleo de aditivos orgánicos en el electrodo, el electrolito acuoso alcalino y los GPEs para incrementar la durabilidad de baterías de Zn-aire.

#### 1.4.2 Objetivos Específicos

- a) Obtener ánodos de Zinc/C 3D para sustituir a los electrodos Zn masivo empleando el uso de un baño electrolítico con aditivos orgánicos, a través de una técnica de deposición galvanostática.
- b) Obtener electrolitos de gel poliméricos basados en PAAK a diferentes composiciones (3, 6, 8 y 10 % p/p).
- c) Evaluar el efecto del tiempo de depósito de Zn/C, flujo y concentración de electrolito acuoso en la  $\mu$ ZAC.
- d) Evaluar el efecto de la composición del electrolito de gel polimérico en ZAB.
- e) Evaluar el desempeño de la ZAB que opera con un ánodo Zn/C 3D, el electrolito de gel polimérico y el aditivo catiónico CTAB.

# **Sección 2:**

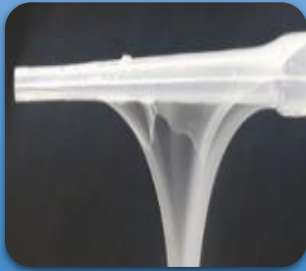
# **Metodología**

## 2. Metodología

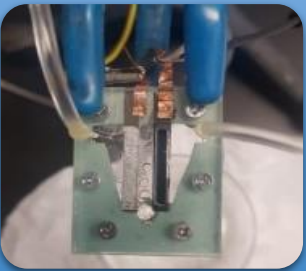
En este apartado, se presenta la metodología utilizada (Fig. 25) para las modificaciones de los ánodos tridimensionales de Carbono por medio de un electrodepósito de Zinc a diferentes tiempos de depósito, las modificaciones al electrolito a través de aditivos orgánicos como PAAK y CTAB, además de su caracterización fisicoquímica y electroquímica por medio de experimentos en celda completa (ZAB), la utilización de  $\mu$ ZACs para la evaluación electroquímica de los ánodos de Zn previamente modificados, variaciones en las concentraciones de KOH acuoso y flujos volumétricos, finalmente el uso de una ZAB para evaluar las descargas, resistencias y estabilidades de la combinación entre los ánodos y electrolitos modificados, así como, las perspectivas a futuro de estos dispositivos electroquímicos por medio de electrolitos poliméricos sólidos y su posible implementación para el desarrollo de ZABs flexibles.



Modificaciones anódicas  
Síntesis de electrodos anódicos de Zn/C



Modificaciones en los electrolitos  
GPEs (PAAK)  
Aditivos (CTAB)  
Caracterización fisicoquímica y electroquímica



$\mu$ ZACs  
Tiempos de depósito de Zn/C  
Velocidades de flujo  
Concentración de KOH



ZABs  
Descarga  
Resistencia interna de la celda  
Estabilidad



Perspectivas:  
ZAB flexibles  
SPEs (membranas poliméricas)

**Figura 25** Resumen de metodología



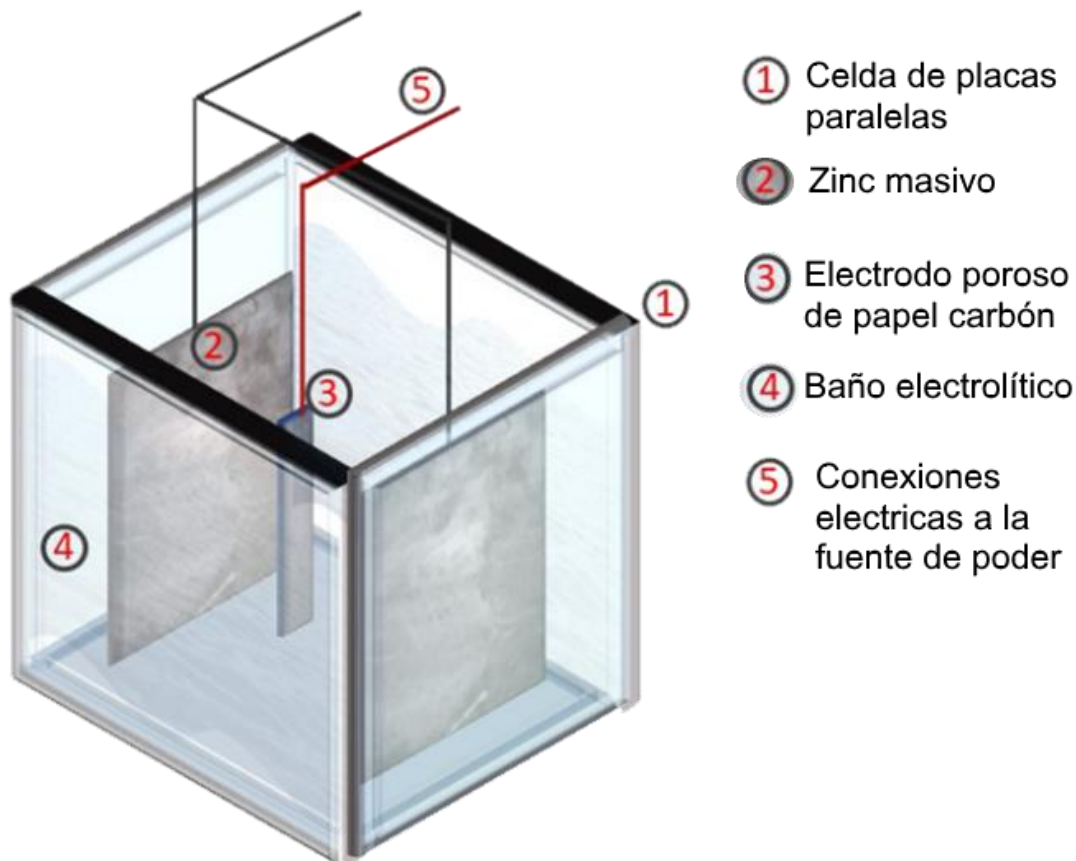
## 2.1 Síntesis de ánodos de Zinc

Los electrodos tridimensionales resultan ser una opción prometedora para aumentar el área activa y utilizar un sistema de flujo a través de los electrodos; sin embargo, en la literatura se encuentra un uso preferencial por la arquitectura de flujo sobre los electrodos al utilizar ánodos de Zinc masivos; a pesar de ello, el metal anódico y el electrolito no se aprovechan en su totalidad debido a que solo existe un contacto superficial dando como resultado bajos rendimientos de la celda, de esta manera existen dos vías por las cuales se pueden obtener electrodos de Zinc altamente porosos, una de ellas es al promover el crecimiento de poros sobre una lámina de Zinc masivo o electrodepositar Zinc altamente orientado sobre papel carbón poroso, para fines de este proyecto se optó por la última opción debido a que se ha demostrado que el Zinc masivo se oxida más rápidamente que el Zinc electrodepositado, además la siguiente receta utilizada para el baño del electrodeposito de Zinc, fue previamente reportado en donde se encontró que estos reactivos producen Zinc cero Valente, con un control de forma y un tamaño pequeño de grano, cada uno de estos constituyentes poseen diferentes funciones, por ejemplo el ácido bórico tiene una función dual, donde actúa como un buffer para prevenir el incremento del pH interfacial y como inhibidor de la reacción de evolución de Hidrógeno durante el electrodepositado, el benzoato de sodio promueve brillo y evita la pasivación del ánodo, así mismo la trietanolamina y el 4-Phenyl-3-buten-2-one incrementan la velocidad de nucleación y permiten disminuir el tamaño de los clúster de Zinc, mientras que el Polietilenglicol 8000 y el CTAH actúan como surfactantes [115–118].

**Tabla 5** Reactivos para baño de Zinc

Nombre	Fórmula	Peso (g/mol)	Proveedor	Cantidad
<b>Cloruro de Zinc</b>	ZnCl <sub>2</sub>	136.30	J.T. Baker	8.1 gr
<b>Cloruro de Potasio</b>	KCl	74.55	Sigma-Aldrich	20.88 gr
<b>Ácido Bórico</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61.84	J.T. Baker	2.5 gr
<b>Benzoato de Sodio</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COONa	144.11	Reactivos Meyer	0.075 gr
<b>Polietilenglicol 8000</b>	H(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH	8000	J.T. Baker	0.15 gr
<b>4-Phenyl-3-buten-2-one</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCOCH <sub>3</sub>	146.19	Sigma-Aldrich	0.02 gr
<b>Trietanolamina</b>	(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	149.19	J.T. Baker	0.384 mL
<b>Cetil trimetil amonio hidrogenosulfato</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N(HSO <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	381.61	Sigma-Aldrich	0.0038161 gr

La celda en la que se realizaron los depósitos, fabricada de acrílico que posee una distancia de 5 cm entre los electrodos (Fig. 26) consta de placas paralelas de Zinc (2), el baño electrolítico (4), que, está compuesto por los reactivos mencionados en la tabla 7, el electrodo poroso de papel carbón (3) y las conexiones eléctricas a la fuente de poder (5). Se utilizó una técnica galvanostática para realizar los depósitos correspondientes a diferentes tiempos de exposición (20, 40 y 60 minutos) a una densidad de corriente de 96 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figura 26** Esquema representativo de una celda de placas paralelas para electrodepósitos de Zinc

## 2.2 Caracterización fisicoquímica de los ánodos de Zn/C

Las características morfológicas de los electrodos de Zn/C fueron analizadas por un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7101F (FE-SEM, por sus siglas en inglés), operando a 5 kV, mientras que el mapeo elemental fue obtenido por la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDX, por sus siglas en inglés) usando un sistema de análisis EDX TEAM integrado en el FE-SEM.

Los difractogramas (XRD) de los materiales Zn/C fue obtenida usando un difractómetro Bruker D8 Advance operado a 30 kV y 30 mA, la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) fue usada para determinar sus características electrónicas.

Los XPS fueron realizados usando un espectrómetro Thermo Scientific Escalab 250 Xi con un detector de seis canales (channeltron) para una detección más sensible. Los fotoelectrones fueron generados utilizando una fuente de rayos X de aluminio monocromático (1486.68 eV). El espectro XPS de alta resolución fue deconvolucionado utilizando una combinación lineal de contribuciones Gaussianas-Lorentzianas y un

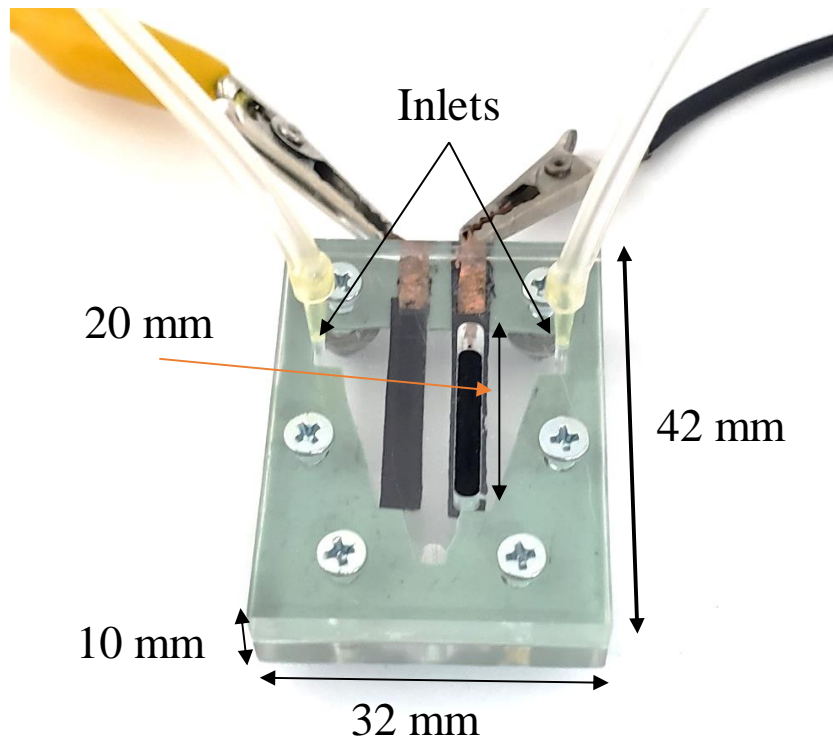
fondo Shirley, donde las uniones fueron corregidas al nivel adventicio de Carbono C 1s (284.8 eV) nivel de núcleo.

### **2.3 Síntesis de electrolitos poliméricos**

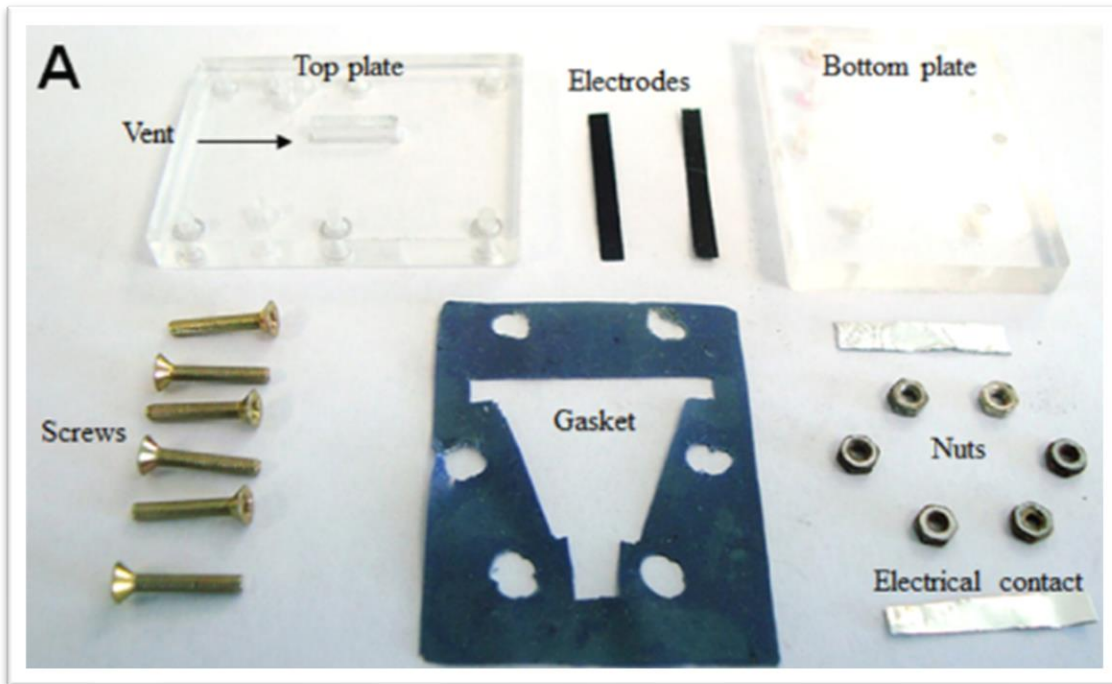
Los electrolitos de gel poliméricos fueron preparados en base a una solución de 6 M KOH, posteriormente se incorporaron diferentes concentraciones de ácido poliacrílico parcialmente entrecruzado con Potasio (PAAK) ( 3, 6, 8 Y 10 % p/p), el método utilizado fue el descrito por (O. Peláez, 2018) [119]; sin embargo, para los geles con 6, 8 y 10% p/p, fue necesario agitarlos de forma manual debido a su alta viscosidad. Además, se incorporó 1 mM de CTAB a una solución acuosa como referencia y al GPE 3 % p/p. Ambas preparaciones requirieron de agitación magnética para la obtención de electrolitos homogéneos.

### **2.4 Caracterización electroquímica en $\mu$ ZACs**

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en la  $\mu$ ZACs, como muestra la Fig. 27, su configuración consta de ánodos de Zn/C depositados a diferentes tiempo, catodos de Pt/C y electrolitos de KOH a diferentes concentraciones, la corriente fue normalizada al área transversal del ánodo (0.05 cm<sup>2</sup>). Se utilizaron las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica para evaluar la resistencia interna de la celda, voltamperometría de barrido lineal para la obtención de la corriente y potencia máxima de descarga y cronopotenciometría para la estabilidad, para ello se empleó un instrumento Gamry (Reference 3000 Potenciostat/Galvanostat).



**Figura 27**  $\mu$ ZACs [102]



**Figura 28** Esquema de la celda de combustible de flujo laminar sin membrana [42]

La celda está compuesta por los elementos mostrados en la Fig. 28 consta de placas de acrílico, empaque Silastik, electrodo anódico de Zn/C y un electrodo catódico de Pt/C; además de conectores eléctricos, tornillos y tuercas.

Las evaluaciones electroquímicas se realizaron en cuatro fases. La primera fue la selección del mejor electrodo anódico en base al tiempo de depósito, a partir de estos resultados se lleva a cabo la segunda fase donde se utilizó dicho electrodo para evaluar diferentes flujos volumétricos (1, 3 y 6 ml h<sup>-1</sup>) con un electrolito de 1 M KOH como referencia. La tercera fase involucra el comportamiento electroquímico a diferentes concentraciones de KOH (0.3, 1, 2, 4, 6 M). Finalmente, los mejores resultados se utilizan en conjunto para realizar pruebas de estabilidad.

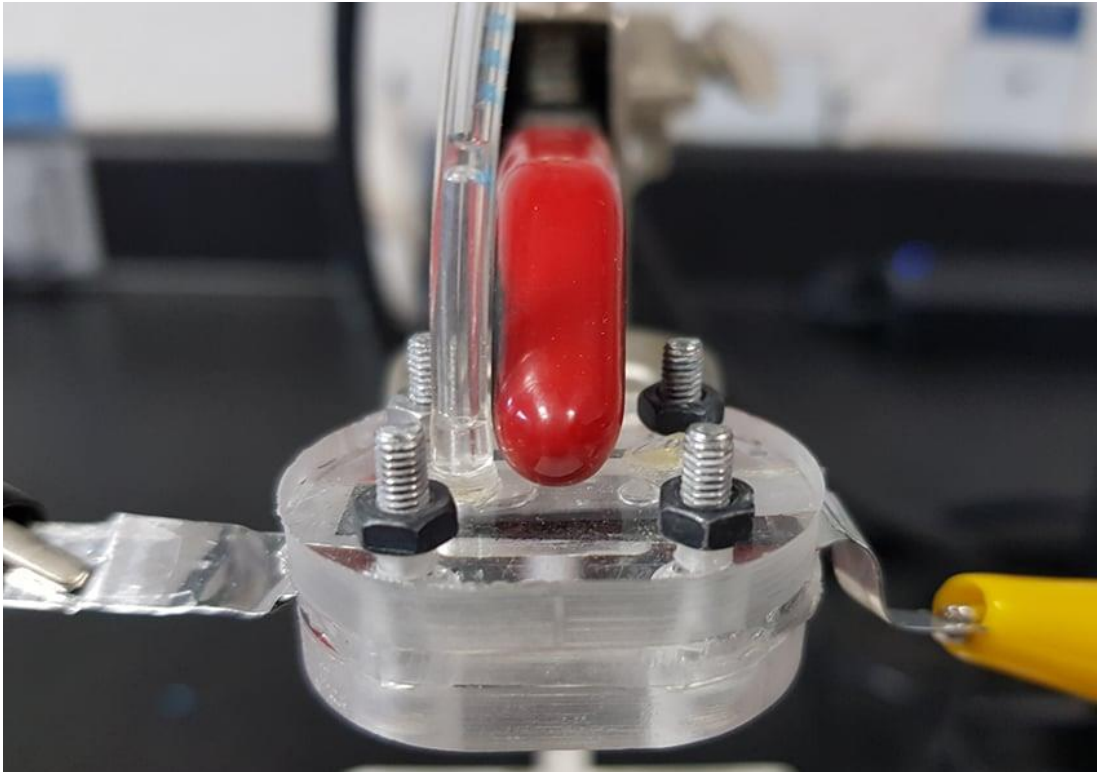
## 2.5 Caracterización electroquímica en ZAB

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en celda completa como se muestra en las Fig. 29 y 30.



Figura 29 Partes de la ZAB





**Figura 30** Vista lateral de la ZAB

Las pruebas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente empleando un dispositivo Gamry Reference 3000 Potenciostato/Galvanostato/ZRA. Las curvas de polarización se obtuvieron utilizando la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) desde el potencial a circuito abierto (OCP) a 0.6 V a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) fue usada para medir la resistencia de la batería antes de cada curva de polarización. Los espectros EIS fueron adquiridos en un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.1 Hz con una amplitud de señal AC de 10 mV al OCP. Las curvas de descarga de la batería se realizaron utilizando el módulo de energía electroquímica del potenciostato Gamry 3000 a diferentes corrientes constantes ( $1.6, 5, 8.3$  y  $13.3 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a 10 minutos por densidad de corriente. La estabilidad de la batería fue probada al demandar  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  a la batería durante 4 y 24 horas. Las pruebas de control fueron realizadas utilizando una lámina de Zinc masivo (0.5 mm de espesor, Belong Store®, China). Los experimentos de control consistieron en descargar la batería primaria a tres diferentes densidades de corrientes 3, 15 y  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ , que fueron obtenidos a valores de OCP de 1.2, 1.14 y 0.95 V. la batería fue descargada a esas densidades de corriente hasta que el OCP disminuyó a 0.6 V, ocurriendo después de 24 h, 5 h, 1.5 h, respectivamente.

# **Sección 3:**

# **Resultados**



### 3. Resultados

Los resultados de la presente investigación son organizados en las siguientes subsecciones:

- **Sección 3.1 Modificaciones anódicas**

En ella, se aborda como primera instancia las modificaciones al Zinc electrodepositado (Zn/C) a diferentes tiempos de depósito, su estructura física superficial y transversal por medio de Micrografías SEM y su comparación contra un electrodo de Zinc masivo.

- **Sección 3.2 Modificaciones en el electrolito**

En la cual se obtuvieron las diferentes viscosidades de los GPEs analizados, así como sus espectros Raman.

- **Sección 3.3 Modificaciones en el diseño**

Esta sección se compone de dos partes:

- **Sección 3.4 Empleo de una  $\mu$ ZAC**

En donde se estudió el comportamiento de un dispositivo tipo  $\mu$ ZAC, previamente reportada por el grupo de trabajo Nanomat-Lab [102], para la elección de las mejores condiciones que fueron favorables para esta celda electroquímica, al utilizar ánodos de Zn/C a diferentes tiempos de depósito, concentraciones de KOH acuoso y flujos volumétricos.

- **Sección 3.5 Empleo de una ZAB**

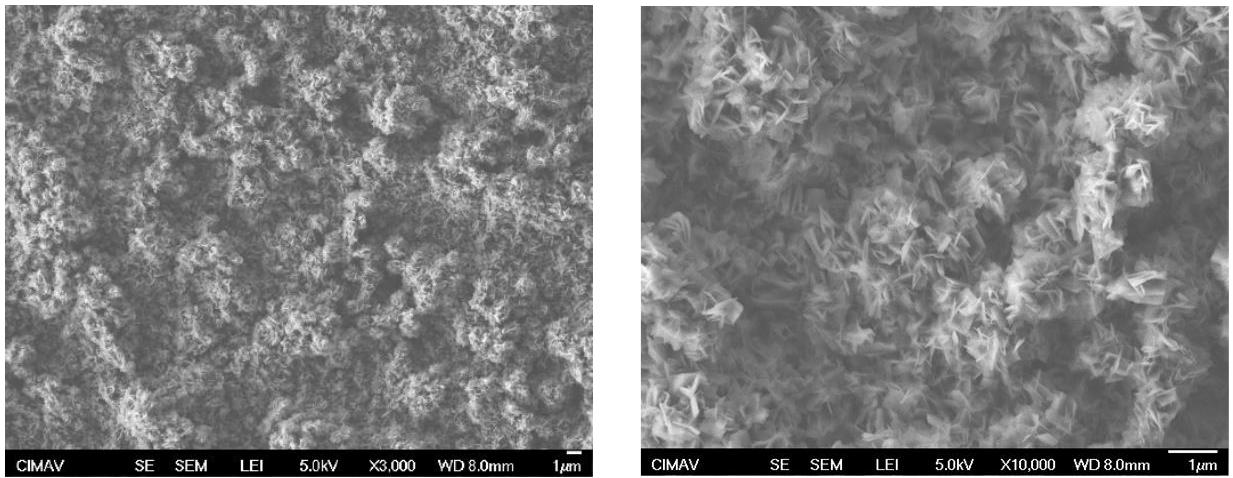
Se presenta la modificación al diseño de la batería para el empleo de GPEs, previamente analizados fisicoquímicamente en la Sección 3.2, además de la utilización del mejor ánodo de Zn/C (analizado en la Sección 3.5). Estos resultados contienen: caracterización fisicoquímica por medio de micrografías SEM de los ánodos Zn/C y Zn masivo), espectros XRD y espectros XPS; y su caracterización electroquímica con el empleo de técnicas como: voltamperometría de barrido lineal, espectros de impedancia electroquímica, estabilidad por cronopotenciometría y descarga; y la incorporación de CTAB a los electrolitos.

# **Sección 3.1**

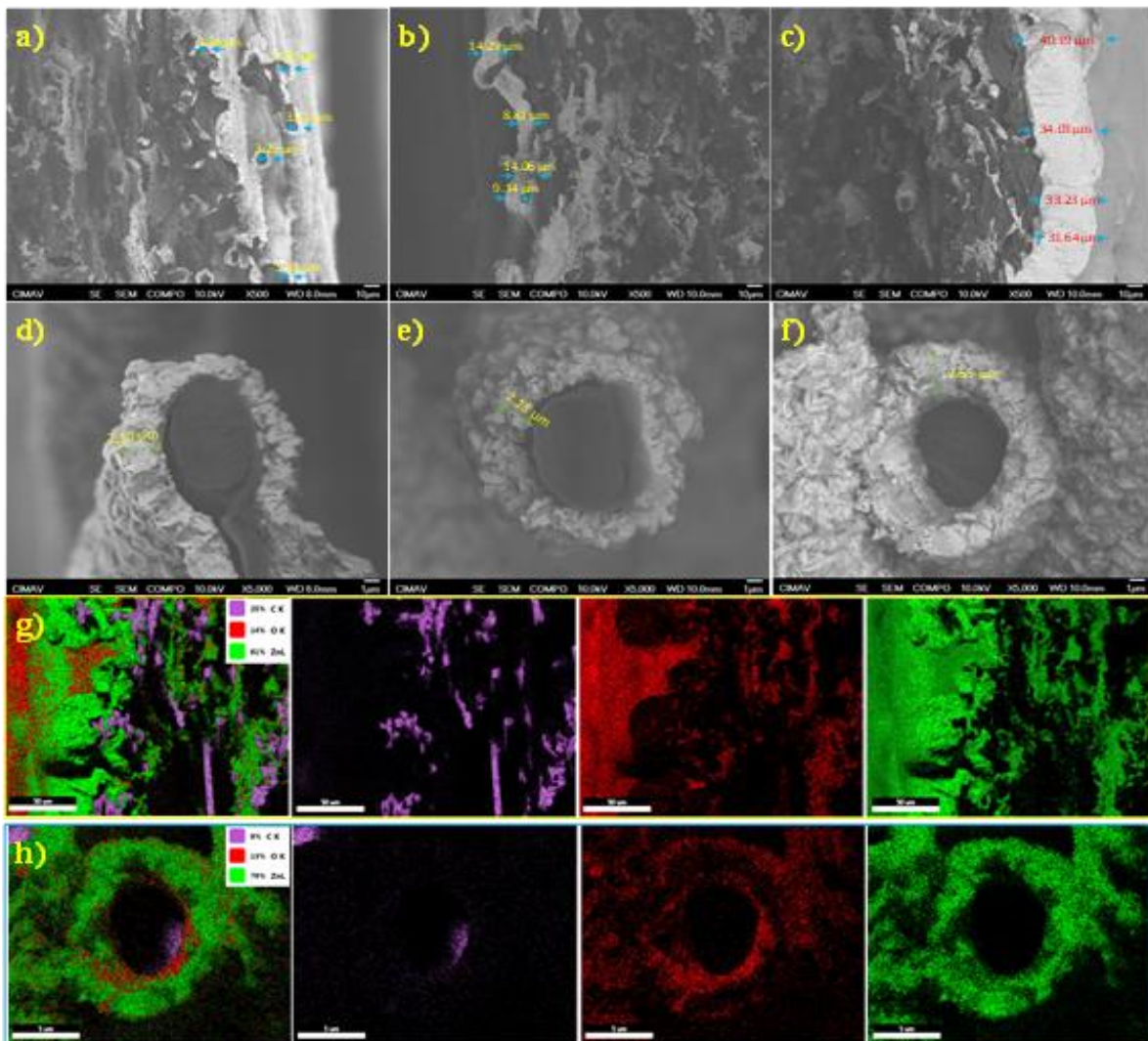
## **Modificaciones anódicas**

### 3.1 Modificaciones anódicas

Se evaluó el efecto del tiempo de depósito sobre el espesor de la superficie donde el Zn/C electrodepositado por 20, 40 y 60 minutos se presenta en las Fig. 32 a, b y c respectivamente. El Zn/C electrodepositado por 20 minutos resultó con un espesor de  $3.3 \pm 0.3 \mu\text{m}$ , cabe destacar que estos espesores fueron obtenidos a través de las imágenes SEM de los electrodos nuevos, por medio de un corte transversal donde es posible observar tanto el crecimiento del depósito exterior como el que se realizó en el interior de la estructura tridimensional del electrodo poroso de carbono como se puede observar en la Fig. 32, estas mediciones se realizaron por medio del software ImageJ, conforme aumento el tiempo de deposición a 40 minutos, el espesor superficial del electrodo incremento a  $11.6 \pm 2.4 \mu\text{m}$  (Fig. 32 b). al electrodepositar por 60 minutos resultó en un electrodo de mayor espesor, de aproximadamente,  $34.8 \pm 5.1 \mu\text{m}$  (Fig. 32 c), a mayores tiempos de deposición, no hay cambios significativos en el espesor interno del electrodo; además, el análisis de mapeo (Fig. 32 g) realizado para la sección transversal del electrodo y para la estructura tubular de Carbono cubierta de Zn electrodepositado por 60 minutos (Fig. 32 h) indicó que el Zn se encontraba de forma predominante en la superficie en lugar de la región interna del electrodo que fue atribuido a los problemas por el transporte de masa durante la electrodeposicion del Zn; sin embargo, el Zn se encontró en todo el volúmen del electrodo. La presencia de Oxígeno puede estar relacionada a la existencia de especies oxigenadas en la estructura del carbón, mientras que el Oxígeno encontrado en la superficie del Zn puede estar relacionado a la formacion de óxidos de Zn durante el envejecimiento del electrodo. El elemento sobrepuesto en la estructura de carbón tubular (Fig. 32 h) presentó un comportamiento similar al que se encuentra en la superficie; sin embargo, según al porcentaje de composición atómica, se obtuvo Zn para un área mas grande mientras que el contenido de Carbono disminuyó de 25 a 8%.



**Figura 31** Micrografía SEM de vista superficial del electrodo de Zn/C nuevo



**Figura 32** Imágenes SEM de los depósitos de Zinc sobre papel carbón, espesor exterior a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 60 minutos, espesor interior d), e), f) y cantidad de Oxígeno, Carbono y Zinc sobre el papel carbón g) y d) representan a un electrodo con depósito a 60 minutos

El difractograma XRD del ánodo de Zn/C se presenta en la Fig. 33, es posible observar los planos cristalinos (002), (100), (110) de una estructura hexagonal de un material de Zinc cero Valente (carta cristalográfica 004–0831), la posición de los picos encaja con aquellos reportados con la carta cristalográfica del Zn<sup>0</sup> y los espaciamentos-d experimentales fueron de:  $d_{100}=2.35 \text{ \AA}$ ,  $d_{101}=2.11 \text{ \AA}$ ,  $d_{110}=1.34 \text{ \AA}$ , la ecuación de Scherrer se utilizó en esos planos y el tamaño promedio del cristalito fue de  $27.74 \pm 0.21 \text{ nm}$ .

Para calcular el tamaño promedio del cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer [120] definido por:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde:

$\lambda$ = Longitud de onda de rayos X (nm)

$\beta$ = Ancho de pico del perfil del pico de difracción a la mitad de la altura máxima resultante del tamaño del cristalito (FWHM, por sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum) (rad)

$K$ = Constante relacionada a la forma del cristalito (0.9)

$\theta$ = Posición del pico

De esta forma, en base a los XRD obtenidos del Zn/C, se seleccionaron los tres planos más representativos del difractograma, (100), (101), (110). El procesamiento de datos fue llevado a cabo por a través del software Origin Pro 8.5. Existen diversos métodos para poder obtener  $\beta$  y  $\theta$ ; sin embargo, el procedimiento utilizado resulta ser acertado y rápido para la obtención de datos aproximados. Cabe mencionar que estos datos requieren de un mayor tratamiento para fines de publicación [121].

En este sentido, los datos obtenidos por el método anterior son:

**Tabla 6** Procesamiento de datos para la ecuación de Scherrer

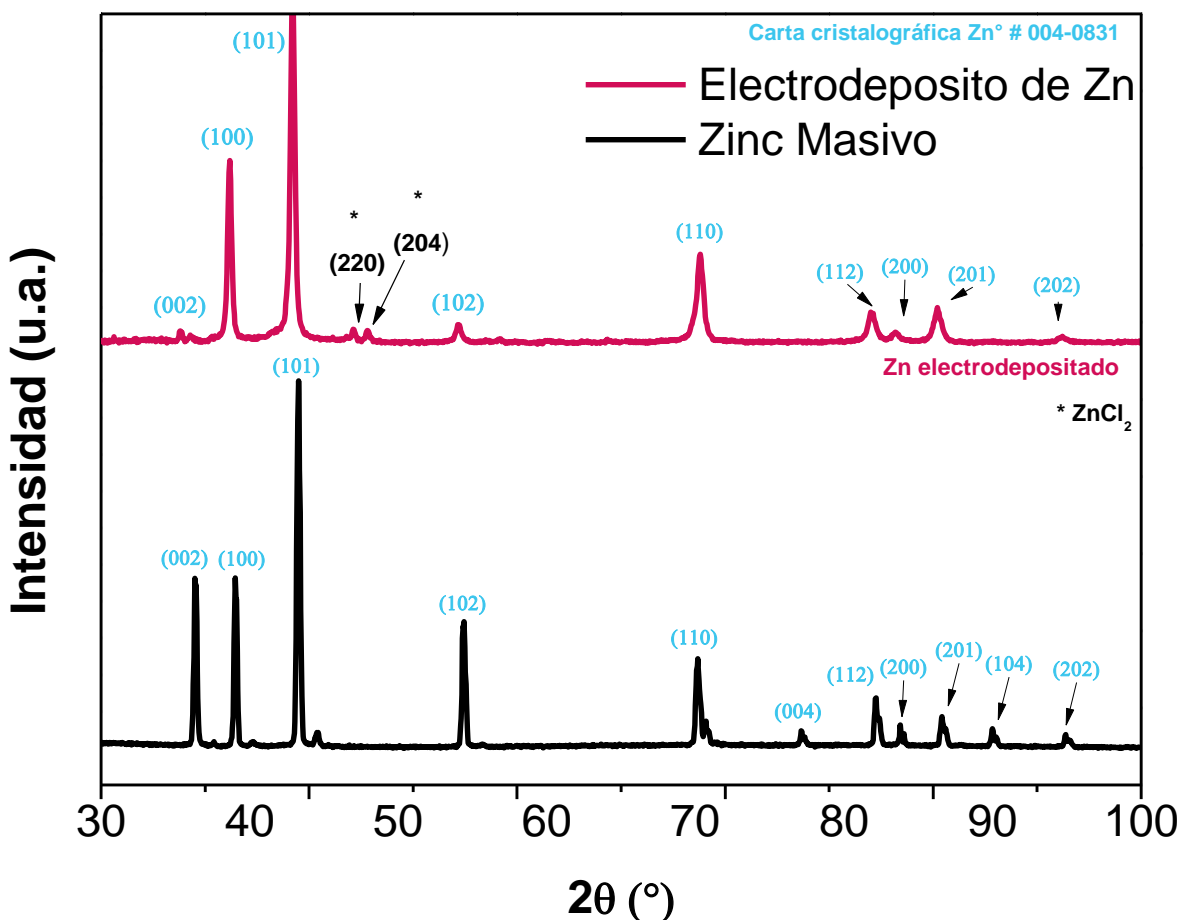
$K$	$\lambda$	Posición del pico	$\beta$
<b>0.94</b>	1.54178	38.65469	0.29358
<b>0.94</b>	1.54178	42.8915	0.3165
<b>0.94</b>	1.54178	70.31753	0.50819

Cabe destacar que los datos que proporciona Origin son en grados y es necesario convertirlo a radianes.

**Tabla 7** Tamaño promedio de cristalito

Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño promedio de cristalito
29.97358	26.0491133 nm
28.18769	
19.98607	

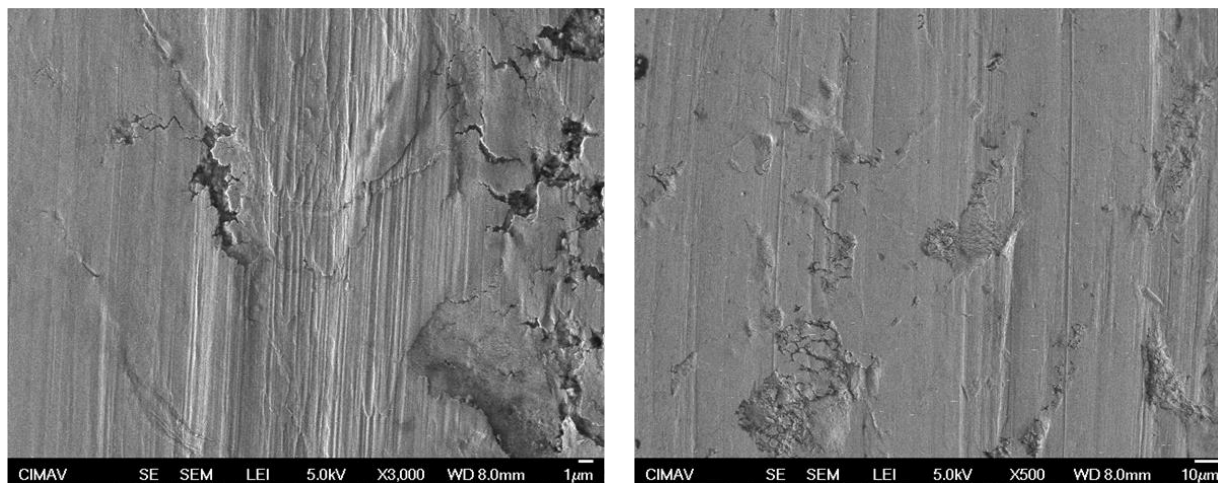
En la literatura se encuentran diversos estudios que demuestran los posibles cambios morfológicos y electrónicos de un revestimiento de Zinc electrodepositado al agregar diferentes aditivos y compuestos orgánicos, algunos de estos ayudan a mejorar la resistencia a la corrosión, refinan el tamaño de grano, modifican la orientación de planos cristalográficos, el brillo e incrementan la velocidad de nucleación durante la deposición de Zn [122][123].



**Figura 33** Difractograma XRD del ánodo de Zn/C vs. lamina de Zn masivo

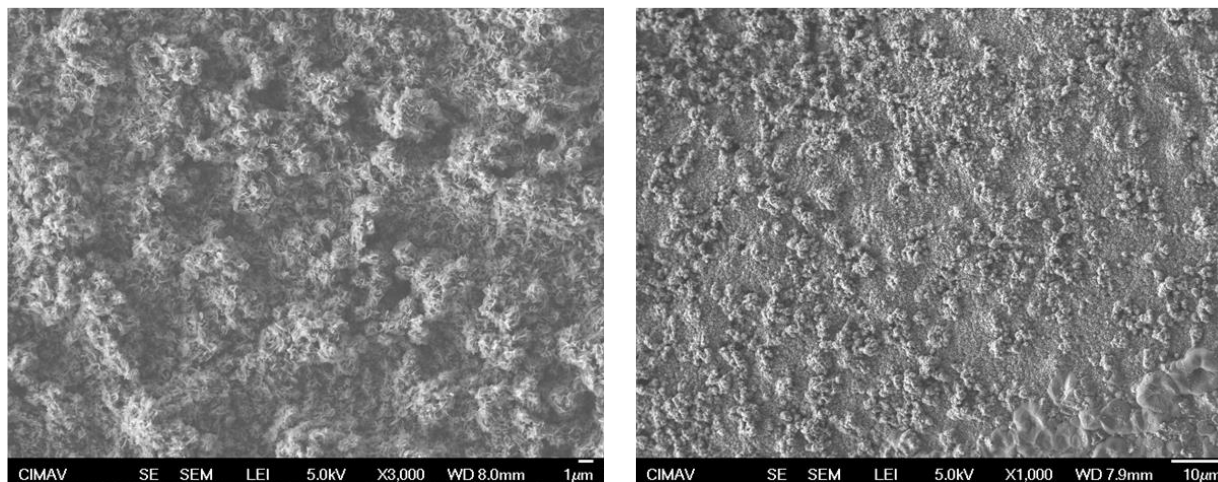
Las láminas de Zinc masivo (Fig. 34) mostraron una superficie lisa con algunos defectos generados del procedimiento de limpieza, a diferencia de este, el electrodo de Zn electrodepositado presentó un crecimiento no uniforme debido a la rugosidad del papel carbón, además de mostrar la estructura jerárquica de Zinc (Fig. 35).

### Lámina de Zinc masivo



**Figura 34** Micrografías SEM de lámina de Zn masivo nuevo

### Lámina de Zinc electrodepositado

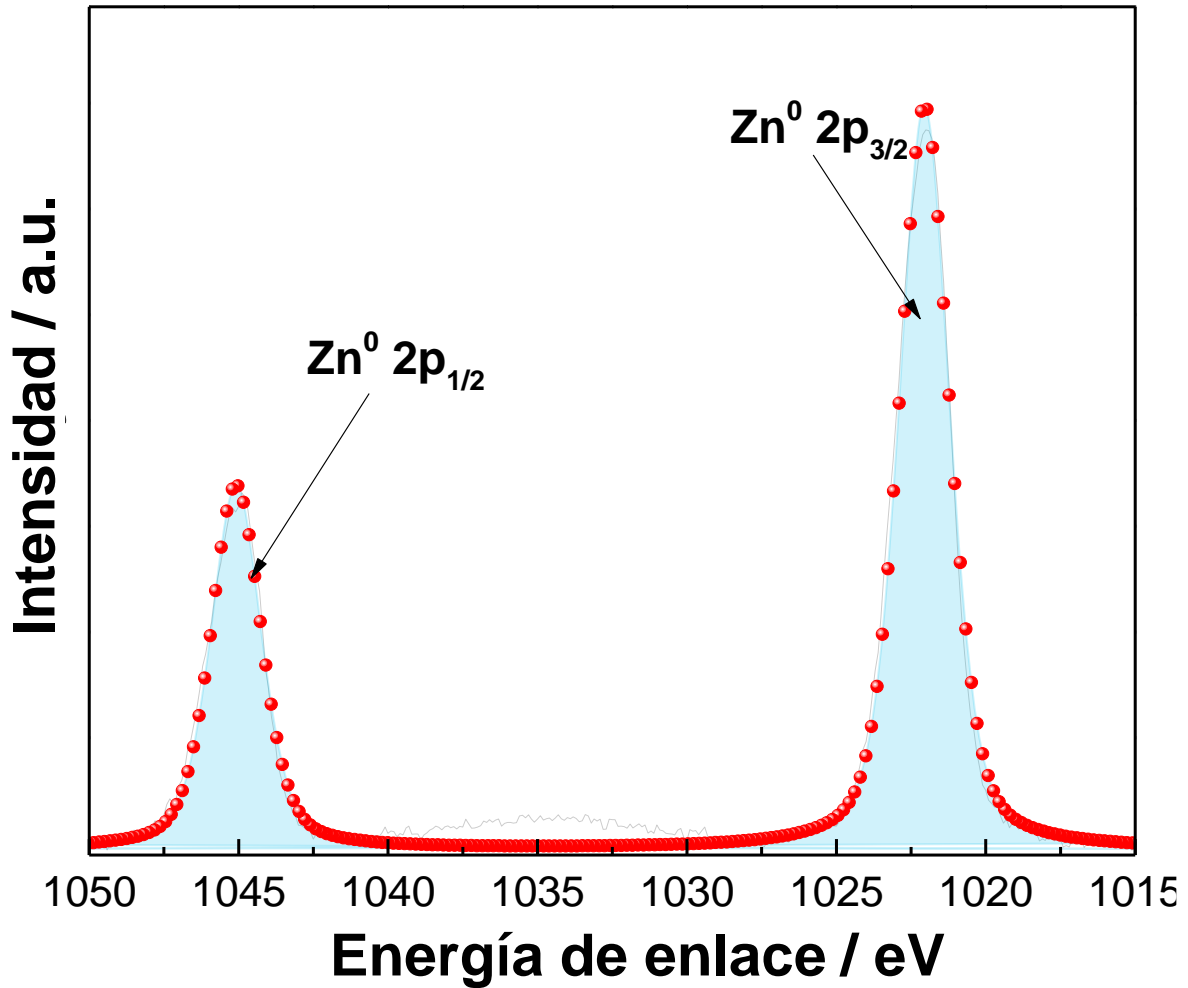


**Figura 35** Micrografías SEM del recubrimiento superficial de un electrodo de Zn/C nuevo

El espectro XPS deconvolucionado de alta resolución de un electrodeposito de Zn/C (Fig. 36), presenta un doblete bien definido con una energía de enlace de 1022.0 eV y 1045.1 eV, el pico de Zn 2p, tiene componentes de orbita de giro significativamente divididos, para este metal es de  $\Delta_{Zinc}=23.1$  eV, y concuerda con la división reportada ( $\Delta_{Zinc}=23$  eV) [124], además presenta los niveles de núcleo  $2p^{1/2}$  y  $2p^{3/2}$  que están



relacionados al  $Zn^0$  [102] así mismo, además cabe mencionar que no se presentan especies de Zinc tales como ZnO e hidróxidos de Zinc, esto indica que la solución de KOH que fluye a través del sistema, conduce los productos de Zinc hacia la salida en la  $\mu$ ZAC.



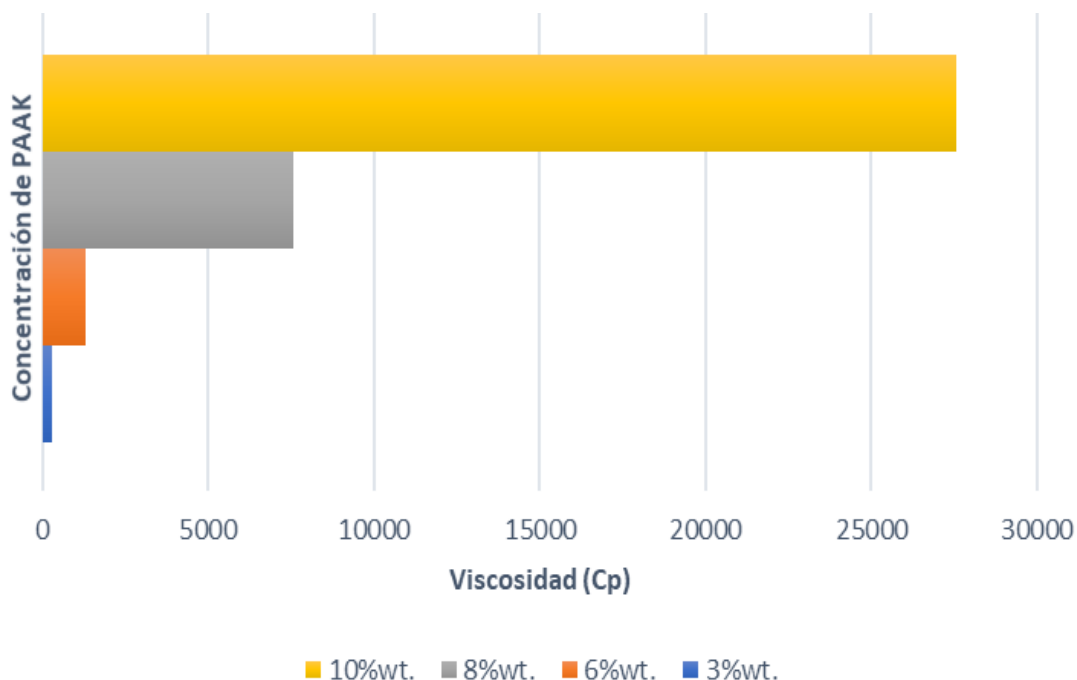
**Figura 36** Espectro XPS deconvolucionado de Zn/C



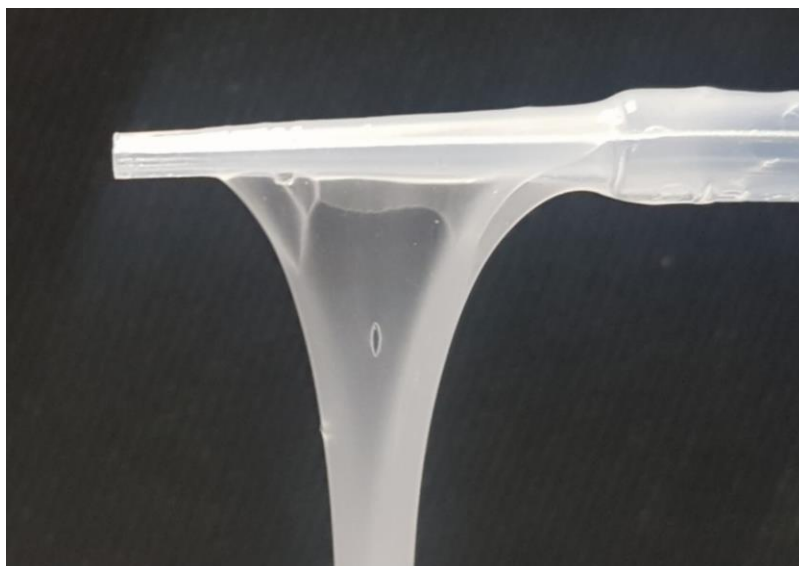
## **Sección 3.2 Modificaciones en el electrolito**

### 3.2 Modificaciones en el electrolito

Una solución de 6 M KOH posee una viscosidad dinámica de 1.876 cP, al incorporar las diferentes concentraciones de PAAK (3, 6, 8 y 10 % p/p) es posible observar un incremento en la viscosidad dinámica de las soluciones gelificadas (Fig. 38) esto fue evaluado a través de un reómetro (Fig. 37, Brookfield, modelo DV3TLV), esto, sin embargo, puede ser perjudicial durante el transporte iónico del GPE, por lo que no se realizaron pruebas con viscosidades mayores.



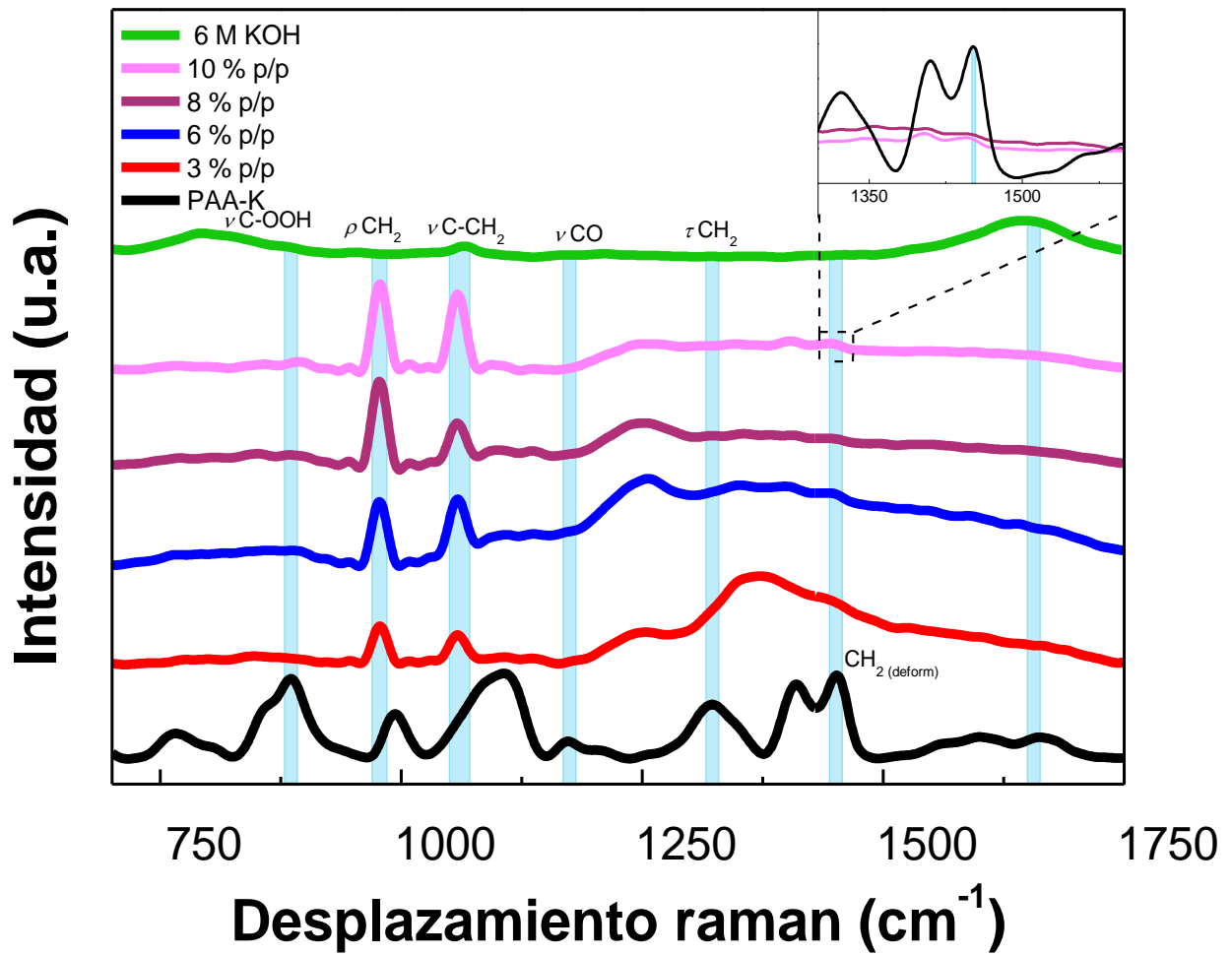
**Figura 37** Viscosidad dinámica de los GPEs a diferentes concentraciones



**Figura 38** Fotografía del GPE 3% p/p a una concentración 6 M de KOH

Los espectros Raman de una solución acuosa 6 M de KOH y PAAK en polvo fueron obtenidos como experimentos de control (Fig. 39). El espectro Raman del PAAK, según lo reportado en la literatura [125] mostrando las bandas de vibración en el rango de 800 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Además, se encontró una fuerte señal en 1175  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a las vibraciones de la banda C-O mientras que las vibraciones C-H se encontraron en el rango de 1300 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ . La lista de las bandas vibracionales se muestra en la tabla 8. El espectro Raman de la solución de 6 M KOH mostró un pico amplio de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la banda vibracional OH. Los GPEs que contienen diferentes concentraciones de PAAK mostraron características del polvo de PAAK; sin embargo, las señales se encontraron desplazadas debido a su interacción con la solución de KOH. La banda del agua se encontró a 1669  $\text{cm}^{-1}$ ; sin embargo, esta disminuyó significativamente en los GPEs al aumentar la concentración de PAAK, por lo que fue atribuido al rompimiento de puentes de Hidrógeno, debido a la incorporación o retención del agua en la red polimérica. Un comportamiento similar ocurrió con las bandas que se encuentran a 1453 y 1321  $\text{cm}^{-1}$  que se relacionan a los grupos  $\text{CH}_2$ , donde las moléculas de agua penetran en la red polimérica y pueden ser retenidas en los dímeros cíclicos que se forman por los grupos  $-\text{COOH}$  [126]. Así como se puede observar en los espectros Raman de los GPEs, la mayoría de las bandas vibracionales se desplazaron a energías menores (Tabla 8), esto indica una gran interacción con las moléculas de agua por el proceso de retención. Sin embargo, dos bandas se encontraron en los GPEs (en 1321 y 1453  $\text{cm}^{-1}$ ) relacionados con los grupos hidroxilo que permanecen en las mismas posiciones como en el polvo del PAAK, pero presentan una disminución en la intensidad. Entre los desplazamientos Raman encontrados en los GPEs en comparación con el PAAK, las bandas encontradas en 1106 y 993  $\text{cm}^{-1}$  se desplazaron significativamente a 1060 y 976  $\text{cm}^{-1}$ , donde puede ser atribuido a las moléculas de agua que ocupan posiciones fuera de los grupos carboxílicos cerca de los grupos  $\text{CH}_2$  o dentro de la cadena polimérica. En consecuencia, se esperaba que su intensidad incrementara con el aumento del contenido de PAAK en los GPEs.

Posteriormente se incorporaron 1 mM de Bromuro de Cetiltrimetilamonio a los GPEs 3 y 8 % p/p, esto es gracias a que se encuentra reportado en la literatura que aditivos catiónicos se adsorben por atracción electrostática entre los grupos polares de las moléculas y los electrodos de Zn y esto promueve que la velocidad de la HER disminuya y se vuelva más negativa [127].



**Figura 39** Espectros Raman de pellet de KOH, solución acuosa 6 M de KOH, GPEs (10, 8, 6 y 3 % p/p) y PAAK sólido

**Tabla 8** Frecuencias observadas y asignaciones para bandas Raman en GPE

<b>Desplazamiento Raman <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Asignación</b>
<b>885</b>	C-COOH estrechamiento
<b>993</b>	CH <sub>2</sub> rocking
<b>1106</b>	C-CH <sub>2</sub> estrechamiento
<b>1175</b>	C-O estrechamiento acoplado con O-H en flexión plana
<b>1321</b>	CH <sub>2</sub> giro
<b>1453</b>	CH <sub>2</sub> deformación
<b>1669</b>	C=O estrechamiento

## **Sección 3.3 Modificaciones en el diseño**

### 3.3 Modificaciones en el diseño

Desde la creación de la primera celda microfluídica en forma de “Y”, hasta la fecha se ha utilizado, la creatividad e ingeniería para la modificación de este diseño, como se detalla en la sección 5.12, se demostró que estos cambios favorecen el desempeño de los dispositivos electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía, por medio de cambios como la modificación del flujo del electrolito a través de los electrodos para la utilización completa del ánodo y cátodo, entradas respiradoras de aire en el compartimiento catódico (aprovechamiento del Oxígeno del ambiente), así como el uso de diferentes técnicas para la deposición de metales nanoestructurados sobre sustratos de Carbono. En este trabajo se realizó la comparación entre dos dispositivos de características similares en cuestión de problemáticas y uso de materiales, pero de funcionamiento y diseño diferentes, el primero de ellos es una  $\mu$ ZAC, este funciona como una celda de combustible ya que requiere de un suministro constante de electrolito acuoso con el cual se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción, por lo que para llevar a cabo este proceso se requieren de bombas de flujo. Una de las ventajas principales de este tipo de dispositivo es la renovación constante del electrolito dentro del sistema, el cual provee un desplazamiento de las especies de Zn que se forman en la interfase del ánodo, es decir, funciona como un control de la concentración de las especies de Zinc, éstas están relacionadas a la formación de óxidos que pueden causar bloqueos en los sitios activos del ánodo debido a sus altas concentraciones. Debido a esto, la  $\mu$ ZAC obtiene altas densidades de potencia en comparación con otros sistemas de esta categoría (ver Sección 3.5 ZAB). A pesar de ello, estos diseños son robustos, debido a que requiere un cierto volumen para que el flujo del electrolito sea funcional, este tipo de celdas no son viables para la miniaturización del sistema ni para su conversión a sistemas flexibles, además el uso de electrolitos líquidos estimulan los cambios de forma, la formación de dendritas y el aumento de la velocidad de corrosión del ánodo debido a la reacción de evolución de Hidrógeno, que se reduce finalmente a la disminución del tiempo de vida de la batería. A diferencia de las  $\mu$ ZAC, en las ZABs, el electrolito se encuentra almacenado dentro de la batería, al utilizar este tipo de sistemas, se obtienen densidades de potencia menores al dispositivo anterior debido que aquí no existe una renovación constante del electrolito y la pasivación del ánodo ocurre de forma más rápida ocluyendo sitios activos del electrodo; sin embargo, estos problemas, además de las fugas del electrolito líquido disminuyen considerablemente al utilizar un electrolito gelificado o una

membrana de polímero sólido estos a su vez, reducen los problemas asociados al ánodo como la pasivación, la HER, y el cambio de forma del ánodo, que se traduce en un aumento en el tiempo de vida de la ZAB.



## **Sección 3.4 $\mu$ ZAC**

### 3.4 $\mu$ ZAC

El tiempo de depósito del Zinc tuvo un efecto significativo en el desempeño de la  $\mu$ ZAC (Fig. 42); el electrodo de Zn a 20 minutos presentó limitaciones de activación y por transporte de masa en el voltaje de celda de 1.24 V y una densidad de corriente de 55.10 mA cm<sup>-2</sup>. El incremento en el tiempo de depósito a 40 minutos (Zn 40 min) mostró una mejora de estas características, obteniendo un voltaje de celda de 1.39 V y una densidad de corriente de 226.60 mA cm<sup>-2</sup>. El uso del electrodo a 60 minutos impulso estos valores, alcanzando un voltaje de celda de 1.47 V y una densidad de corriente de 305.07 mA cm<sup>-2</sup>. Las densidades de potencia de 57.63, 187.26 y 255.24 mW cm<sup>-2</sup> se alcanzaron por la  $\mu$ ZAC que opero con los ánodos electrodepositados de Zinc a 20, 40 y 60 minutos, respectivamente. Es importante mencionar que estos valores fueron obtenidos al operar la  $\mu$ ZAC que se muestra en la Fig. 40, con una solución a 1 M de KOH por ambas entradas, bajo estas condiciones el electrodo de Zn 60 minutos tuvo un sobrepotencial solo de 0.18 V, comparado con el potencial de celda termodinámico reportado (1.65 V). este sobrepotencial esta principalmente relacionado a la lenta cinética de reacción de reducción de Oxígeno, que es conocida por ser un factor limitante en este tipo de dispositivos.

La mejora en la actividad como se muestra en la sección “Modificaciones a los ánodos” puede ser debido a la gran cantidad de Zinc y al recubrimiento en su estructura tubular, esto puede ser corroborado por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica al potencial a circuito abierto, donde los valores de resistencia entre 7.84 y 11.32  $\Omega$  cm<sup>-2</sup> se encontraron para todos los materiales (Fig. 41) descartando una gran contribución de los electrodos de Zinc a la resistencia de la celda y así, al desempeño de la celda. Debido a su gran desempeño del electrodo de Zinc/C 60 minutos comparado con los otros dos ánodos, todos los experimentos subsecuentes fueron desarrollados utilizando este ánodo.

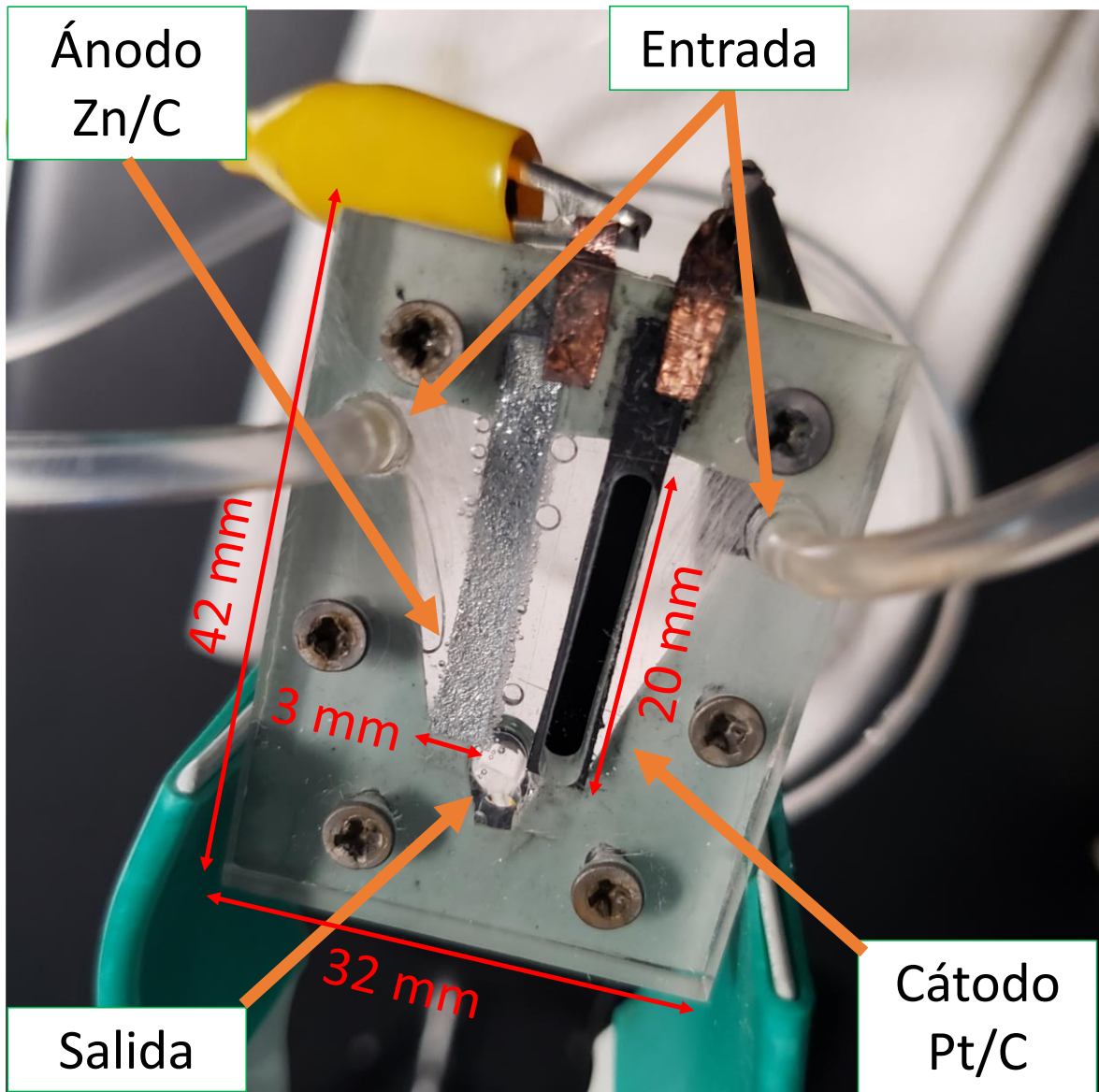
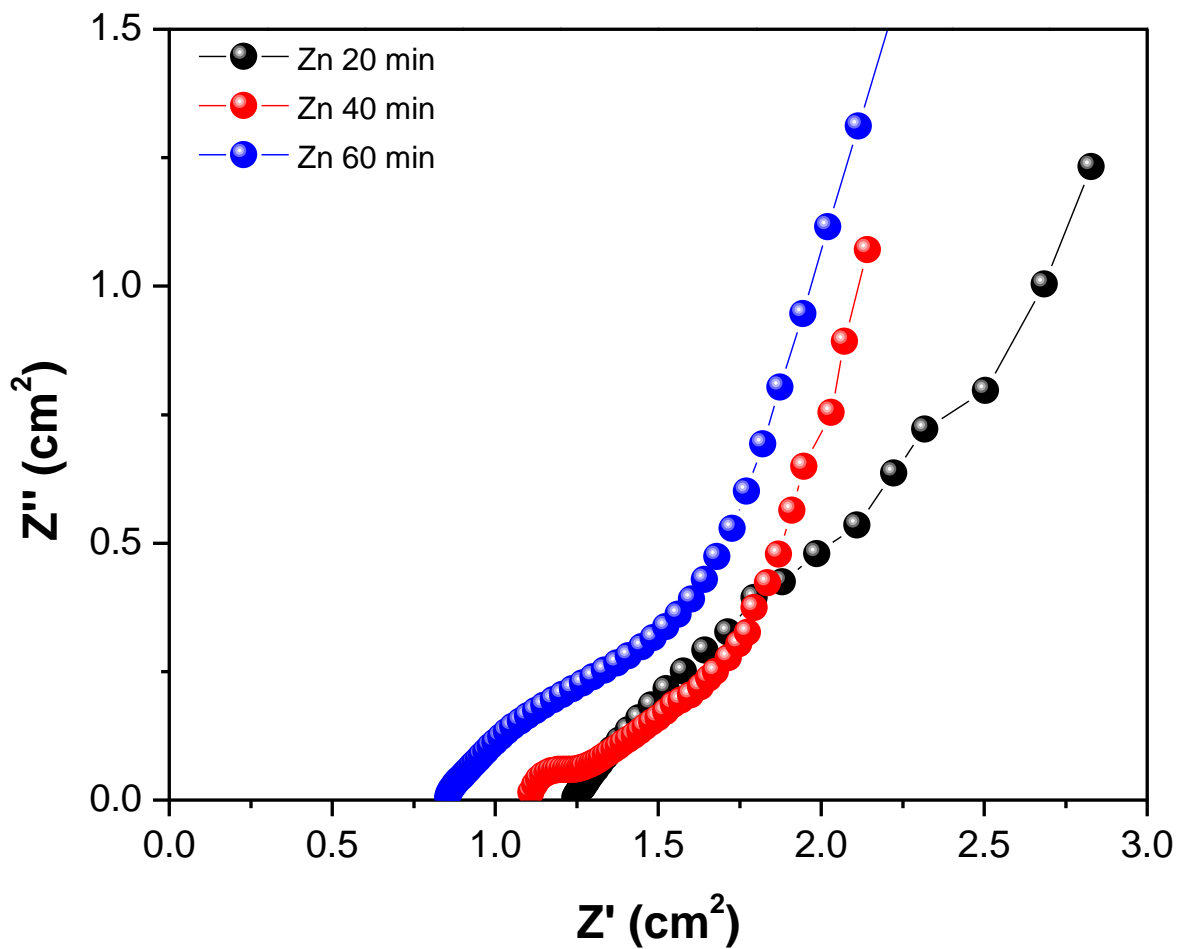
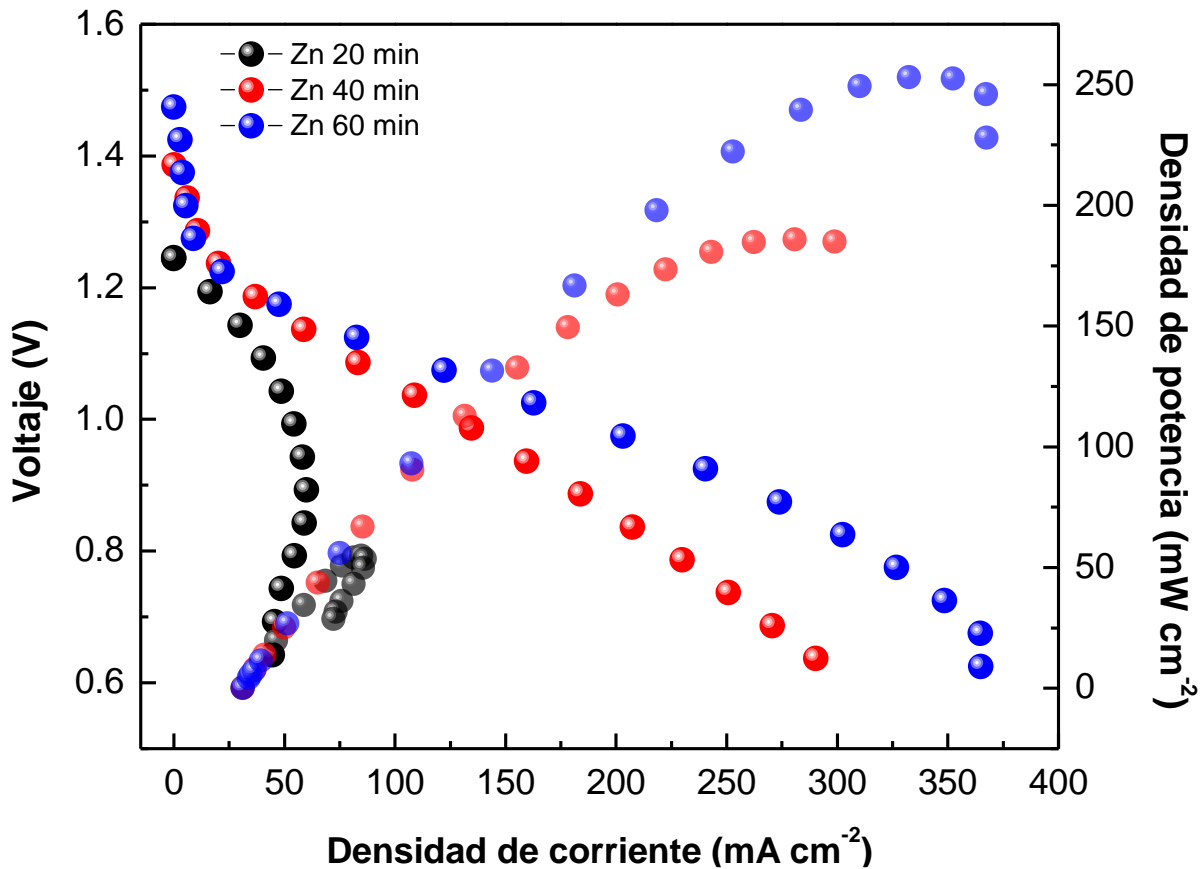


Figura 40 Partes de una  $\mu$ ZAC



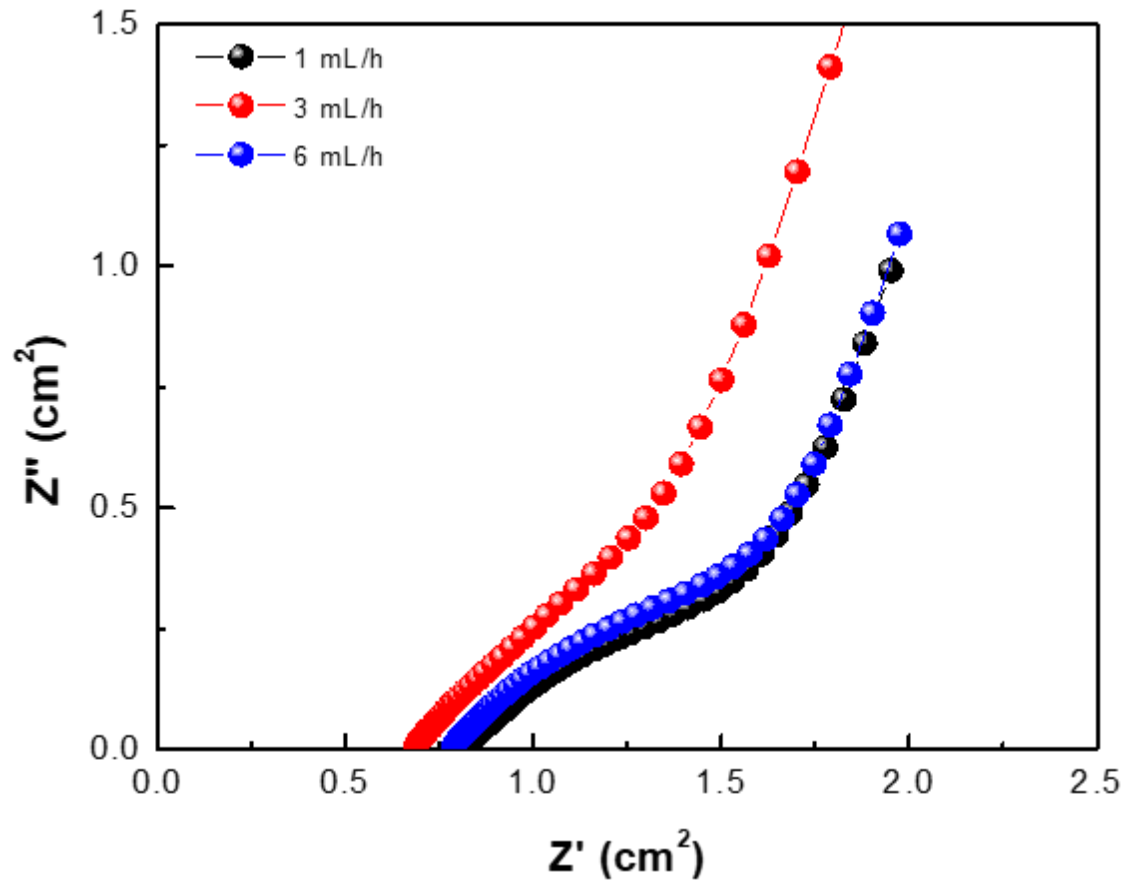
**Figura 41** Espectro EIS de la  $\mu$ ZAC operando con ánodos de Zn/C, electrolito acuoso 4 M KOH a un flujo volumétrico de  $1 \text{ mL h}^{-1}$ , comparación de resistencias entre tiempos de depósito



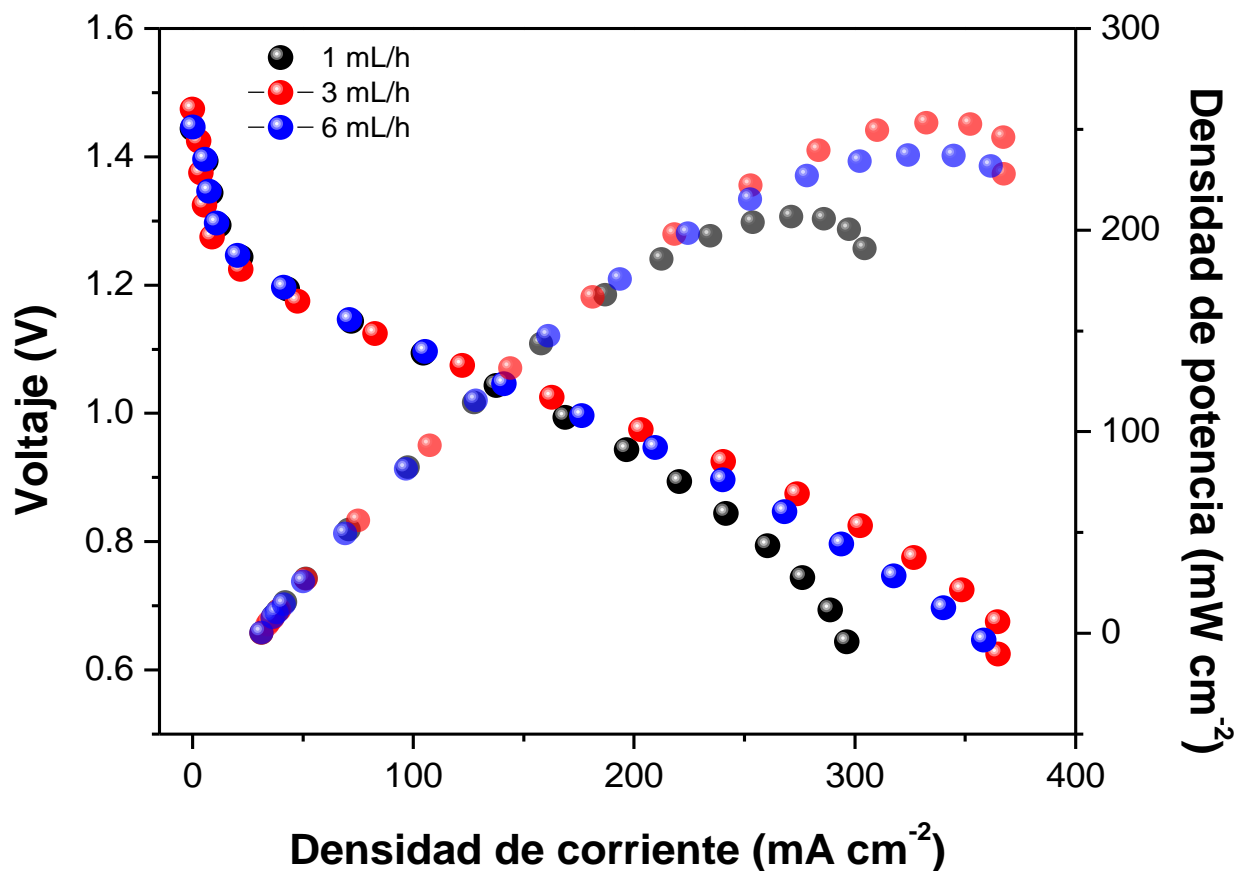
**Figura 42** Curvas de descarga y potencia en una  $\mu$ ZAC, de electrodos de Zn/C a diferentes tiempos (20, 40 y 60 min), un electrolito acuoso de 4 M KOH y un flujo volumétrico a  $1 \text{ mL h}^{-1}$

Debido a su impacto en el transporte de masa, el flujo volumétrico fue otro de los parámetros evaluados en este trabajo (Fig. 43) y se encontró que el flujo volumétrico óptimo es de  $3 \text{ mL h}^{-1}$ . La densidad de corriente incremento de  $268.40 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $0.8 \text{ V}$  a un flujo volumétrico de  $1 \text{ mL h}^{-1}$  a  $326 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $0.8 \text{ V}$  a un flujo volumétrico de  $3 \text{ mL h}^{-1}$ , incrementando la densidad de potencia de  $208.80$  a  $255.24 \text{ mW cm}^{-2}$ . Así mismo, los espectros de impedancia electroquímica (Fig. 44) indican que los resultados previamente obtenidos no fueron a causa de un problema de sellado de la batería, obteniendo resistencias parecidas para las tres condiciones de flujo, esto además se logró comprobar en la prueba en donde no se suministró un flujo ( $0 \text{ mL h}^{-1}$ ) debido a la diferencia de potenciales de los electrodos, el uso de flujos mayores a  $3 \text{ mL h}^{-1}$  resultan en una disminución en el desempeño de la celda, cabe mencionar que las velocidades a  $3 \text{ mL h}^{-1}$  y  $6 \text{ mL h}^{-1}$  presentan números de Reynolds de  $0.07286$  y  $0.14661$ , respectivamente, y son considerados como flujo laminar, por lo que la teoría remarca que no debería existir una perturbación de la interfase natural formada entre los canales anódicos y catódicos. Por otro lado, las condiciones de flujo utilizadas para las

pruebas electroquímicas pudieran limitar la difusión de las especies electroactivas desde el seno de la solución, hasta la interfase electrodo/electrolito, esto provocaría un agotamiento de las mismas, y pudiera causar la disminución en la densidad de potencia de la celda [128, 129], debido a esto, para la continuación del trabajo no se contemplan las velocidades mayores a  $3 \text{ mL h}^{-1}$ .

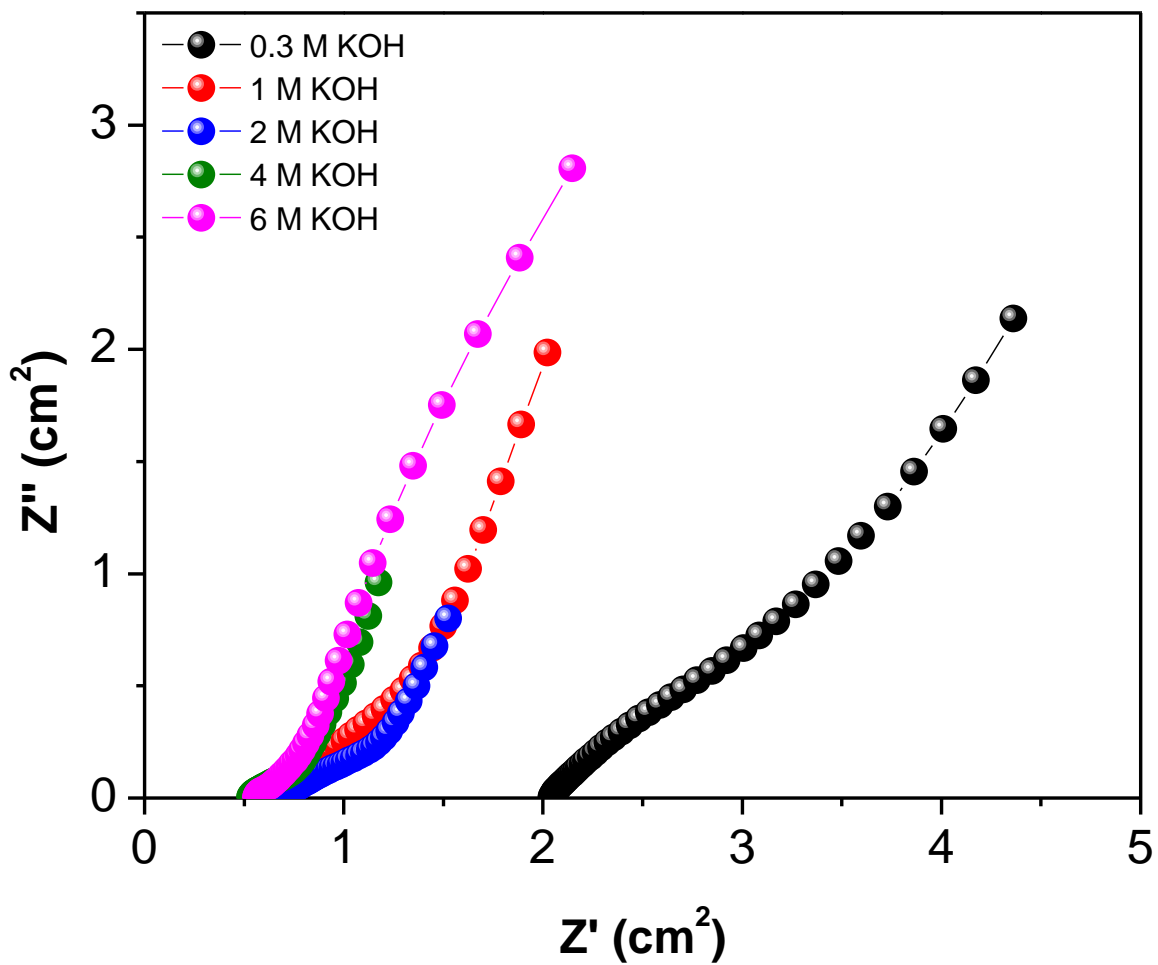


**Figura 43** Espectro EIS de la  $\mu\text{ZAC}$  operando con ánodos de Zn/C, electrolito acuoso 4 M KOH, comparación de resistencias para el efecto del flujo volumétrico en la  $\mu\text{ZAC}$



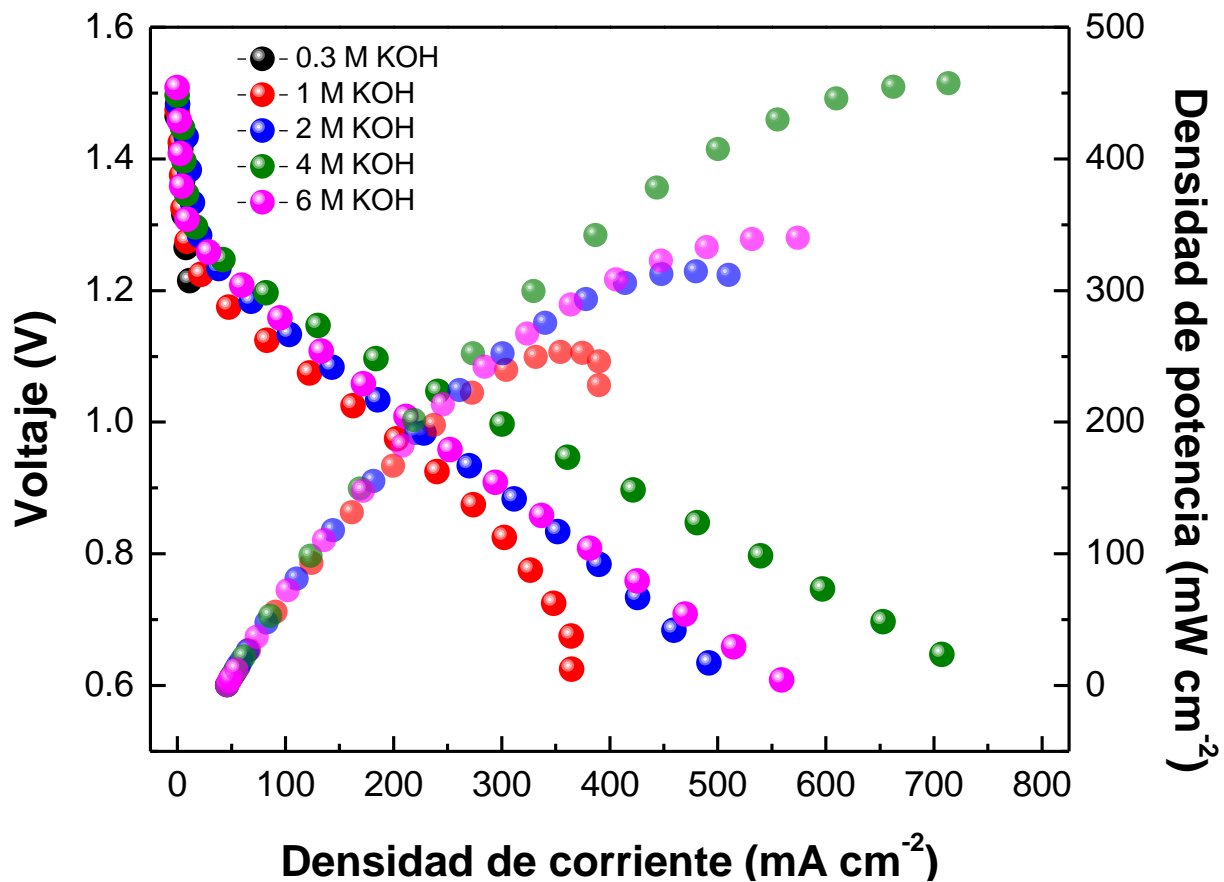
**Figura 44** Curvas de descarga y potencia en  $\mu$ ZAC con una configuración de Zn/C, 4 M KOH a diferentes flujos volumétricos

Por otra parte, las  $\mu$ ZAC típicamente operan con concentraciones de KOH entre 4 y 6 M, y basado en esto, el efecto del KOH en la batería fue evaluado al variar las concentraciones de KOH (de 0.3 M a 6 M) en la  $\mu$ ZAC (Fig. 45). El incremento de la concentración de KOH de 1 M a 4 M, mejoró levemente el voltaje de la celda de 1.47 a 1.50 V (Fig. 46), mientras que el incremento de la concentración de KOH a 6 M no tuvo un efecto significativo (1.507 V). la mayor contribución a la variación de la concentración de KOH se esperaba que fuera en la región de pérdida por resistencia debido a los cambios en la conductividad iónica, además en la movilidad iónica y en las propiedades de transporte.



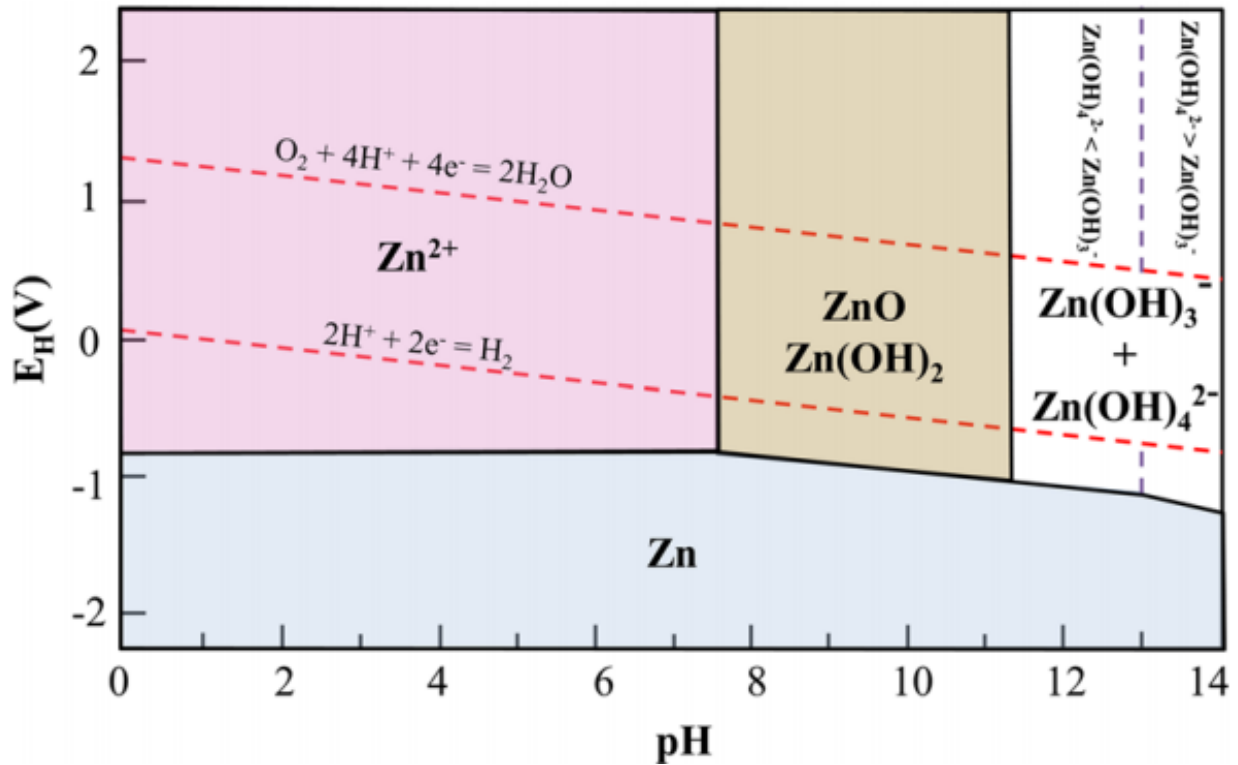
**Figura 45** Espectro EIS de la  $\mu$ ZAC operando con ánodos de Zn/C, a un flujo volumétrico de  $3 \text{ mL} / \text{h}^{-1}$ , comparación de resistencias para el efecto de la concentración del electrolito





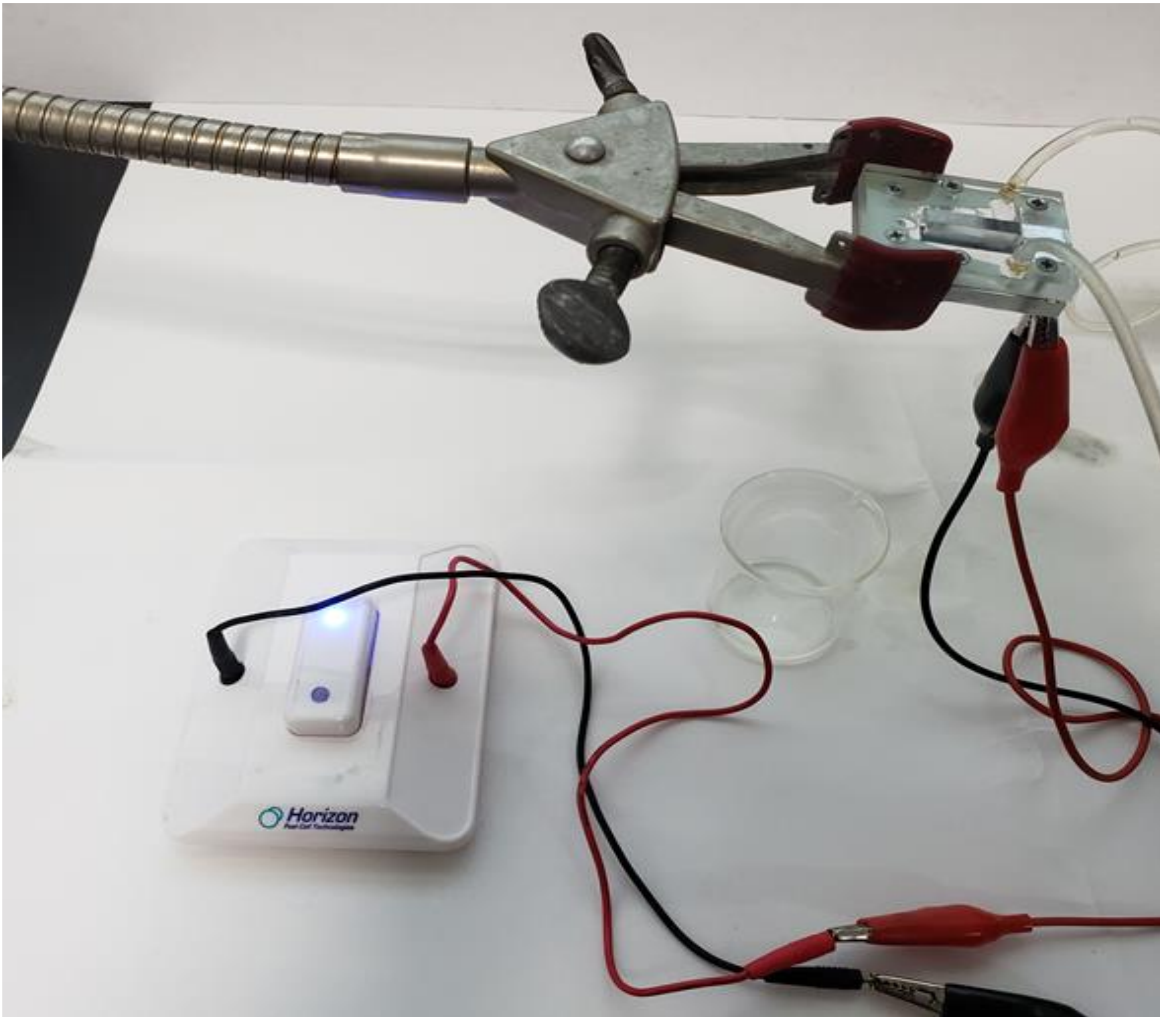
**Figura 46** Curvas de descarga y potencia en la  $\mu$ ZAC operando con ánodos de Zn/C a un flujo volumétrico de  $3 \text{ mL} / \text{h}^{-1}$ , Efecto de la concentración del electrolito

La  $\mu$ ZAC que operaba con 0.3 M de KOH alcanzó una densidad de corriente de  $66.76 \text{ mA cm}^{-2}$  y el incremento en la concentración a 4 M mejoró la densidad de corriente a  $538.61 \text{ mA cm}^{-2}$ , mientras que el incremento a 6 M de KOH tuvo un efecto negativo, al suprimir la densidad de corriente. Se encontró en trabajos previos que los electrolitos a 6 M de KOH proveen mayor conductividad, pero la concentración a 4 M de KOH es la más adecuada para la reacción del Zn en un electrolito que fluye a través del sistema y la disminución de la velocidad de corrosión del ánodo. Aunado a esto, como se observa en la Fig. 47 las especies  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  y  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  se forman [130] a un potencial de equilibrio de 1,15 V y 1.199 V, respectivamente, a pesar de ello, dentro de condiciones muy altas de alcalinidad (14 pH), la especie del ion Zincato se forma preferencialmente, y  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  no representa ser una especie que propicie disminuciones en el desempeño de la batería.



**Figura 47** Diagrama de Pourbaix del Zinc en un electrolito alcalino [131]

Además, la densidad de potencia se desplazó con estos cambios con un incremento de 9 veces a causa del incremento de la concentración de 0.3 M (58.68 mW cm<sup>-2</sup>) a 4 M de KOH (458.79 mW cm<sup>-2</sup>), esta mejora está relacionada a los cambios en la conductividad iónica, que tienen un impacto directo en la resistencia de la celda, disminuyendo por un factor de 4 de 0.3 M a 4 M de KOH. Finalmente, en la Fig. 48 se muestra una imagen de la  $\mu$ ZAC en funcionamiento.

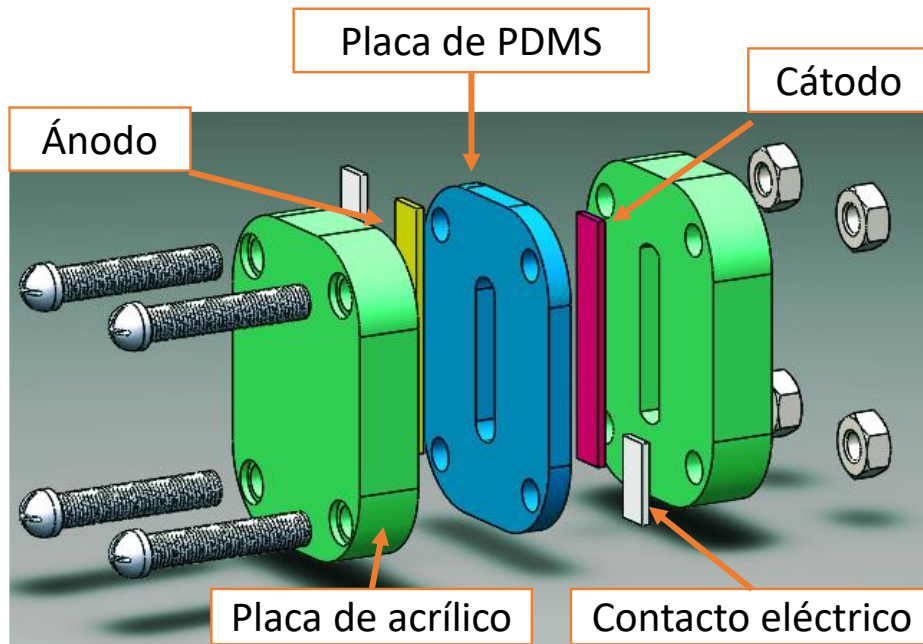


**Figura 48** Fotografía de la  $\mu$ ZAC durante el suministro de energía requerida para encender LEDs

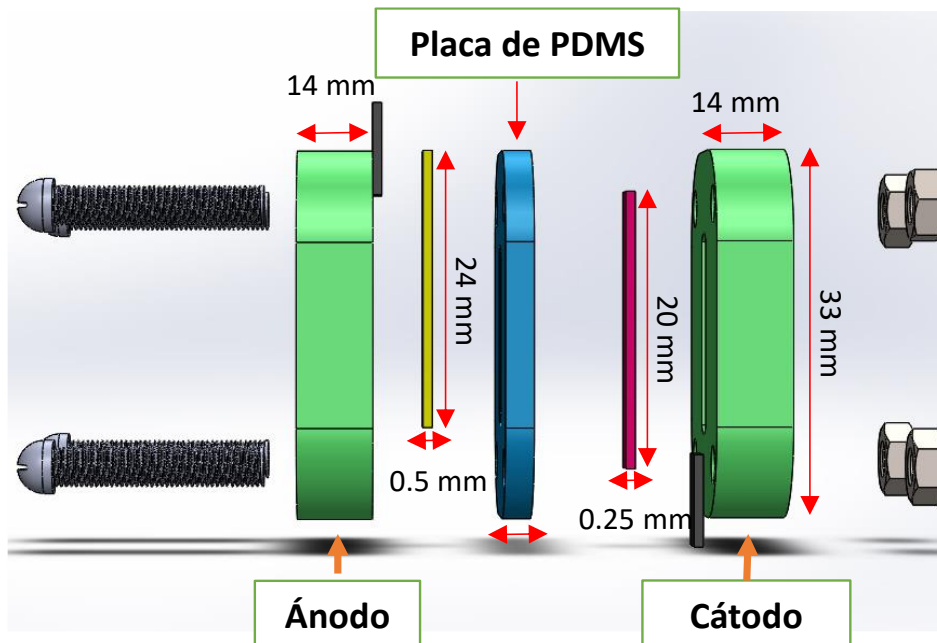
## **Sección 3.5 ZAB**

### 3.5 ZAB

Los componentes de la ZAB se esquematizan en la Fig. 49 y 50. En este sistema, la distancia entre los electrodos está definida por el espesor del empaque de PDMS que funciona para almacenar y evitar las fugas del GPE, además, el área efectiva que, para propósitos de normalización, fue regulada por la longitud de la parte interna del reservorio, debido a que representa el área de contacto entre el ánodo, el electrolito y el cátodo ( $0.6 \text{ cm}^2$ ).

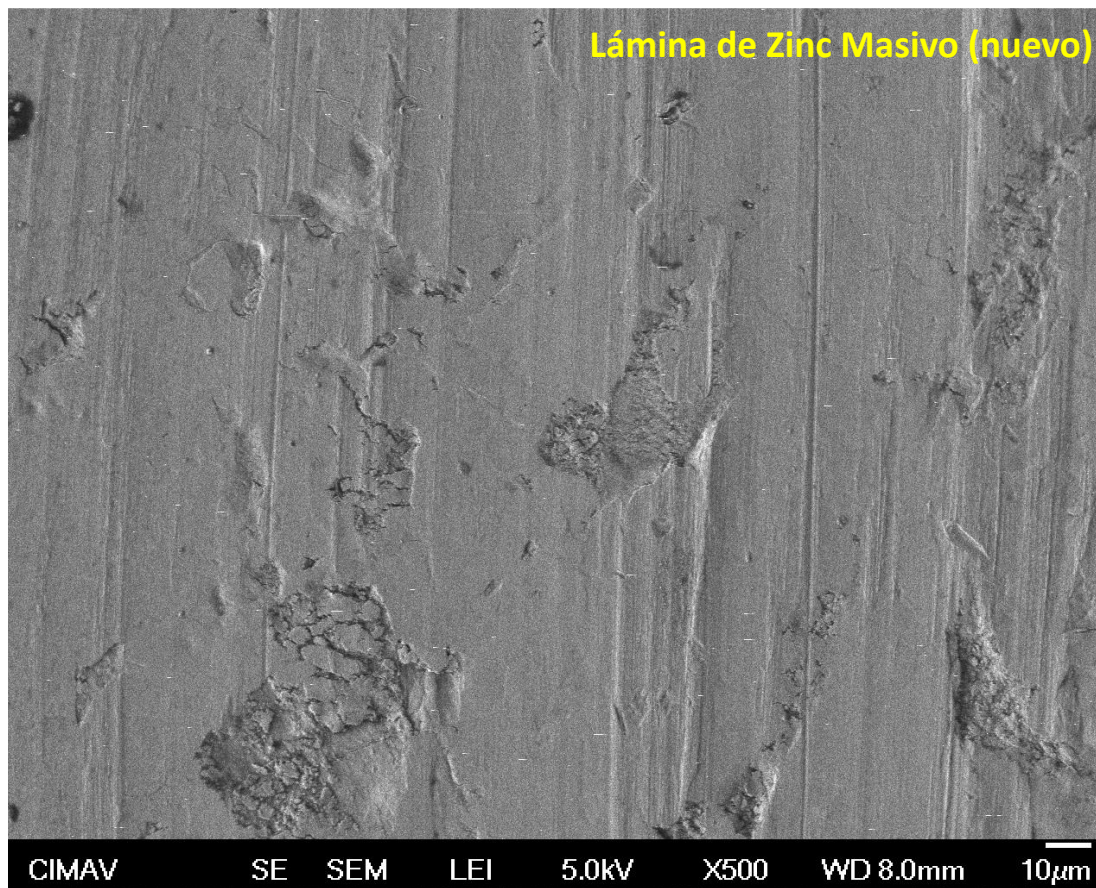


**Figura 49** Esquema de la ZAB



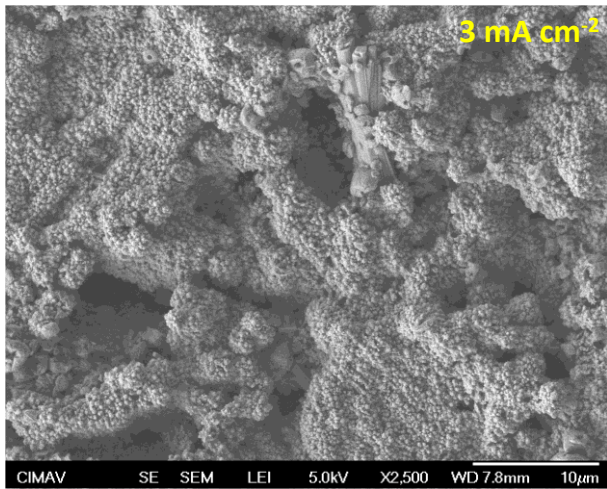
**Figura 50** Partes de la ZAB

En trabajos preliminares relacionados a la búsqueda de electrocatalizadores bifuncionales para ORR/OER, se observaron cambios morfológicos en las láminas de Zinc después de unas cuantas horas de descarga de la batería, es por ello que las pruebas de control se realizaron utilizando láminas de Zinc masivo (Fig. 51) y una solución acuosa de KOH a una concentración 6 M, de esta manera, las micrografías SEM fueron tomadas para observar el efecto al utilizar soluciones acuosas y en concentraciones altas de KOH en una ZAB con láminas de Zinc masivo después de ser descargadas a diferentes densidades de corriente (Fig. 52).



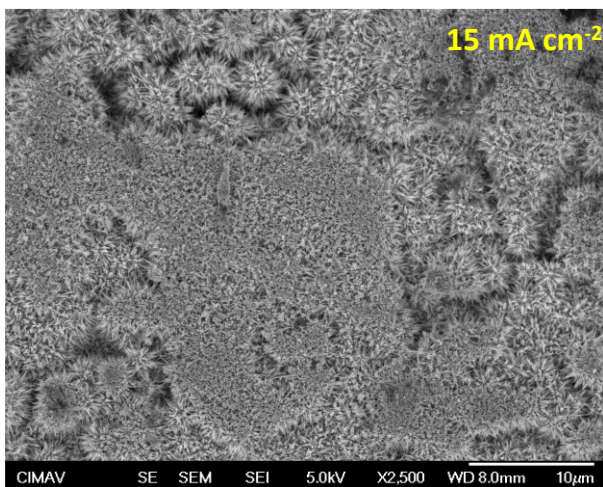
**Figura 51** Micrografía SEM de una lámina de Zinc nueva





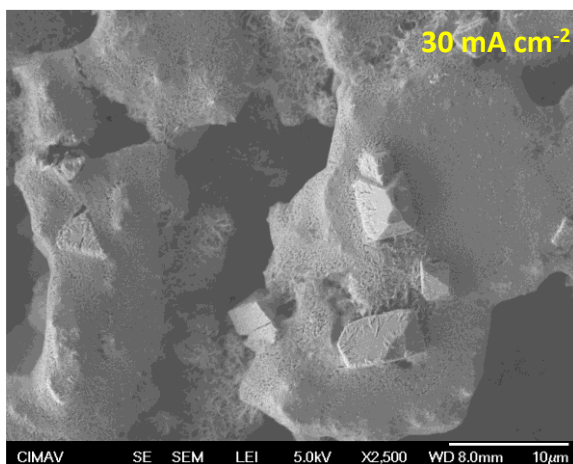
**3 mA cm<sup>-2</sup>**

Elemento	Peso %	Atómico
C K	0.79	2.43
O K	22.41	52.94
K K	0.43	0.42
Zn K	76.37	44.16



**15 mA cm<sup>-2</sup>**

Elemento	Peso %	Atómico
C K	0.41	1.37
O K	20.01	49.95
K K	0.15	0.16
Zn K	79.42	48.52



**30 mA cm<sup>-2</sup>**

Elemento	Peso %	Atómico
C K	4.33	14.96
O K	12.00	31.13
K K	1.83	1.94
Zn K	81.84	51.96

**Figura 52** Micrografías SEM y análisis EDX de láminas de Zinc después de una descarga a 3, 15 y 30 mA cm<sup>-2</sup>

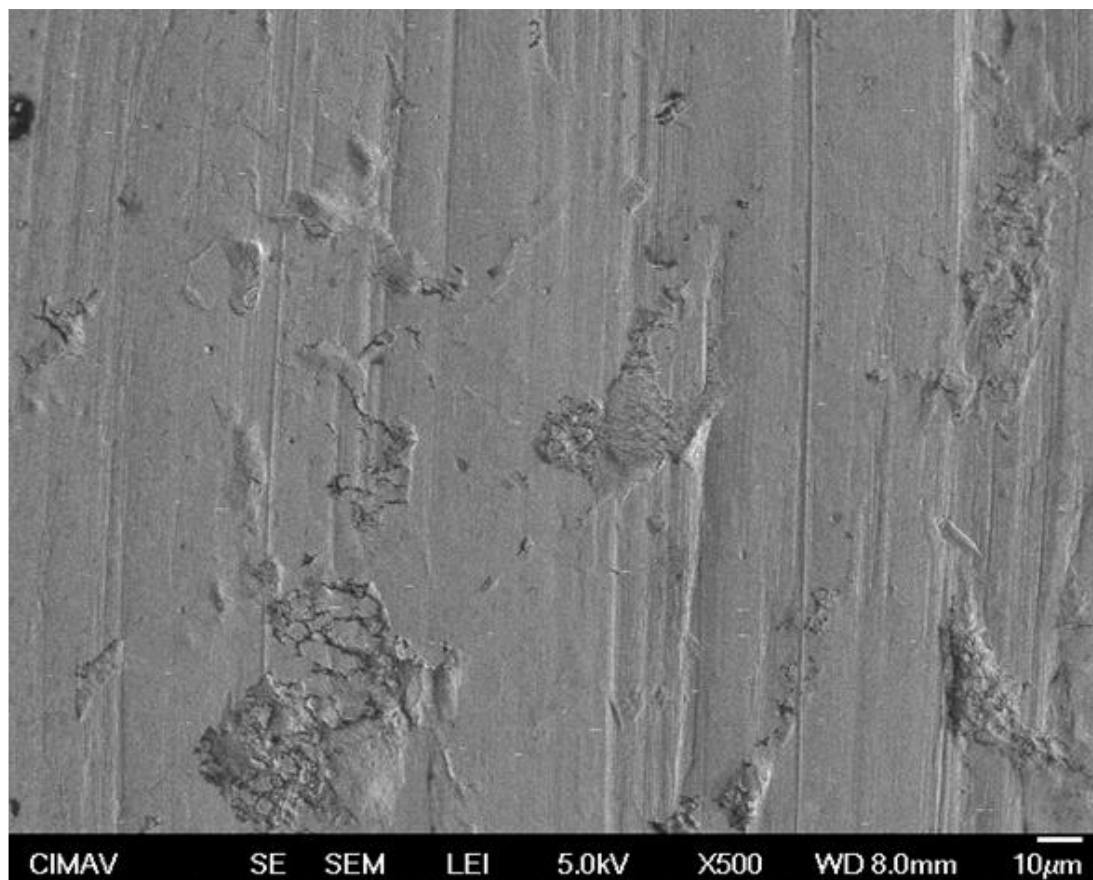
La lámina de Zinc masivo nueva, visualmente tiene una apariencia lisa con algunos defectos debido al proceso de limpieza que consiste en el desgrasado y pulido con un micropaño, esto realizado antes de cada prueba electroquímica. La descarga de la ZAB primaria a  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  propició a cambios en la lámina de Zinc, esto debido a la oxidación electroquímica, que puede ser vista a través de las cavidades formadas en la superficie; sin embargo, la descarga de la batería también promovió los cambios de forma en el ánodo, formando semiesferas de unas cuantas centésimas de nanómetros.

Es posible observar modificaciones en la superficie de electrodo anódico al incrementar la densidad de corriente en la descarga a  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , de igual manera, surgió un cambio en la duración de la batería la cual inicialmente fue de 24 horas y posteriormente duro únicamente 5 horas esto puede ser debido, según las micrografías SEM, a la formación del crecimiento dendrítico. La oxidación de Zn promueve la formación de iones tetrahidroxozincato, donde la alta densidad de corriente demandada promueve una formación excesiva de estos iones tanto así que es posible llegar a la sobresaturación, esto promueve la descomposición en óxido de Zinc insoluble. De esta manera es posible que debido al gradiente de concentración causó la formación de un crecimiento dendrítico en las láminas de Zinc y según al análisis EDX, el porcentaje atómico entre los elementos de Zinc y Oxígeno estaba en una proporción de 1:1, esto confirma que el crecimiento dendrítico corresponde totalmente a los óxidos de Zn. Esto también se encontró al descargar la batería a una densidad de corriente de  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  y, por lo tanto, en ambos casos se da la formación de una capa de óxido de Zinc pasiva que causa una pérdida de rendimiento. Al descargar la batería primaria a una densidad de corriente de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  causó una disminución significativa del tiempo de vida de la ZAB, en donde su funcionamiento fue solo de 1.5 horas. Las micrografías SEM que corresponden a la lámina de Zinc después de esta evaluación muestra que la superficie fue totalmente corroída, se encontraron un número mayor de cavidades de decenas de micrómetros. Los análisis EDX de esta superficie indicaron que el Zinc y los óxidos de Zn estuvieron presentes en la lámina de Zinc. En consecuencia, la demanda a una densidad de corriente alta promovió la separación de la materia de la superficie y, por lo tanto, la pérdida de rendimiento puede estar cercanamente relacionada a la formación de una capa pasiva de óxido de Zn.

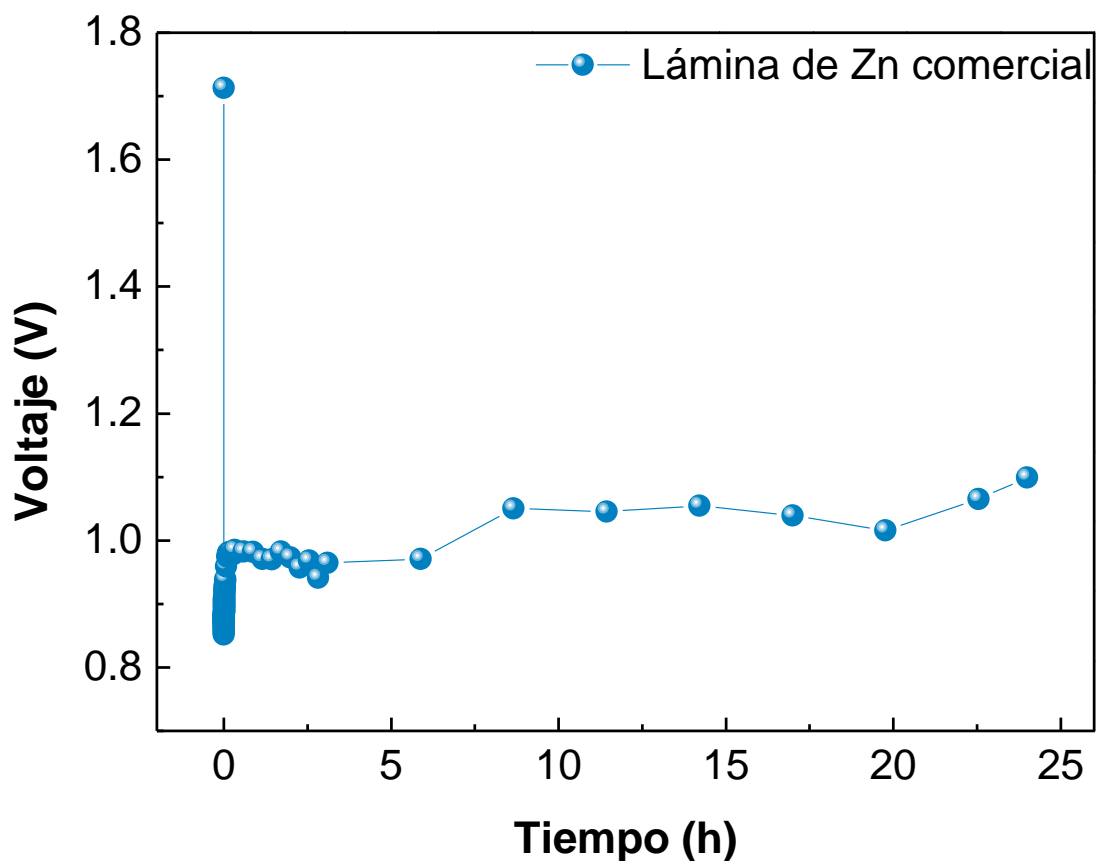
Como fue posible observar en la Fig. 52, el uso de electrolitos acuosos a concentraciones altas en conjunto con ánodos de Zinc masivos promueve los cambios de forma del mismo, de esta forma, la primera modificación fue el uso de un electrolito



de gel polimérico en lugar del electrolito líquido comúnmente usado, donde se puede observar la vista superficial de una lámina de Zinc nueva (Fig. 53) contra la vista superficial de una lámina de Zinc donde se aplicó una descarga a una densidad de corriente de  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 24 horas en la ZAB (Fig. 54 y 55).

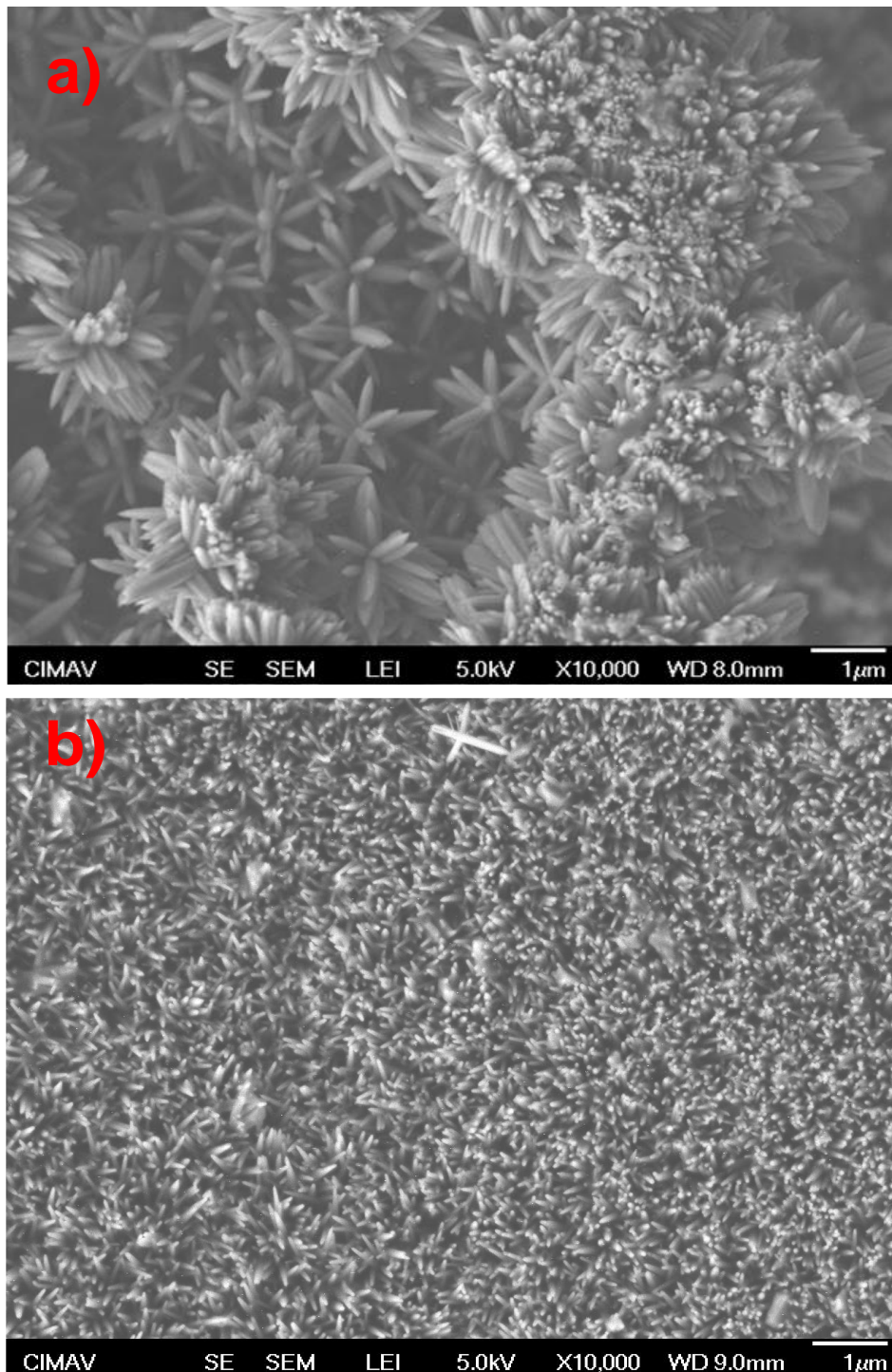


**Figura 53** Micrografías SEM de vista superficial de un ánodo de Zn masivo nuevo



**Figura 54** Estabilidad de la ZAB con una lámina de Zn como electrodo anódico y un GPE con 3 % p/p PAAK como electrolito a una densidad de corriente de  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$

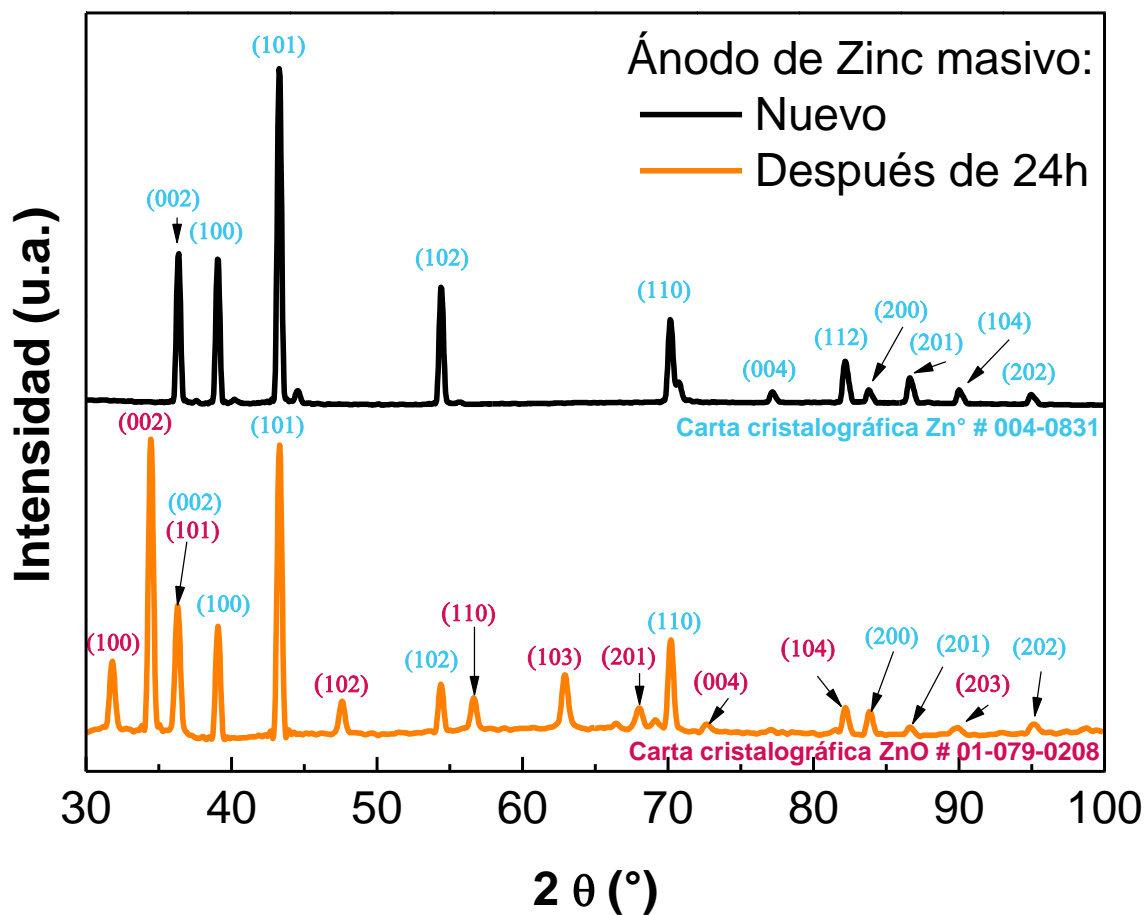
La sustitución de un electrolito acuoso por un GPE al 3 % p/p PAAK en 6 M de KOH en conjunto con un ánodo de Zinc masivo resultó favorable después de una prueba de estabilidad durante 24 horas a una densidad de corriente de  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$ , de manera que, no se observó la formación de cavidades como en la descarga a  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 55) cabe destacar que en esta última prueba, la demanda fue mayor y esto posiblemente sea la causa del desgaste del electrodo, sin embargo, se puede observar que incluso a una demanda de energía menor es posible observar a través de las micrografías SEM, la disminución de la formación de partículas de gran tamaño, a pesar de ello se observa un crecimiento dendrítico compuesto por nanoagujas (Fig. 55 a), este resulta ser un fenómeno indeseado debido a que implica la presencia de óxidos de Zinc que pasivan la superficie del ánodo y disminuyen su desempeño.



**Figura 55** Micrografías SEM de, a) Vista superficial de ánodo de Zinc masivo después de una descarga a  $-1.6 \text{ mA cm}^{-1}$  de 24 horas con GPE 3 % p/p PAAK, b) diferente sección del mismo ánodo de Zn

Esto es confirmado a través de los difractogramas XRD (Fig. 56), primeramente, en la lámina de Zn masivo se pueden observar las características cristalográficas del Zinc metálico (carta cristalográfica #004-0831). Las posiciones en 2 theta concuerdan con aquellos reportados en la carta cristalográfica, así como la intensidad entre los

diferentes picos de difracción. En el caso de la lámina de Zn empleada en la ZAB con GPE como electrolito, se pueden observar los picos de difracción asociados al Zn metálico y al ZnO (carta cristalográfica #01-079-0208). Es posible observar los picos bien definidos del ZnO que indicaron que su concentración fue lo suficientemente alta para que sean observados a través de la técnica de XRD.

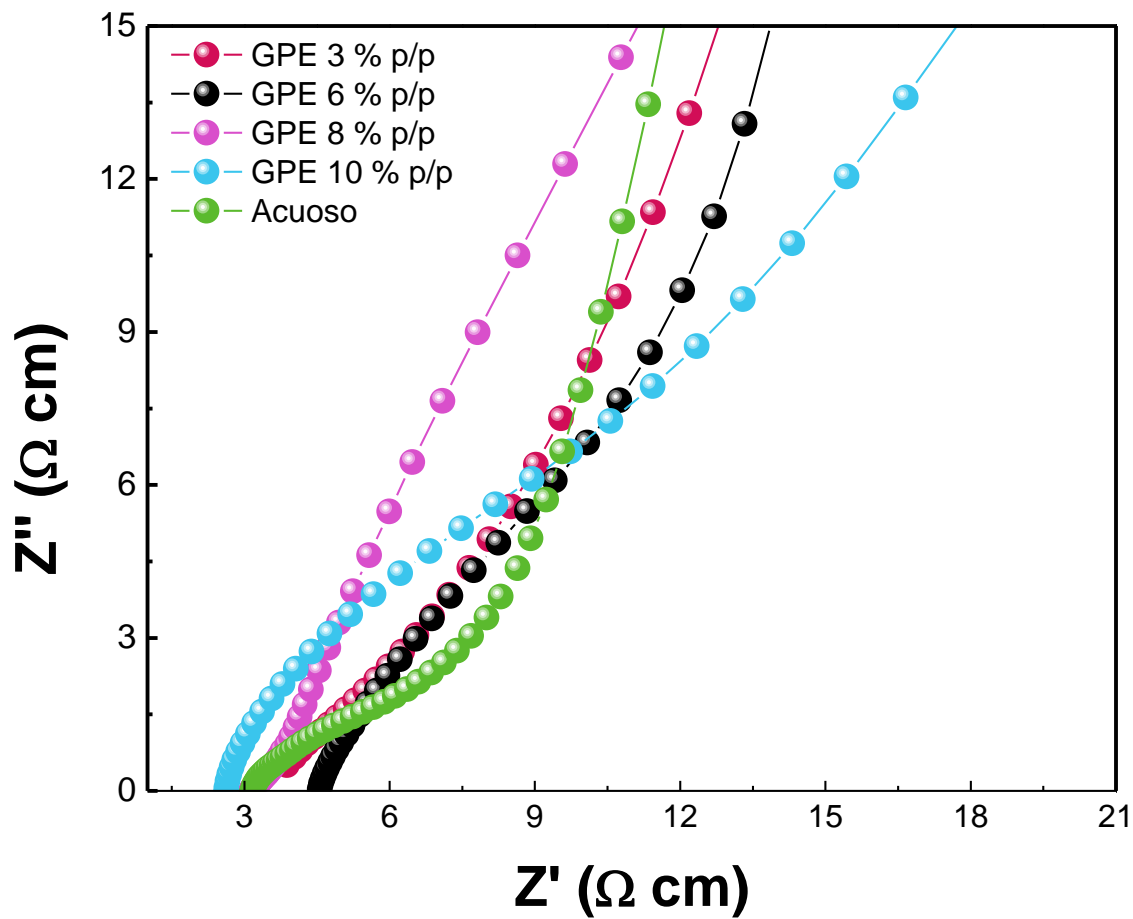


**Figura 56** Difractogramas XRD de una lámina de Zn masivo nueva y después de una descarga a  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 24 horas de descarga en un GPE 3% p/p

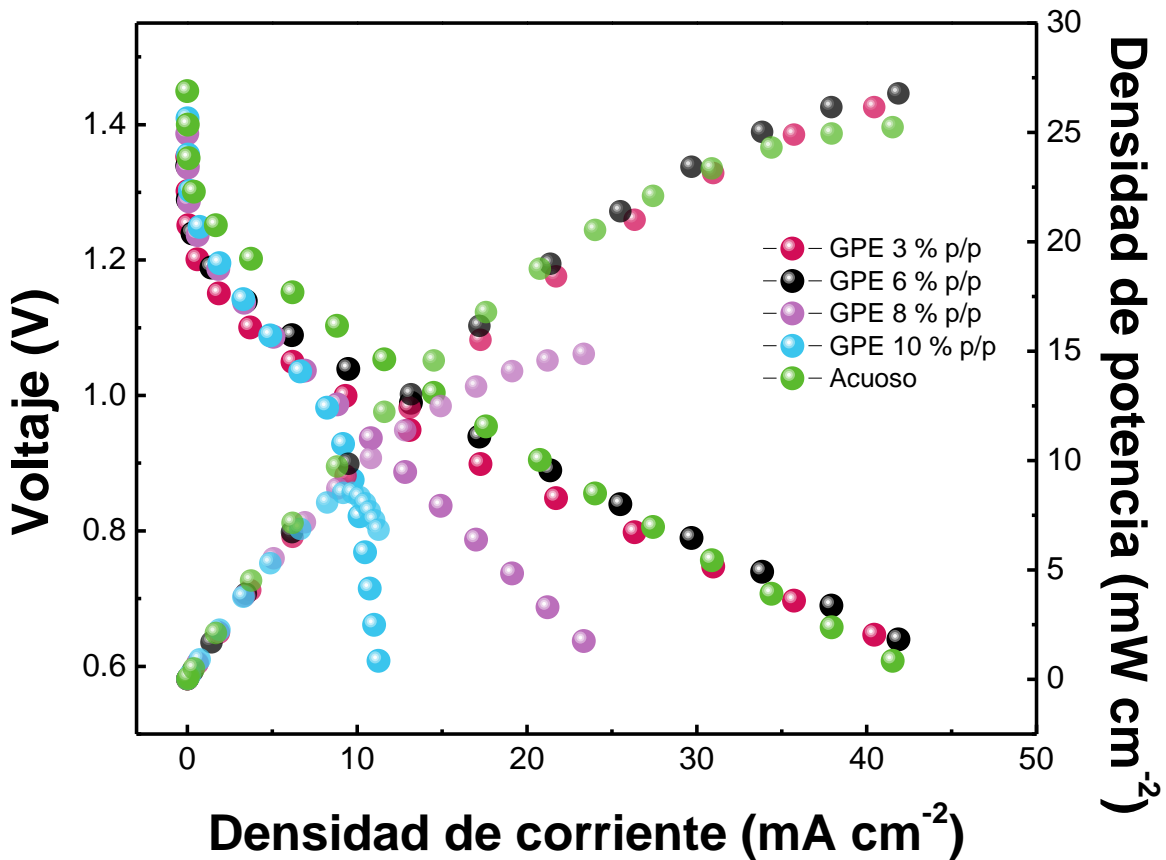
El efecto de los diferentes GPEs junto con los ánodos de Zn/C se analizó a través de los cambios en el desempeño de la batería en pruebas de durabilidad. Para la obtención de resultados comparables y reproducibles se utilizó una solución de 6 M KOH como electrolito acuoso.

Según la Fig. 57 es posible observar que la viscosidad de los GPEs no tuvo un cambio significativo en la resistencia óhmica de la batería esto puede ser debido a que todos poseen una conductividad iónica similar. Según las curvas de descarga de la batería (Fig. 58), al utilizar el electrolito líquido de KOH a 6 M se obtuvo un potencial a circuito abierto de 1.40 V, mientras que con el uso de los GPEs (3, 6, 8 y 10 % p/p de PAAK)

alcanzaron un OCP de aproximadamente 1.38 V. estas diferencias no fueron suficientes como para atribuir las a las pérdidas por activación. El principal efecto de los GPEs en el desempeño de la batería se puede observar en las regiones óhmicas y por transporte de masa. En la región óhmica el electrolito acuoso mostró una mayor densidad de corriente que los GPEs ( $41.76 \text{ mA cm}^{-2}$ ), que se debe a su mayor conductividad iónica. En la región por transporte de masa, el electrolito acuoso y los GPEs con 3 y 6 % p/p de PAAK mostraron una densidad de corriente similar ( $40.83 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a 0.6 V, a pesar de que hubo un incremento en la viscosidad dinámica de los GPEs con 8 y 10 % p/p de PAAK, su densidad de corriente resultó ser baja ( $25$  y  $11 \text{ mA cm}^{-2}$  respectivamente), en comparación con el resto de los GPEs, de esta forma las densidades de potencia máxima fueron de 8.6, 14.9, 26.9, 26. Y  $25.4 \text{ mW cm}^{-2}$  se alcanzaron con los GPEs a 10, 8, 6, 3 % p/p de PAAK y electrolito acuoso, respectivamente. Con esto es posible concluir que el uso de los GPEs con 3 y 6 % p/p de PAAK pueden entregar una densidad de corriente y de potencia similar a un electrolito líquido 6 M de KOH, mientras que la viscosidad en los GPEs con 8 y 10 % p/p de PAAK limitan la velocidad de difusión, el transporte de masa, esto afecta el desempeño de la batería de esta manera a forma de comparación se seleccionaron los electrolitos gelificados al 3 y 8 % p/p para realizar pruebas de estabilidad.



**Figura 57** Espectros EIS de la ZAB, que opera con diferentes GPEs 6 M KOH, Zn/C 60 min evaluando el efecto de la concentración de PAAK en el electrolito



**Figura 58** Curvas de polarización y potencia de la ZAB que opera con, diferentes GPEs 6 M KOH, Zn/C 60 min evaluando efecto de la concentración de PAAK en el electrolito

Las curvas de cronopotenciometría a diferentes densidades de corriente para estos GPEs y el electrolito líquido se pueden observar en la Fig. 59, aquí se muestra que el GPE a 3 % p/p mostró un sobrepotencial menor en todas las densidades de corriente para llevar a cabo la descarga, esto se puede atribuir a que en este electrolito gelificado se requiere un menor trabajo eléctrico para proveer esa demanda de energía. El GPE con 8 % p/p requiere de un mayor trabajo eléctrico a esas demandas de densidad de corriente, se puede relacionar nuevamente a problemas por transporte de masa para llevar las especies hidroxilo desde el seno de la solución a la interfase. Este mismo comportamiento se puede observar al incrementar el tiempo de descarga de 10 minutos a 4 horas (Fig. 60), a una densidad de corriente de  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$ . La baja capacidad del electrolito acuoso de proveer estas demandas de energía en comparación con el GPE 3 % p/p de PAAK puede deberse a un aumento en los problemas anódicos en el medio acuoso como la descarga propia de la batería debido a la reacción de evolución de Hidrógeno y a la velocidad de disolución del Zinc.

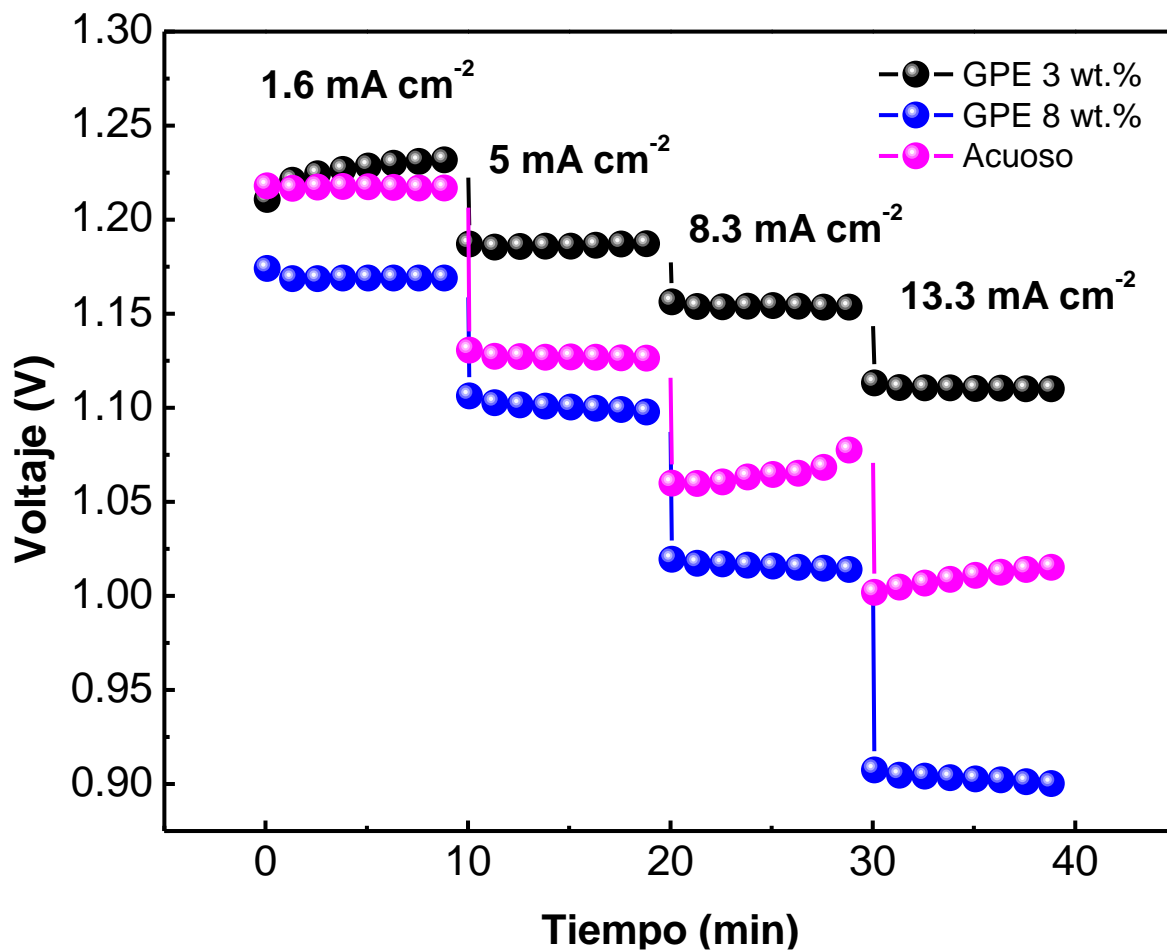
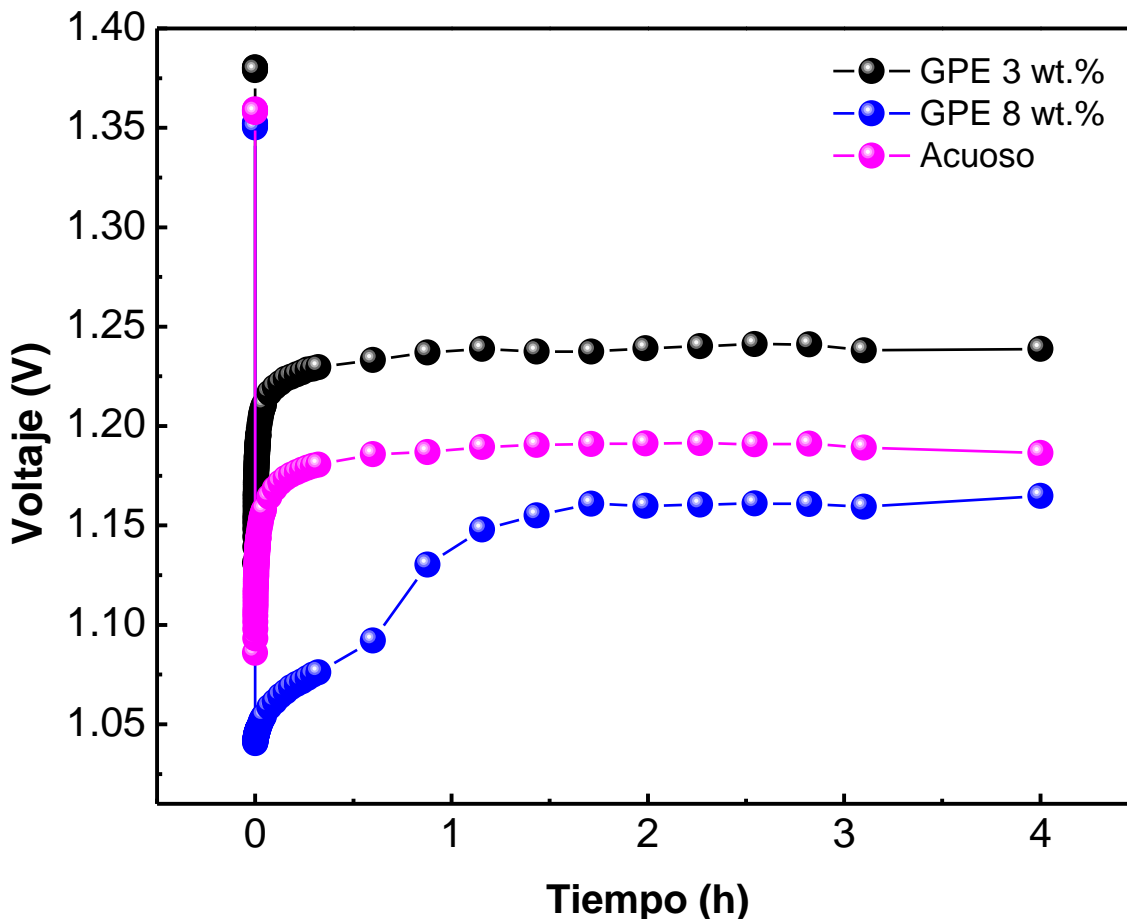


Figura 59 Descarga de la batería a diferentes densidades de corrientes



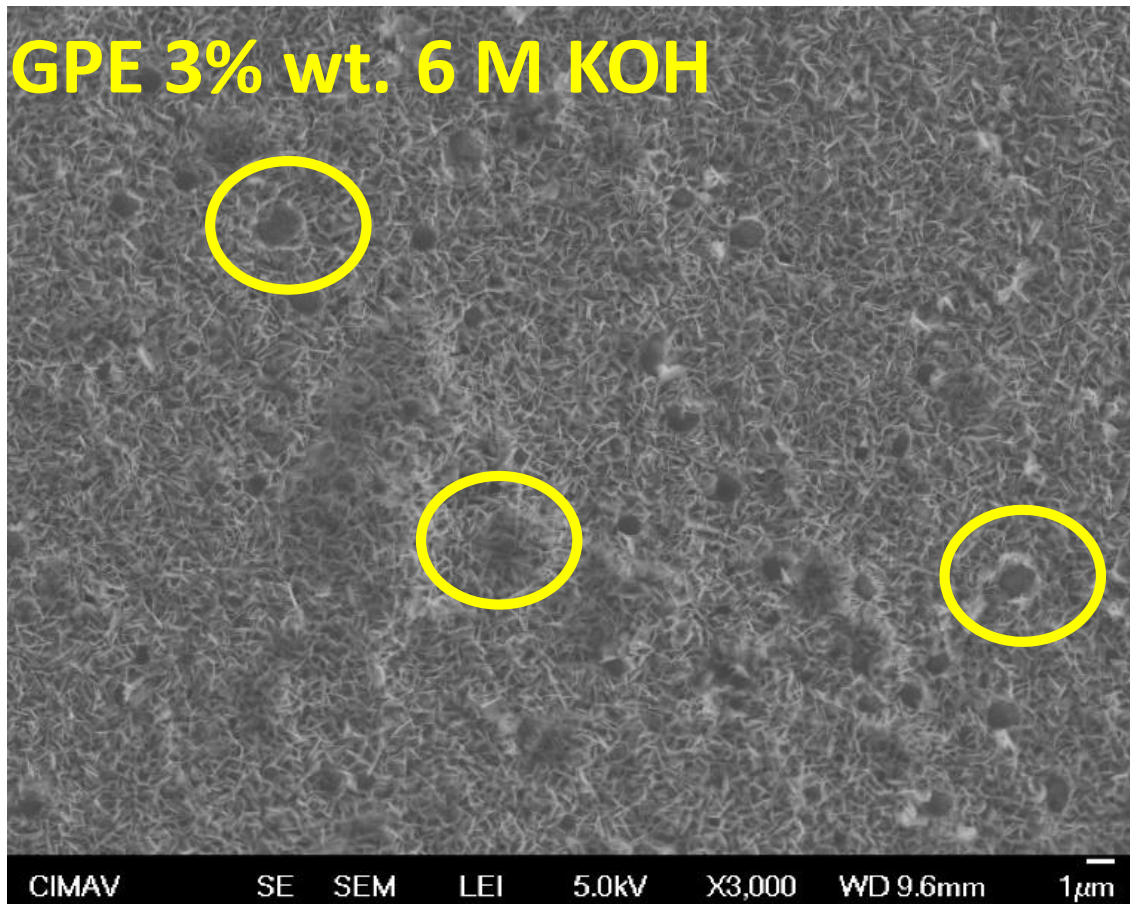


**Figura 60** Descarga de la batería durante 4 horas a una corriente de  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$

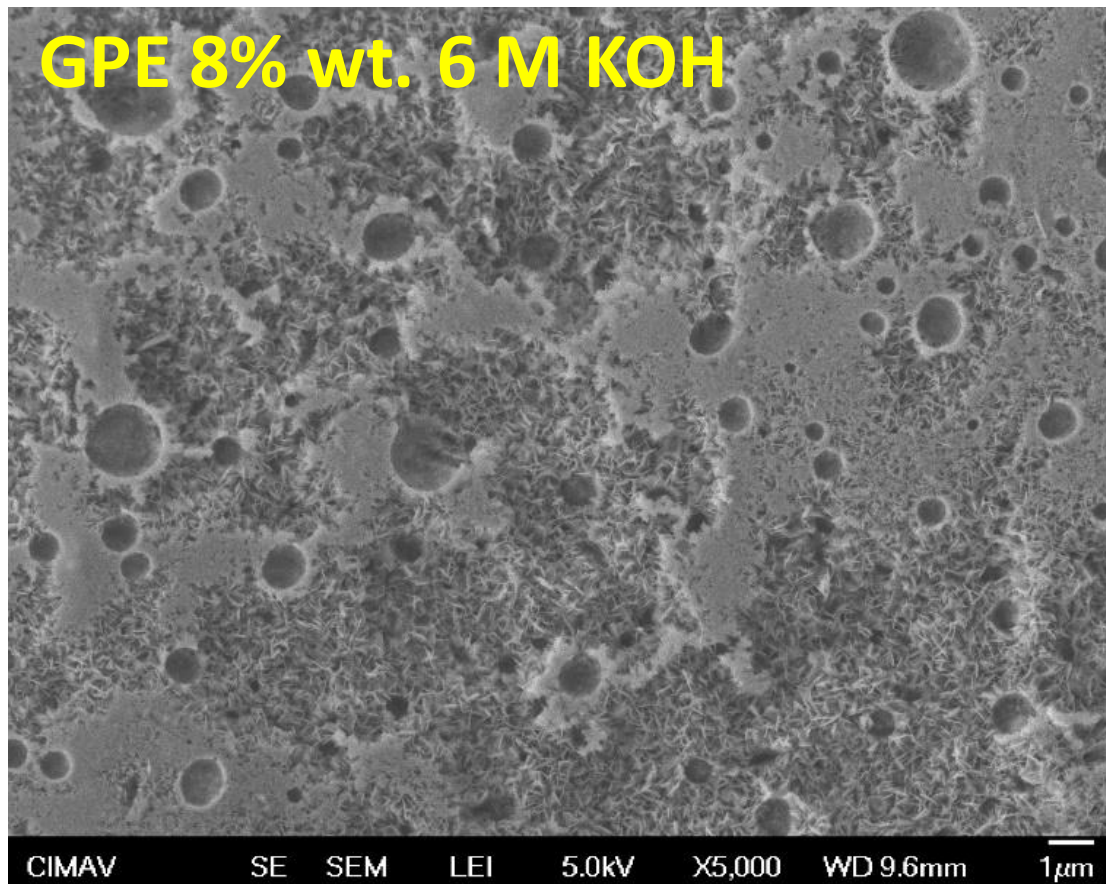
El electrodo anódico de Zn/C evaluado en un electrolito acuoso de 6 M de KOH mostró dos diferentes comportamientos (Fig. 63), como irregularidades en su superficie como desprendimiento del material esto causó defectos superficiales como cavidades y cambios de forma. La presencia de cavidades indica que el electrolito acuoso empeoró la velocidad de corrosión del Zinc que causa principalmente la formación de burbujas de Hidrógeno. Además, el cambio de forma de una estructura semiesférica con espesor en escala nanométrica a semiesferas de decenas de micrómetros, solamente unas cuantas secciones del electrodo mantuvieron su estructura jerárquica.

La superficie del ánodo de Zn/C al usar electrolito gelificado con 3 % p/p de PAAK mostró algunos cuantos defectos superficiales semiesféricos; sin embargo, su estructura jerárquica no presentó cambios (Fig. 61), el GPE con 8 % p/p de PAAK mostró un comportamiento similar en la superficie del electrodo de Zinc, pero la cantidad de los defectos fue mayor (Fig. 62), a pesar de ello la estructura jerárquica no se modificó en su totalidad. En ambos casos los defectos superficiales se pueden relacionar directamente a la formación y crecimiento de burbujas de Hidrógeno

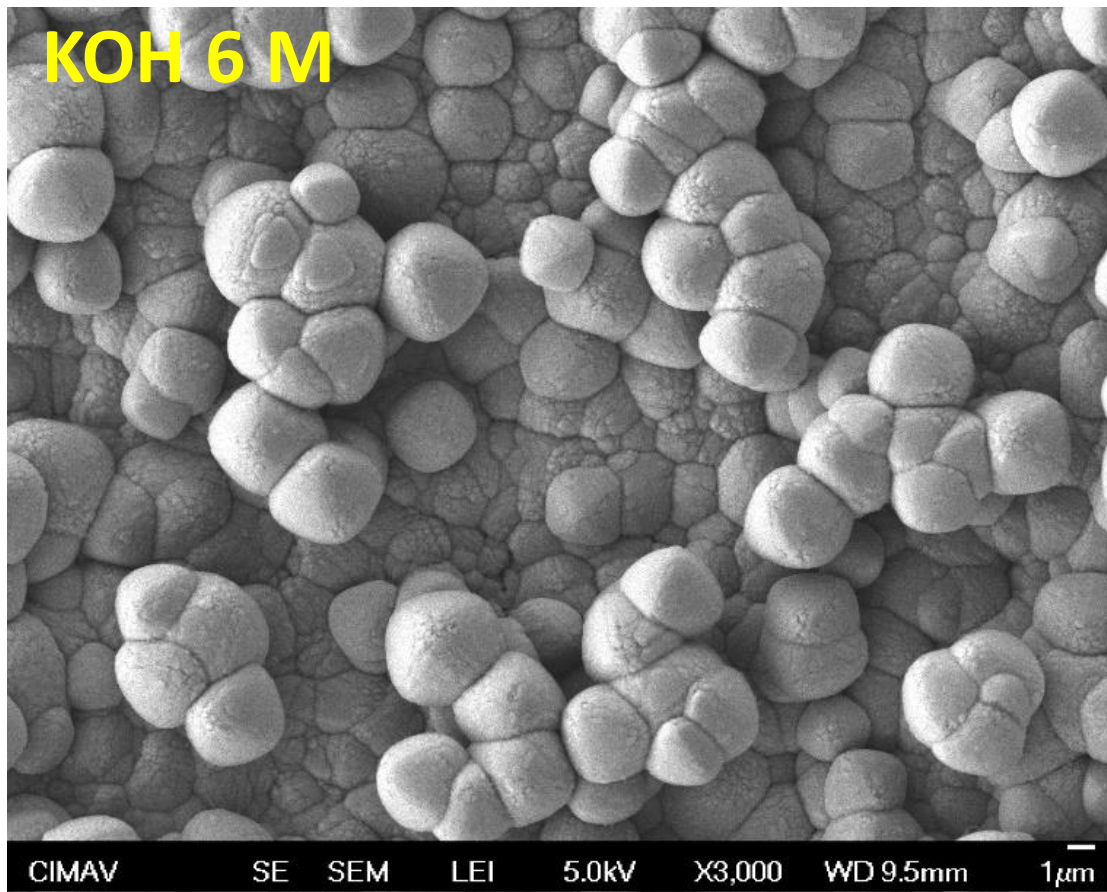
provenientes de la reacción de evolución de Hidrógeno indeseada, en donde después de alcanzar un cierto tamaño explotan y forman dichos defectos, la razón por la cual se encuentran mayores defectos al utilizar el GPE al 8% p/p de PAAK es por la mayor viscosidad dinámica del electrolito, el cual puede retener las burbujas de gas por mayor tiempo, esto permite que se alcancen tamaños superiores en comparación con el GPE 3 % p/p. Finalmente se puede concluir a través de las pruebas de estabilidad y las micrografías SEM que el uso de electrolitos de gel poliméricos de PAAK mejoran la durabilidad y el desempeño de la batería al transcurrir el tiempo en comparación de su contraparte acuosa, debido a la disminución en el cambio de forma de ánodo de Zn/C.



**Figura 61** Micrografía SEM de vista superficial de electrodo de Zinc en GPE 3 % p/p después de una descarga a  $-1.6 \text{ mA/cm}^2$  durante 4 horas en una ZAB



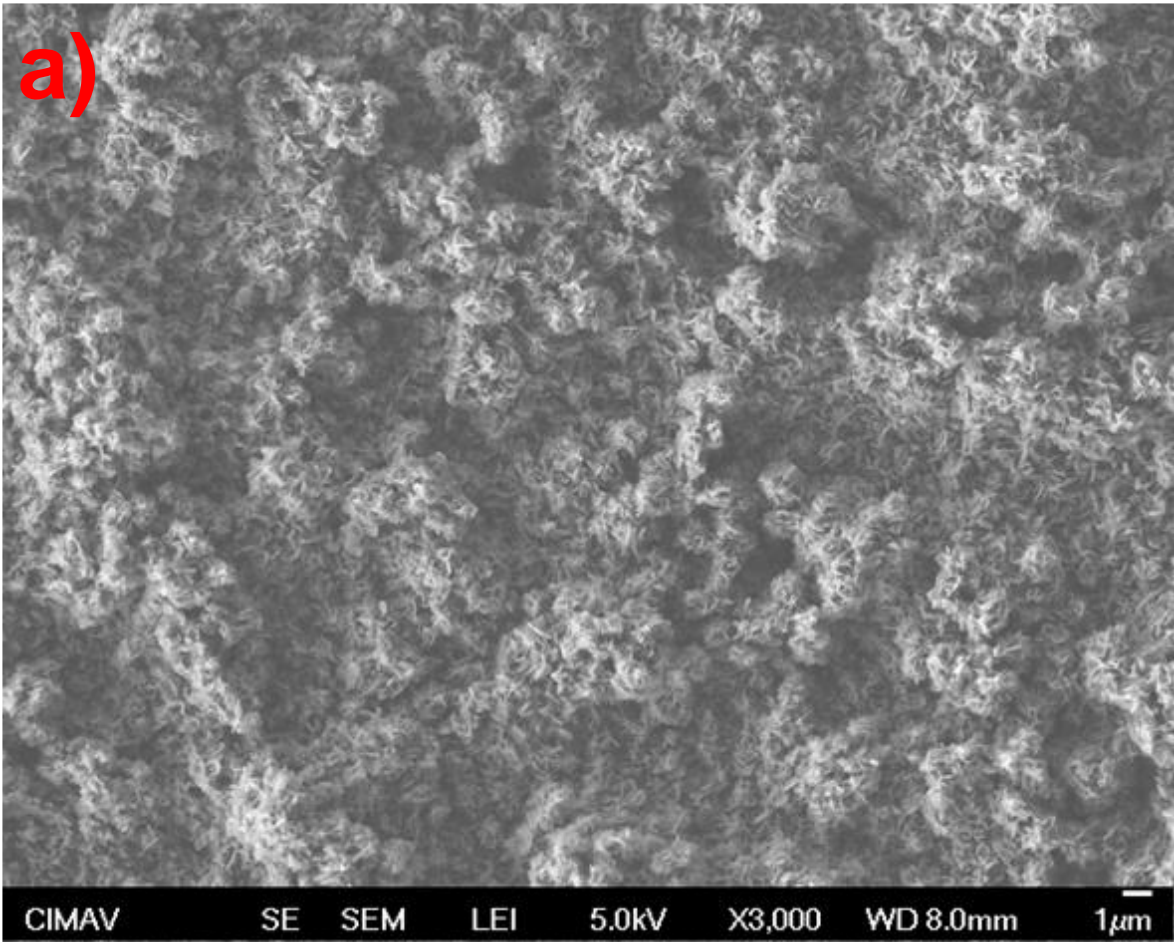
**Figura 62** Micrografía SEM de Vista superficial de electrodo de Zinc en GPE 8 % p/p después de una descarga a  $-1.6 \text{ mA/cm}^2$  durante 4 horas en una ZAB

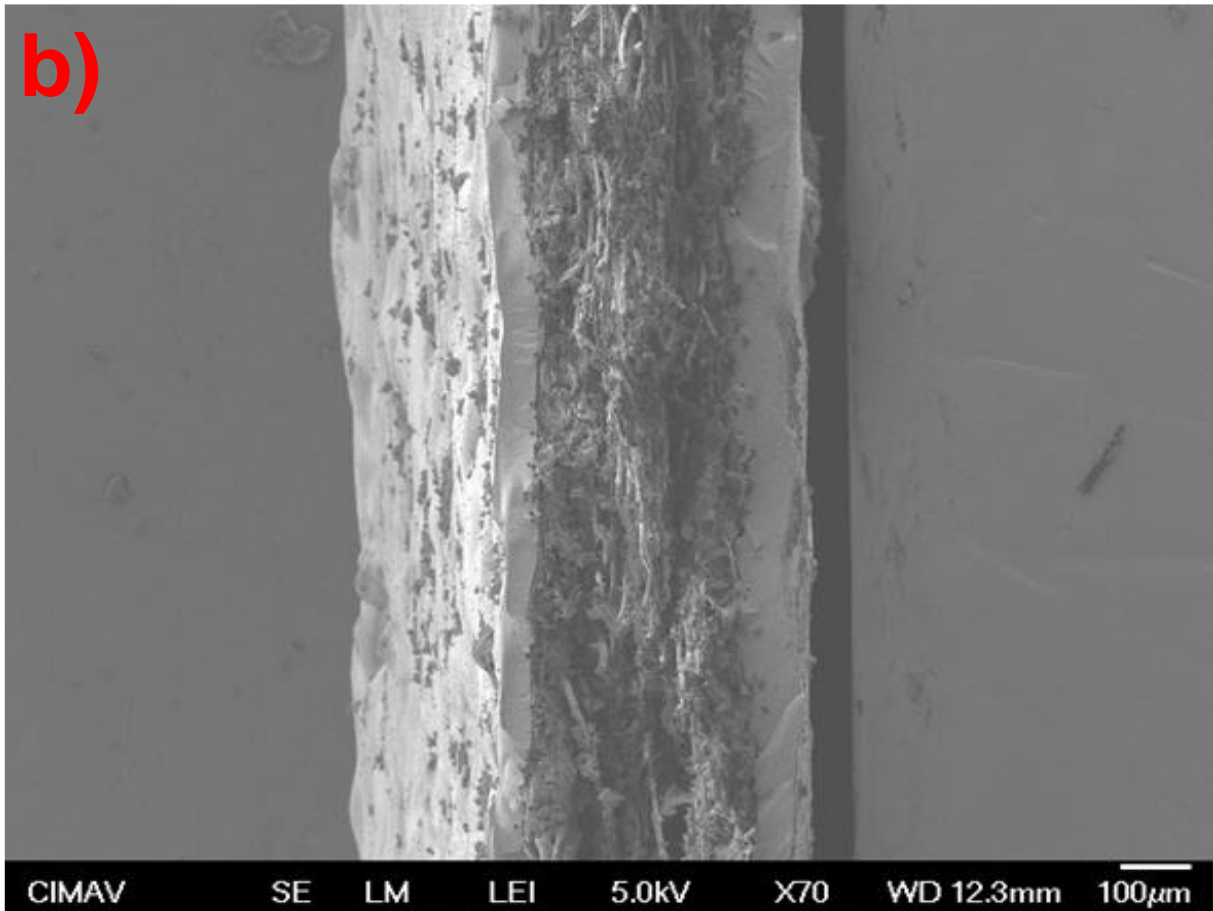


**Figura 63** Micrografía SEM de vista superficial de electrodo de Zinc en electrolito acuoso 6 M KOH después de una descarga a  $-1.6 \text{ mA/cm}^2$  durante 4 horas en una ZAB

La batería se sometió a una descarga a  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  para observar los cambios morfológicos que se generan a tiempos prolongados de uso, de una descarga de 4 horas (Fig. 60) y a una descarga durante 24 horas (Fig. 65). Se caracterizó un electrodo anódico de Zn/C nuevo a través de micrografías SEM en sus vistas superficiales y de corte transversal (Fig. 64). El electrodo Zn/C presentó un espesor similar a los antes mencionados y la superficie del Zinc presentó un crecimiento no uniforme debido a la rugosidad del electrodo del papel Carbón, las micrografías SEM (Fig. 66) indicaron que el electrodo de Zn/C mantuvo su estructura jerárquica después de la descarga a 24 horas de la batería, esto se corrobora al no observar cambios morfológicos superficiales en su estructura y una apariencia visual como se mostró el electrodo nuevo (Fig. 64); a pesar de ello, la descarga promovió la formación partículas de entre 1 y 3 micrómetros ( $>10 \mu\text{m}$ ), sin embargo, con la Fig. 66 c es posible observar que aun con un aumento en X5000 se puede continuar apreciando la forma jerárquica del Zinc.







**Figura 64** Micrografía SEM de electrodo anódico de Zn/C nuevo a) Vista superficial, b) Corte transversal

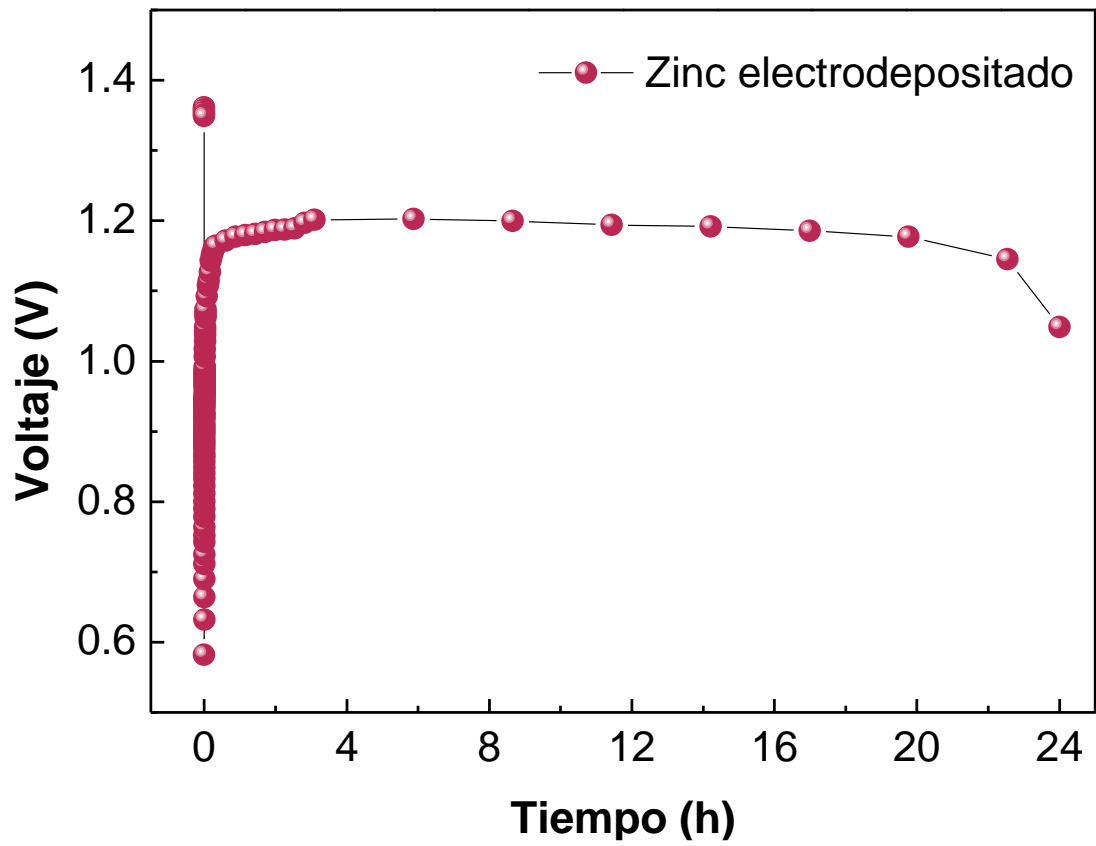
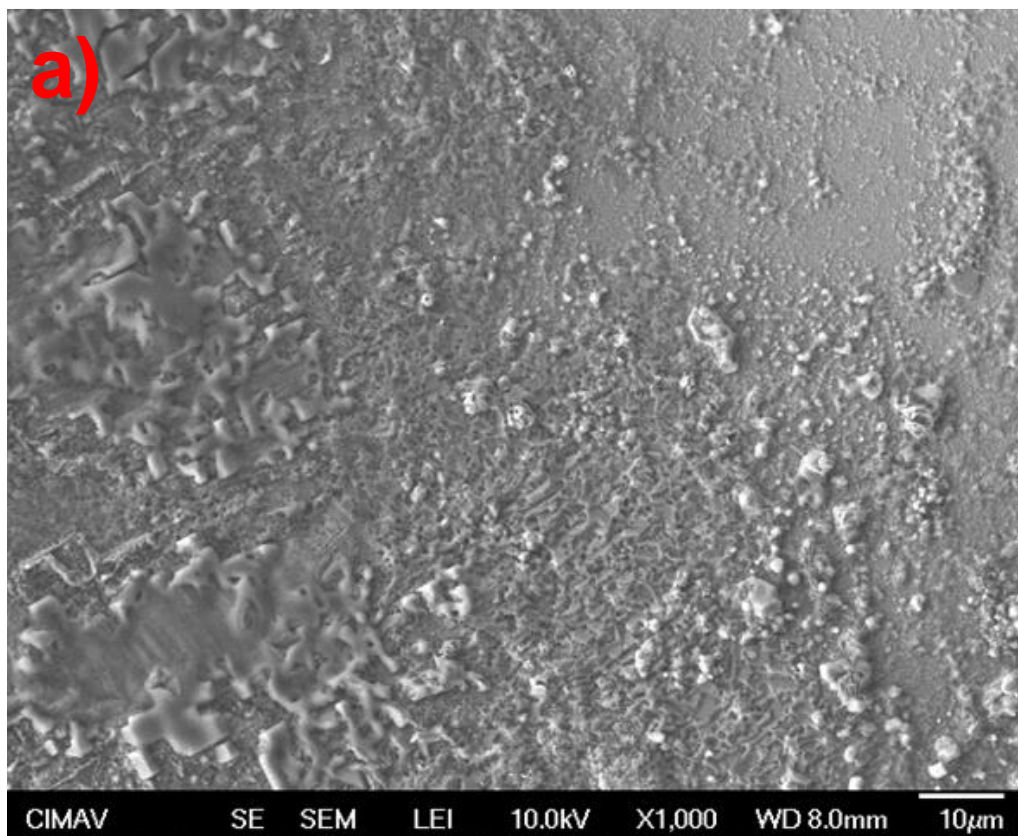
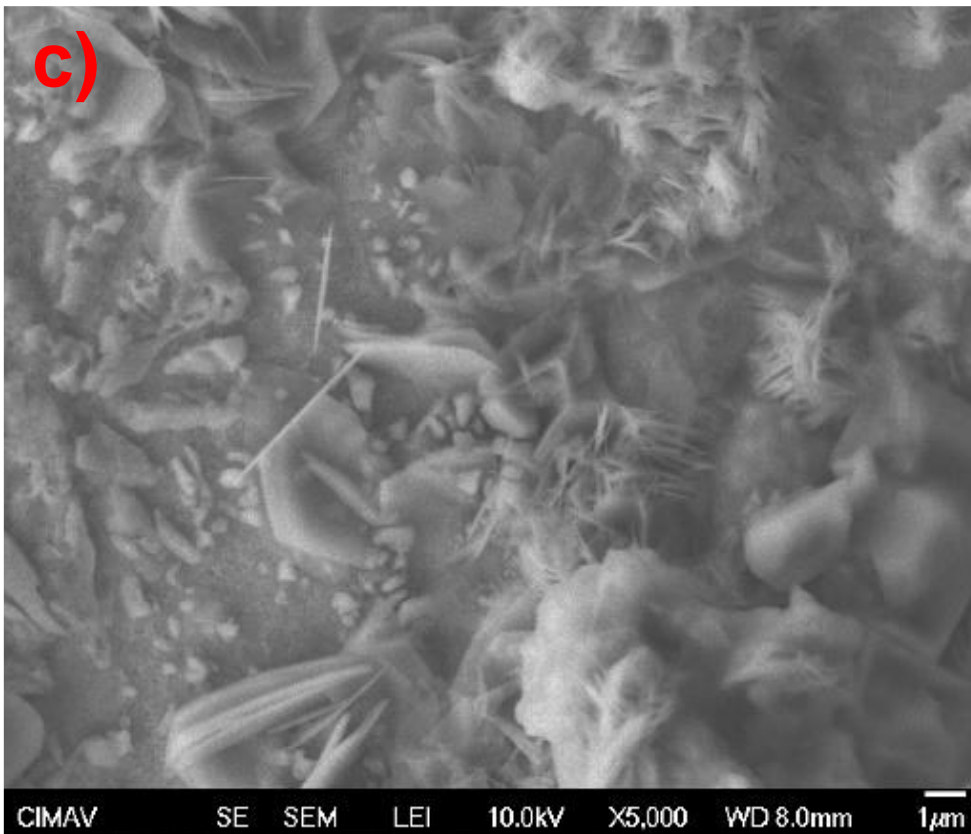
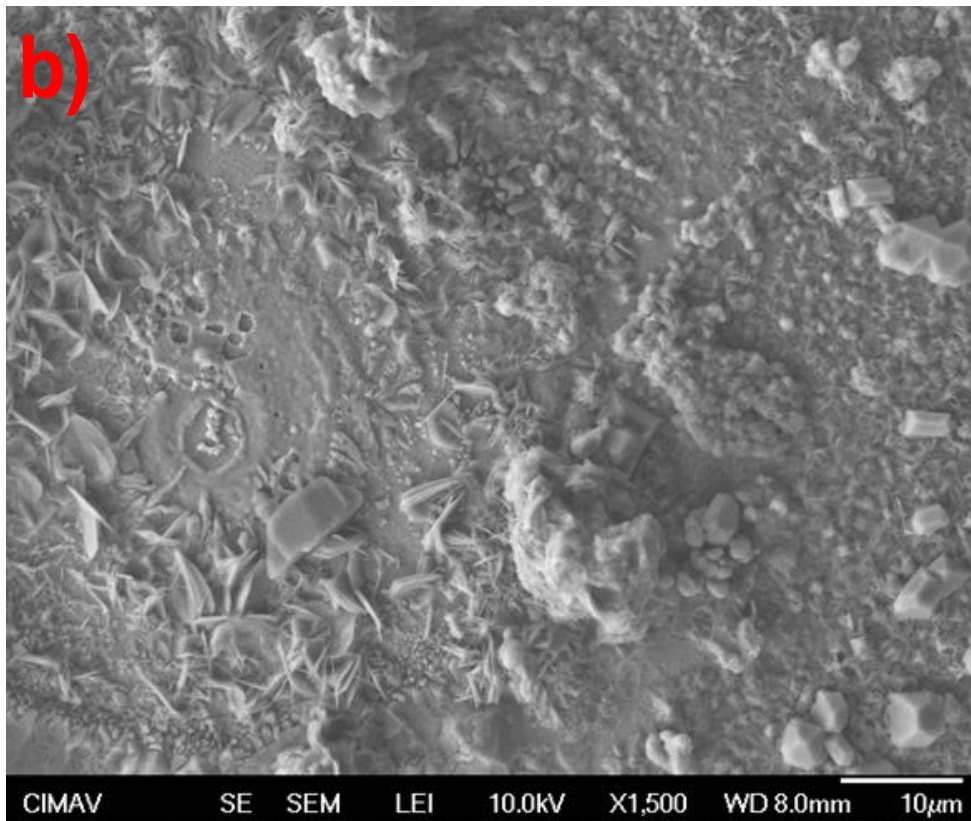


Figura 65 Estabilidad de la ZAB durante 24 horas a  $-1.6 \text{ cm}^{-2}$  en GPE 3 % p/p

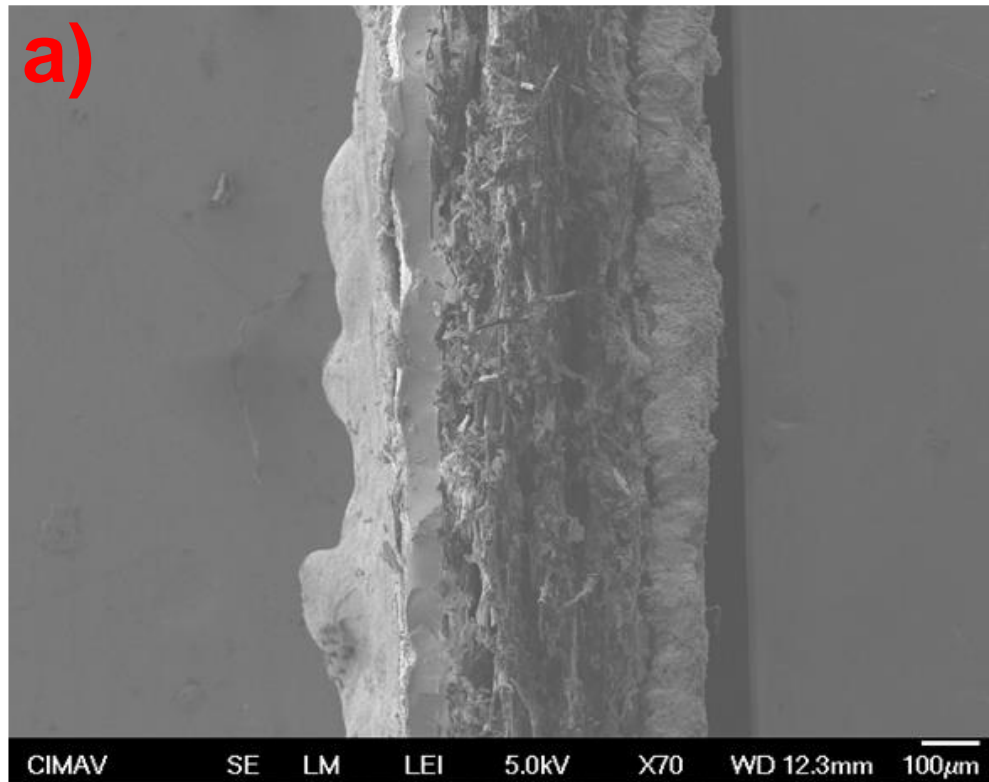


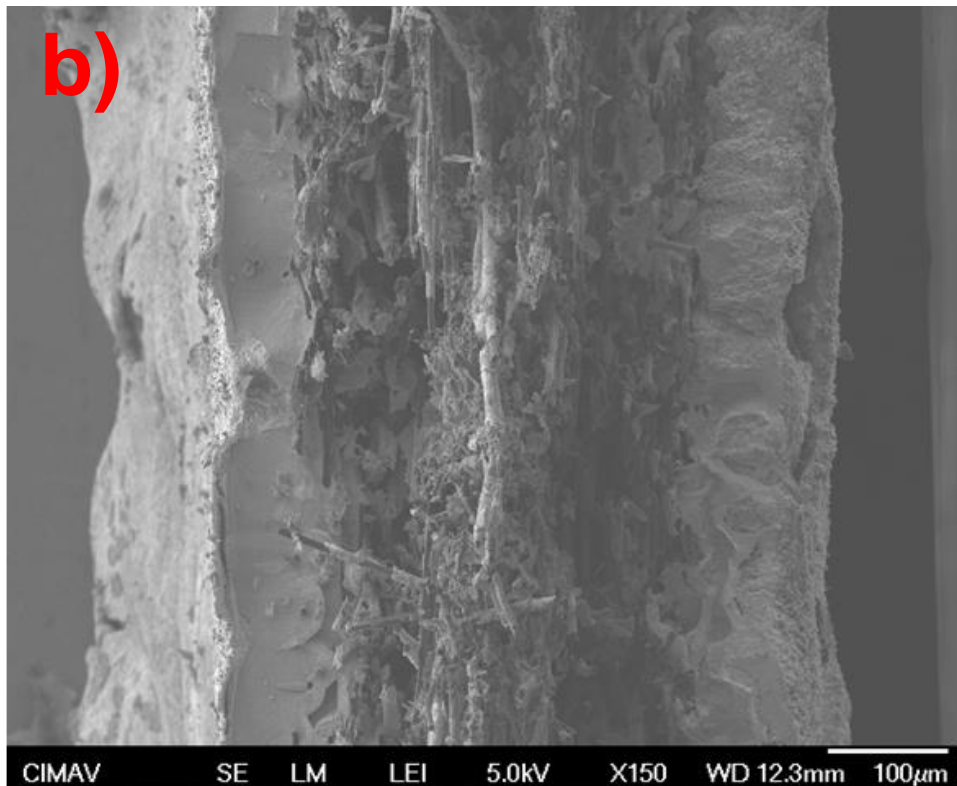


**Figura 66** Micrografías SEM de la vista superficial de diferentes zonas de un electrodo de Zinc después de una descarga a  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 24 horas en un GPE 3 % p/p a diferentes aumentos a) X1000, b) X1500 y c) X5000



Las micrografías SEM de la sección transversal de un electrodo de Zn/C (Fig. 67) confirmaron que la superficie y la estructura interna tubular, que, si bien debió desgastarse en ciertas zonas debido a que es un ánodo de sacrificio, de forma general no experimento cambios significativos y tienen una apariencia similar a los electrodos de Zn/C sin uso (Fig. 64)

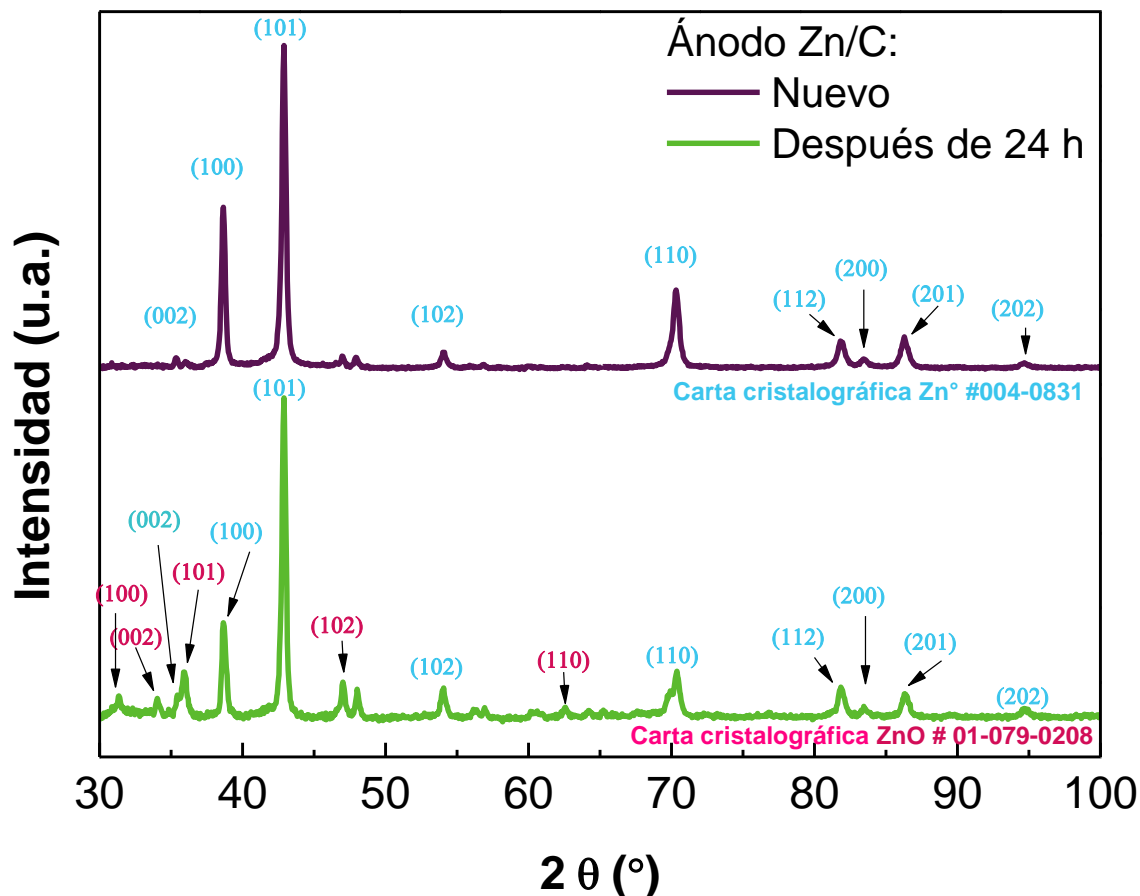




**Figura 67** Micrografías SEM de vista del corte transversal de un electrodo de Zn/C después de una descarga a  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 24 horas en un GPE 3 % p/p a diferentes aumentos, a) X70 y b) X150

Los electrodos de Zn/C fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) (Fig. 68). Ambos electrodos sintetizados (nuevo y después de la descarga a 24 horas) presentaron los planos cristalográficos de Zinc similares a los reportados en la carta cristalográfica # 004-0831, esto indica que gracias a la electrodeposición anteriormente hecha se obtuvo un material de Zinc metálico con una estructura hexagonal, sin embargo, el Zinc electrodepositado mostró una disminución de los planos relacionados con la dirección (002) como son los planos (002),(102) y (104) debido a las diferencias de intensidad de picos respecto a los valores teóricos. El uso de aditivos orgánicos disminuyó el plano basal (002), siendo los picos prismáticos (100) y piramidales (101) los más intensos, mientras que estos son caracterizados por ser planos cristalográficos de alta energía y bajo empaquetamiento atómico. En la literatura se ha encontrado que los planos con gran empaquetamiento atómico como el plano basal (002) disminuyen la velocidad de corrosión [132][123]. Sin embargo, la presencia de los aditivos orgánicos que se ocluyen en el electrodeposito de Zinc puede promover un efecto similar.

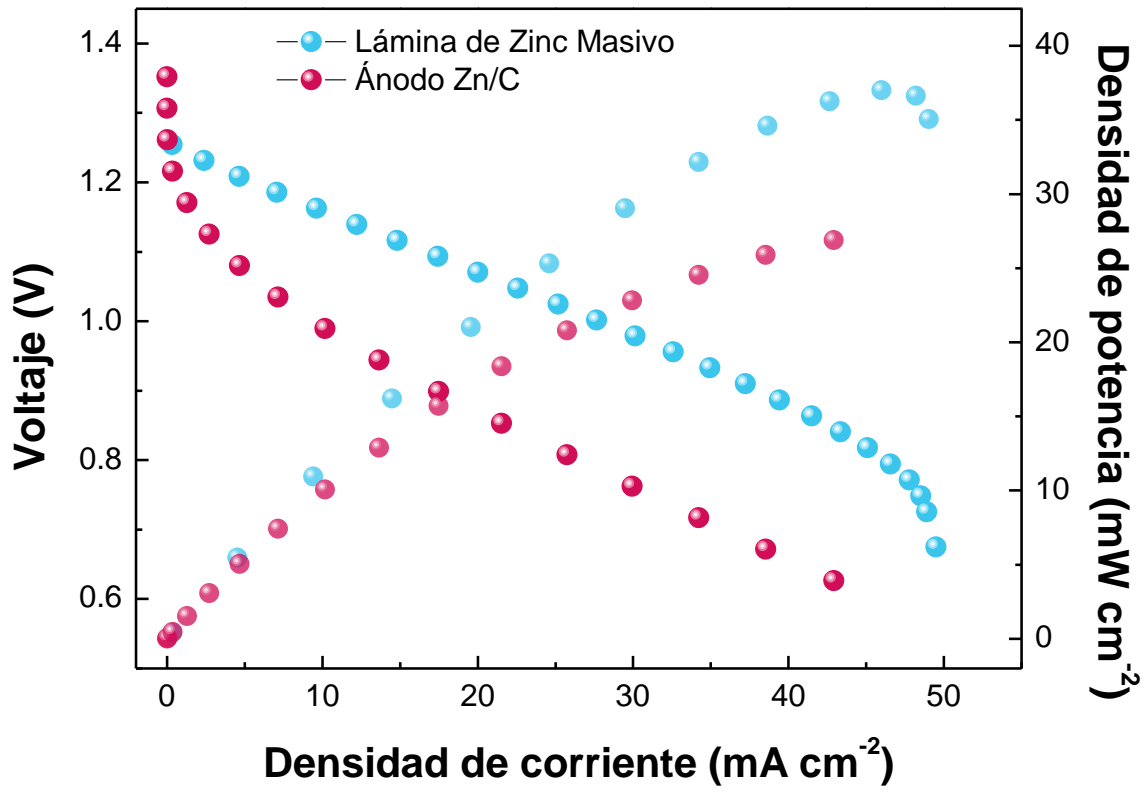
Otro efecto interesante que se promueve debido a la oclusión de los aditivos orgánicos es la disminución de la capa de pasivación del ánodo de Zn/C. el difractogramas XRD del Zn/C después de una descarga por 24 horas mostró una menor presencia de picos cristalográficos relacionados al ZnO (Fig. 67) que en la lámina de Zinc masivo (Fig. 56). De esta manera, la nanoingeniería aplicada a la interfase anódica a través del desarrollo de electrodos anódicos de Zn/C electrodepositados y un electrolito de gel polimérico promueven una disminución en la velocidad de corrosión, pasivación, formación de dendritas y en los cambios de forma del electrodo anódico.



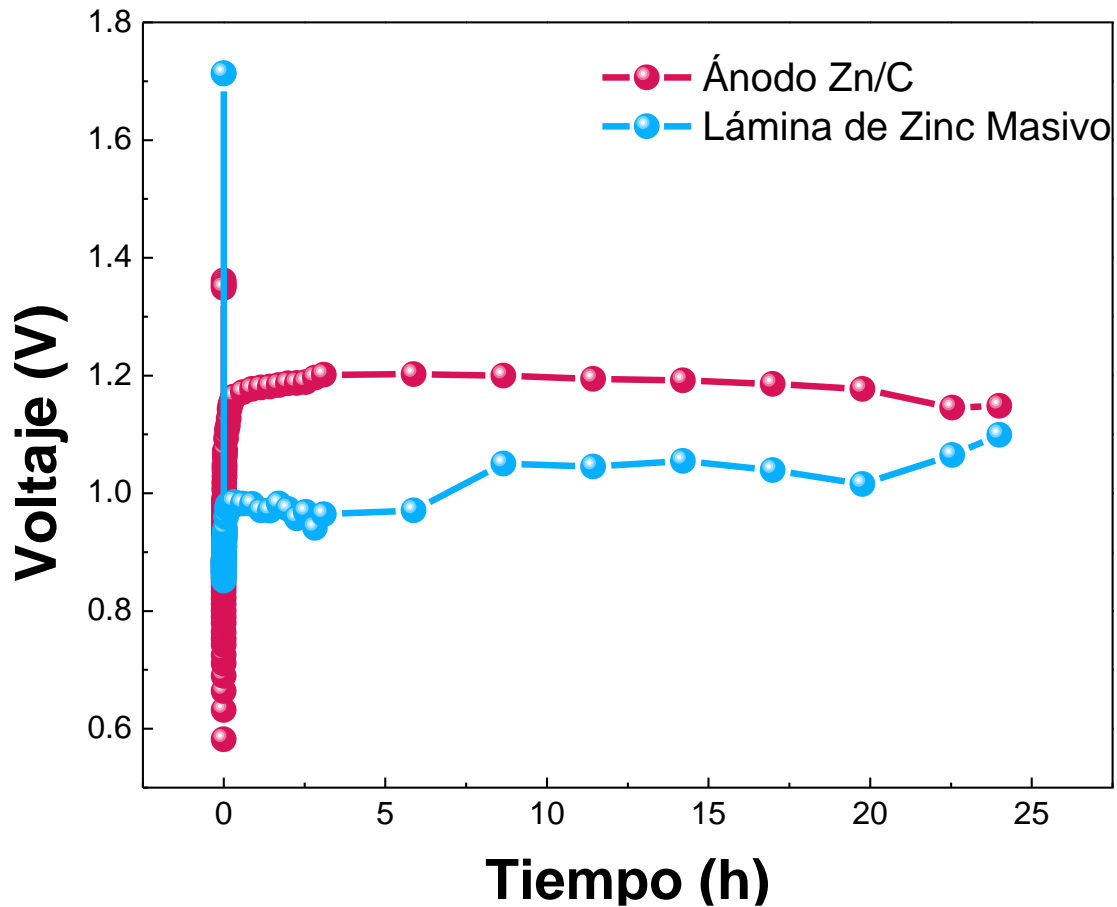
**Figura 68** Difractogramas XRD de electrodeposito de Zn nuevo y después de una descarga a  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 24 horas en un GPE 3 % p/p

Las curvas de polarización y potencia de la ZAB empleando una lámina de Zinc, el electrodeposito Zn/C y GPE 3 % p/p se muestran en la Fig. 69, ambos materiales anódicos presentaron OCPs similares (1.42 y 1.35 V, respectivamente). Mientras que la densidad de corriente a 0.6 V fue de  $49.54 \text{ mA cm}^{-2}$  para la lámina de Zinc masivo y de  $43.08 \text{ mA cm}^{-2}$  para el electrodo de Zn/C, de esta forma las densidades de potencia fueron de  $37.37$  y  $27.09 \text{ mW cm}^{-2}$ , respectivamente. Se observa en las curvas de

polarización que el Zn/C muestra una mayor contribución en la región anódica que en la lámina de Zinc masivo y puede ser atribuido a la presencia del papel Carbono como una interfase extra. Además, las diferencias en las densidades de potencia pueden asociarse a la pureza del electrodo, la lámina de Zinc tiene un 99% de Zn metálico, mientras que según con los análisis EDX del electrodo de Zn/C, solo el 73.76 % en peso de su peso total corresponde al Zinc, de hecho, la densidad de potencia alcanzada por la ZAB con el ánodo de Zn/C representó el 72.49% de la densidad de potencia alcanzada por la batería cuando opera con la lámina de Zn. Además, las pruebas de estabilidad indicaron que la ZAB que opera con el electrodo de Zn/C requiere un menor trabajo eléctrico para abastecer la demanda de energía y este comportamiento se mostró en todo el rango de tiempo (Fig. 70). Además, la oclusión de aditivos orgánicos en el electrodo de Zn/C disminuye la formación del crecimiento dendrítico en comparación con la lámina de Zn masivo. Este efecto está asociado a la presencia de N y C en la matriz metálica del revestimiento de Zn. En trabajos anteriores [116] se reportó que, durante el proceso de electrodeposición, de un baño electrolítico como el que se usó en este trabajo, los aditivos como el polietilenglicol y/o la trietanolamina están dentro de la matriz metálica, esta tiene una gran influencia en la velocidad de corrosión. Se puede concluir con estos resultados que la nanoingeniería aplicada al ánodo de Zinc permite la obtención de electrodos de Zn con un desempeño similar a una lámina de Zinc masivo, pero con mayor estabilidad debido a las mejoras en la disminución de la velocidad de corrosión, la pasivación del ánodo y los cambios de forma del mismo.



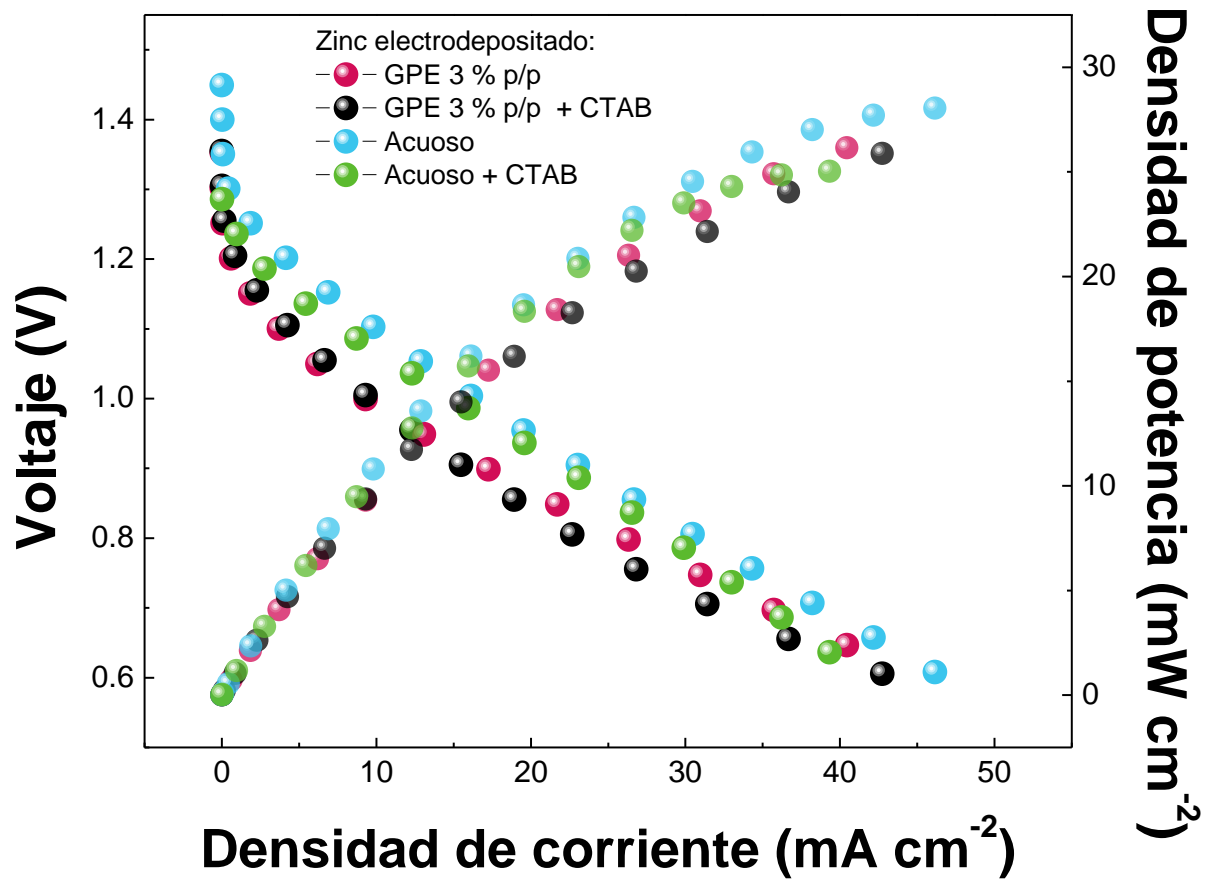
**Figura 69** Curvas de polarización y potencia de electrodo de Zn/C vs. electrodo de Zn masivo que opera con GPE 3 % p/p en una ZAB



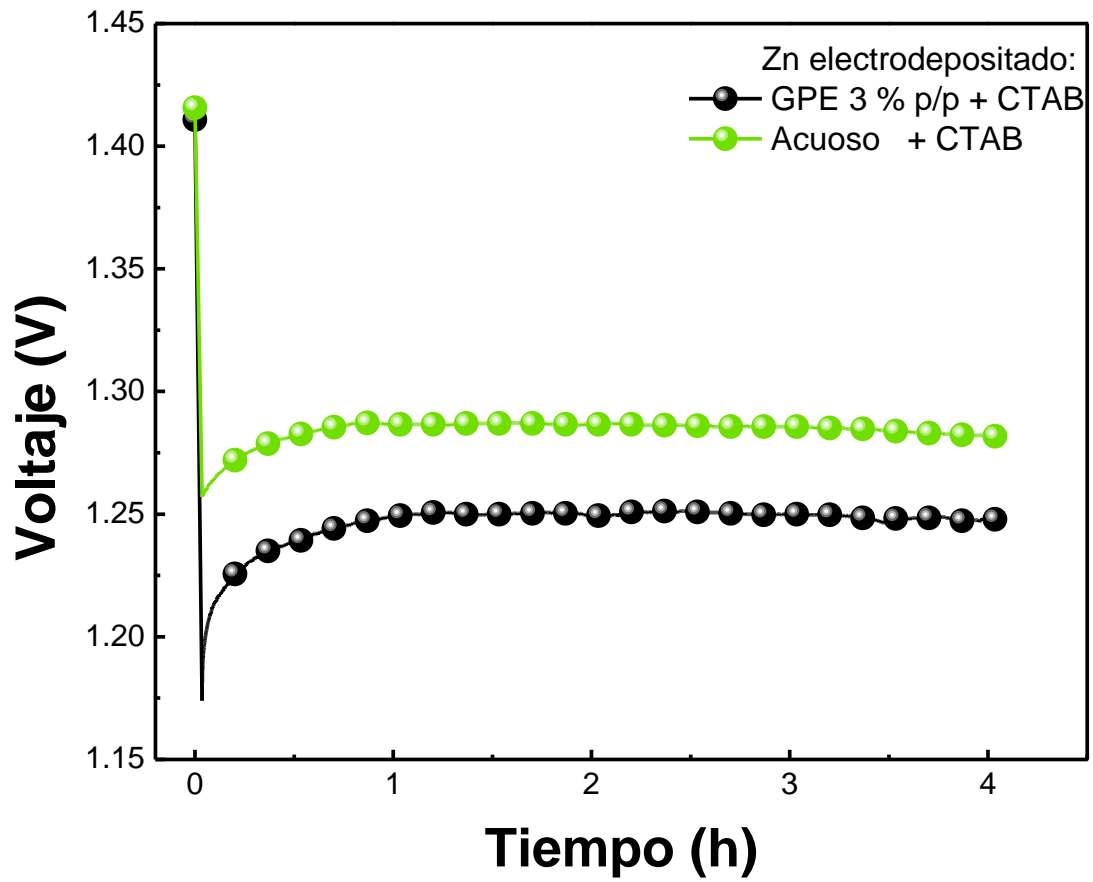
**Figura 70** Estabilidad de ZAB con ánodos de Zn/C y Zn masivo durante 24 horas a  $-1.6 \text{ mA/cm}^2$  en GPE 3 % p/p

El desarrollo de ZABs que operan con electrodos de Zn/C y electrolitos gelificados basados en PAAK disminuyen en gran medida los problemas anódicos del Zinc, que como bien se sabe, afectan su durabilidad; sin embargo, la corrosión evolutiva del Hidrógeno continúa siendo un problema para resolver. Por lo que se mostrara que la adición del CTAB en el electrolito gelificado disminuye la HER y el crecimiento dendrítico como ya se ha reportado en diferentes trabajos [41, 77, 133, 134]. Las curvas de polarización y densidades de potencia de la batería primaria de Zn que opera con electrodos de Zn/C y electrolitos de gel poliméricos con y sin 1 mM de CTAB demostraron que la incorporación de CTAB no propicio ningún cambio significativo en el desempeño de la batería (Fig. 71). Los potenciales a circuito abierto, las densidades de corriente y las densidades de potencia fueron consistentes con los valores previamente mencionados. La estabilidad de la ZAB, mostrada en la Fig. 72, en operación con una demanda energética de  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  muestra que la batería requiere un menor trabajo eléctrico para proveer tal densidad de corriente en presencia

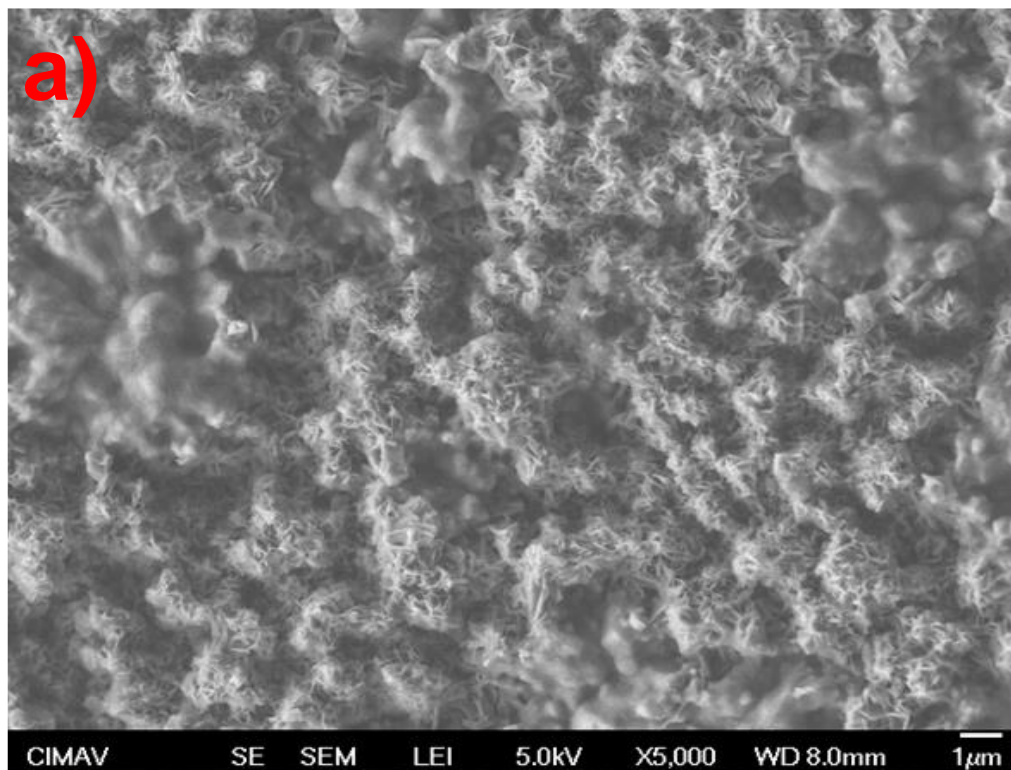
del electrolito acuoso con 1 mM de CTAB (Fig. 72), mientras que el uso del GPE 3% p/p se mantiene consistente a las pruebas anteriormente realizadas (Fig. 70).



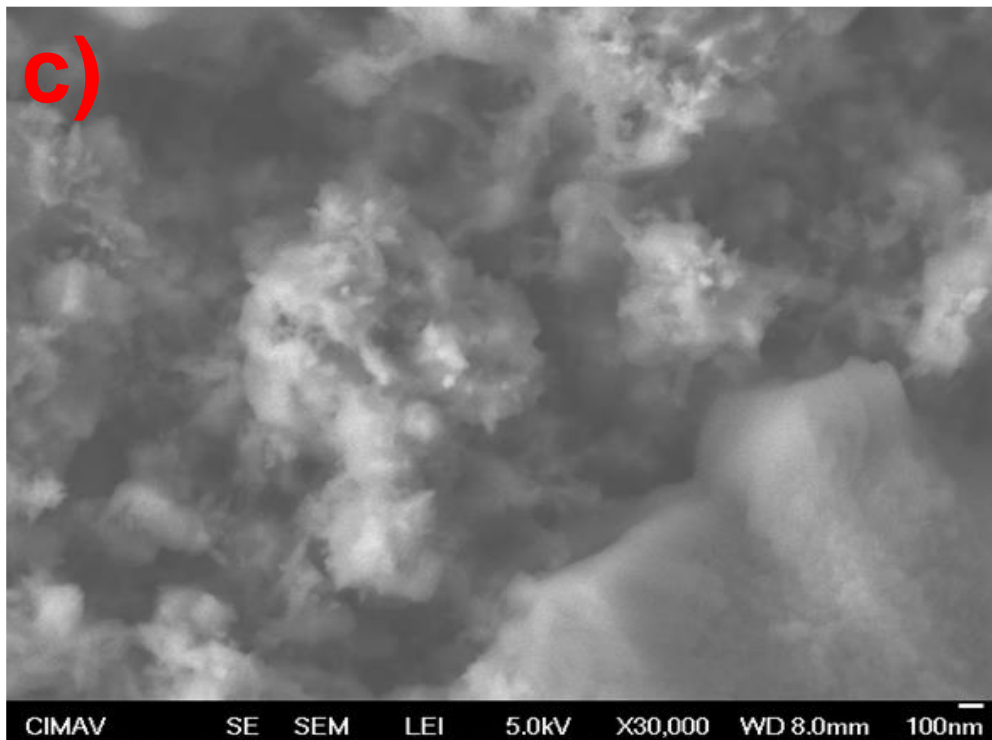
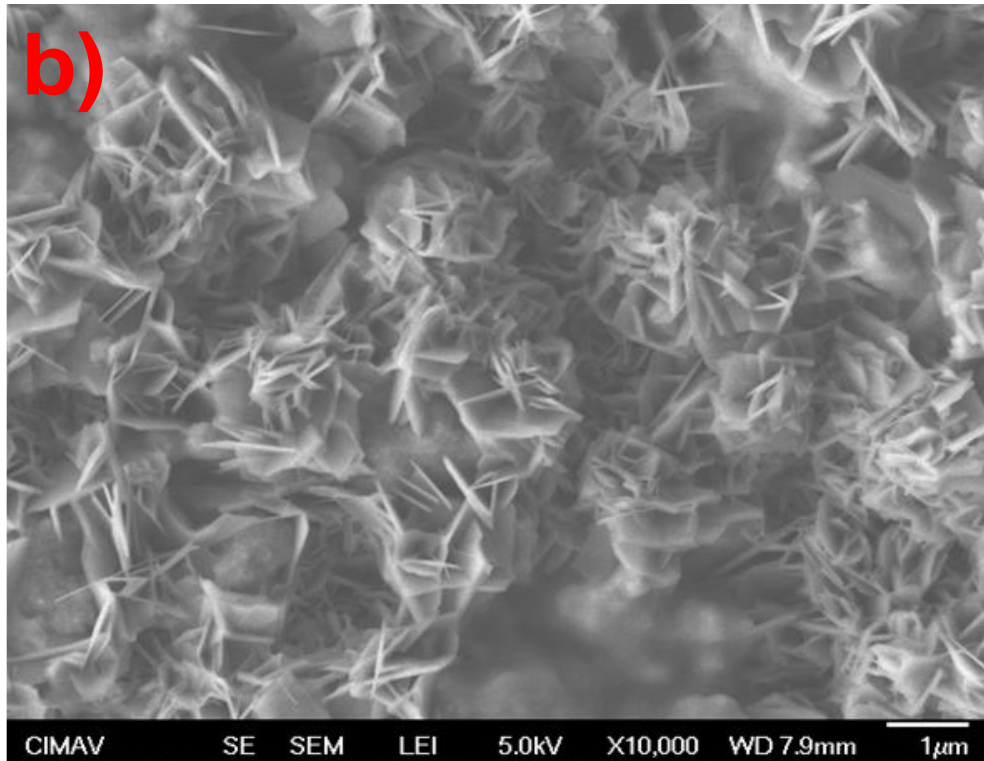
**Figura 71** Curvas de polarización y potencia de ZAB que opera con electrodo de Zn/C en un GPE 3% p/p vs. electrolito acuoso, ambos con y sin CTAB



**Figura 72** Estabilidad de la ZAB durante 24 horas a  $-1.6 \text{ mA cm}^{-2}$  operando con ánodo de Zn/C y GPE 3 % p/p + CTAB vs. electrolito acuoso + CTAB



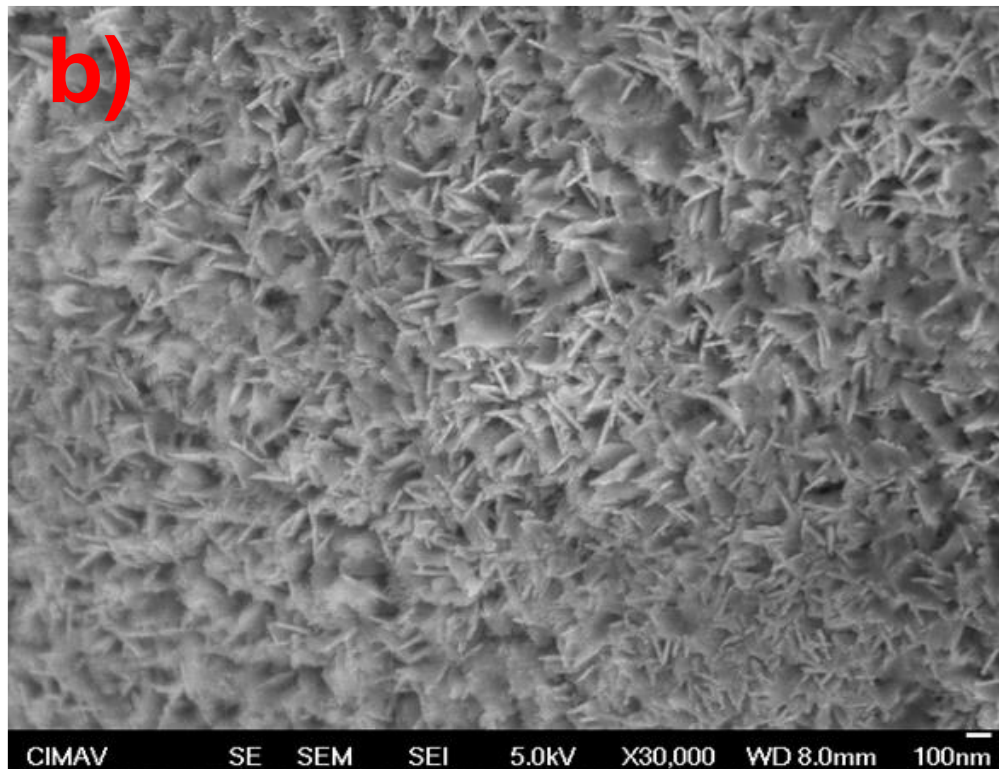
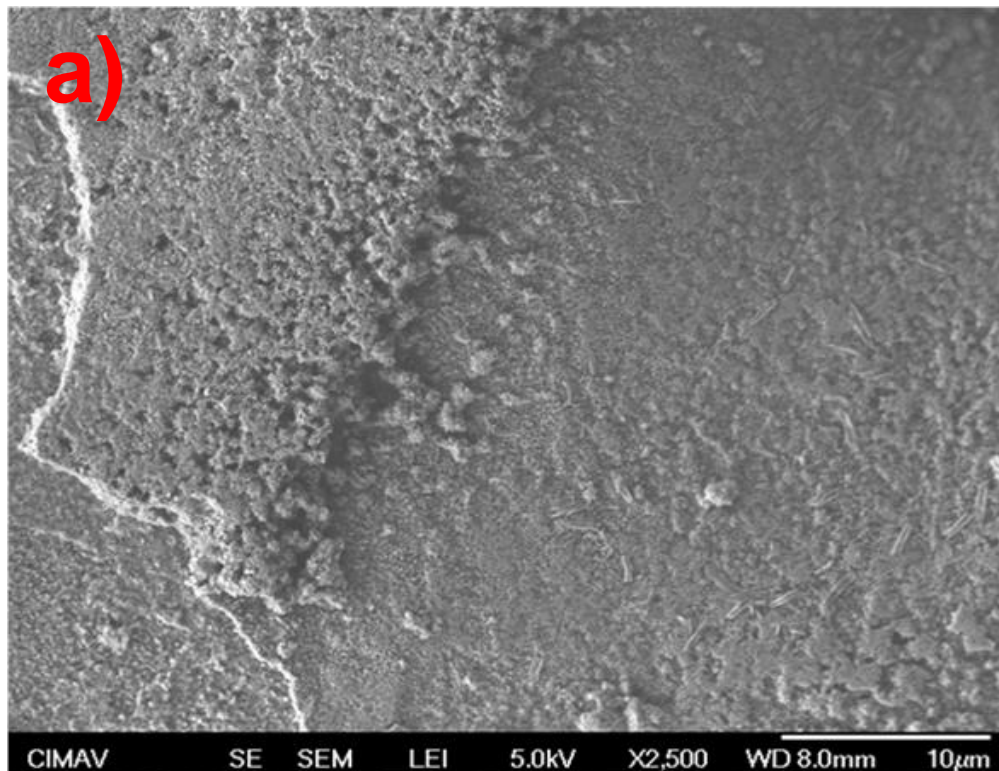




**Figura 73** Micrografías SEM de electrodo de Zn/C usado en ZAB en conjunto con electrolito acuoso 6 M de KOH + 1 mM de CTAB a diferentes ampliaciones a) X5000, b) X10000, c) X30000

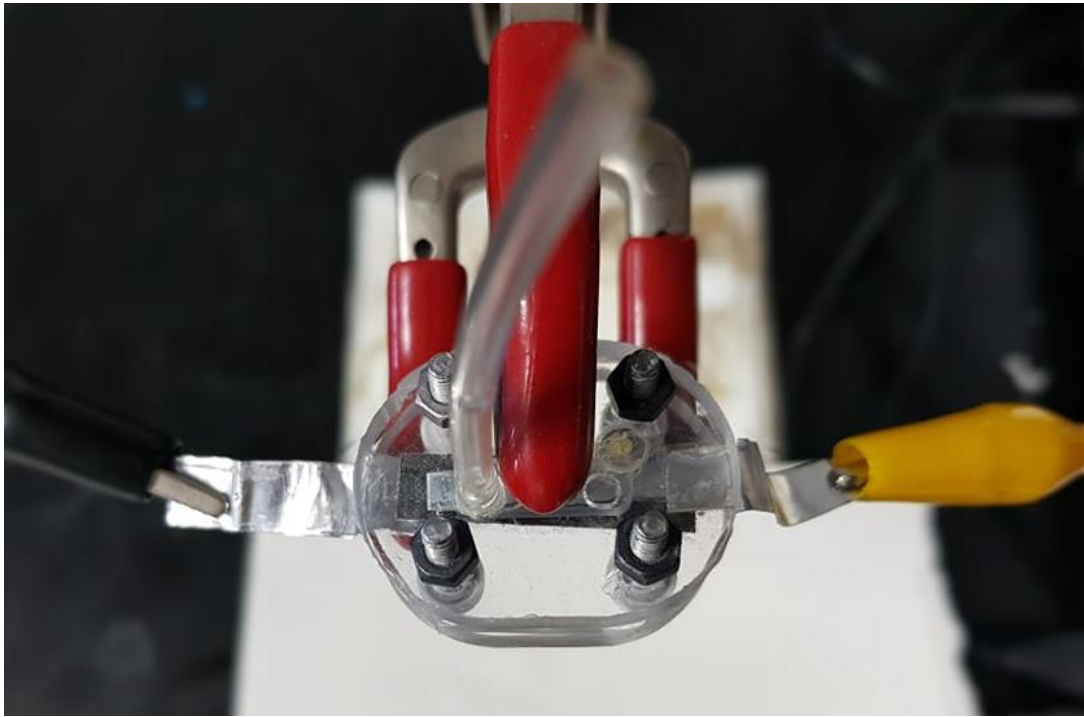
Por otra parte, el uso de un electrodo de Zn/C evaluado con GPE 3 % p/p + 1 mM de CTAB (Fig. 74), no se observó la presencia de semiesferas relacionadas a la explosión

de burbujas de Hidrógeno, esto se puede atribuir a que la HER fue inhibida en gran medida, aunado a esto, a mayores ampliaciones (Fig. 74 b), indicaron que la estructura jerárquica del electrodo de Zn/C se mantiene completamente en el GPE 3 % p/p 6 M KOH +1 mM CTAB, a diferencia del uso de la ZAB que operó con un electrolito acuoso 6 M KOH + 1mM de CTAB no mantuvo completamente su morfología (Fig. 73 b), esto es debido a que la presencia de las especies de Zinc con diferentes formas y tamaños se encontraron cuando la superficie fue analizada a una mayor ampliación (Fig. 73 c) esto puede ser debido a la generación de óxidos de Zinc.



**Figura 74** Micrografías SEM de electrodo de Zn/C usado en ZAB en conjunto con GPE 3 % p/p + 1 mM de CTAB a diferentes ampliaciones a) X2500 b) x30000

Finalmente, se muestra en las Fig. 75 y 76 el funcionamiento de la batería Zinc-aire (ZAB) operando con un ánodo Zn/C a 60 min., un GPE 3 % p/p y 1 mM de CTAB.



**Figura 75** ZAB en funcionamiento



**Figura 76** Fotografía de la ZAB durante el suministro de energía requerida para encender LEDs

#### 4. Conclusiones y perspectivas

- La mejor configuración para la  $\mu$ ZAC, específicamente empleada en este trabajo fue a través de ánodos de Zn/C electrodepositados a 60 min, un flujo de  $3 \text{ mL h}^{-1}$  y una concentración de 4 M KOH. Sin embargo, se demuestra que el uso de electrolitos acuosos promueve los problemas asociados al ánodo de Zinc, como lo son: cambios de forma, pasivación y corrosión debido a la Reacción de Evolución de Hidrógeno.
- El empleo de un GPE 3% p/p en una ZAB en conjunto con un ánodo Zn/C a 60 minutos, no afecta el desempeño de la batería en comparación con el uso de un electrolito acuoso 6 M KOH, además de que previene los cambios de forma del ánodo; sin embargo, la inclusión del PAAK al electrolito no permite la disminución de la HER.
- Los aditivos orgánicos ocluidos en la estructura del Zn/C a 60 minutos, mantienen el desempeño, previenen los cambios de forma y pasivación del ánodo; sin embargo, estos cambios no promueven la disminución de la HER.
- La incorporación de CTAB 1 mM al GPE 3% p/p mantiene el desempeño de la ZAB, en conjunto con el GPE, evita los cambios de forma del ánodo y la pasivación; además, de evitar la corrosión debido a la HER; por lo que mantiene su estructura jerárquica intacta.

Además de ello, cabe mencionar que la implementación de la nanoingeniería a través de la configuración de Zn/C a 60 min. y un GPE 3% p/p + 1 mM de CTAB es la más adecuada para mantener en funcionamiento continuo (4 h) a la ZAB, sin consecuencias negativas en su compartimiento anódico, además de un excelente desempeño electroquímico en comparación a una ZAB que emplea electrolitos acuosos y ánodos de Zinc masivos.

## Perspectivas: Batería Zinc-aire

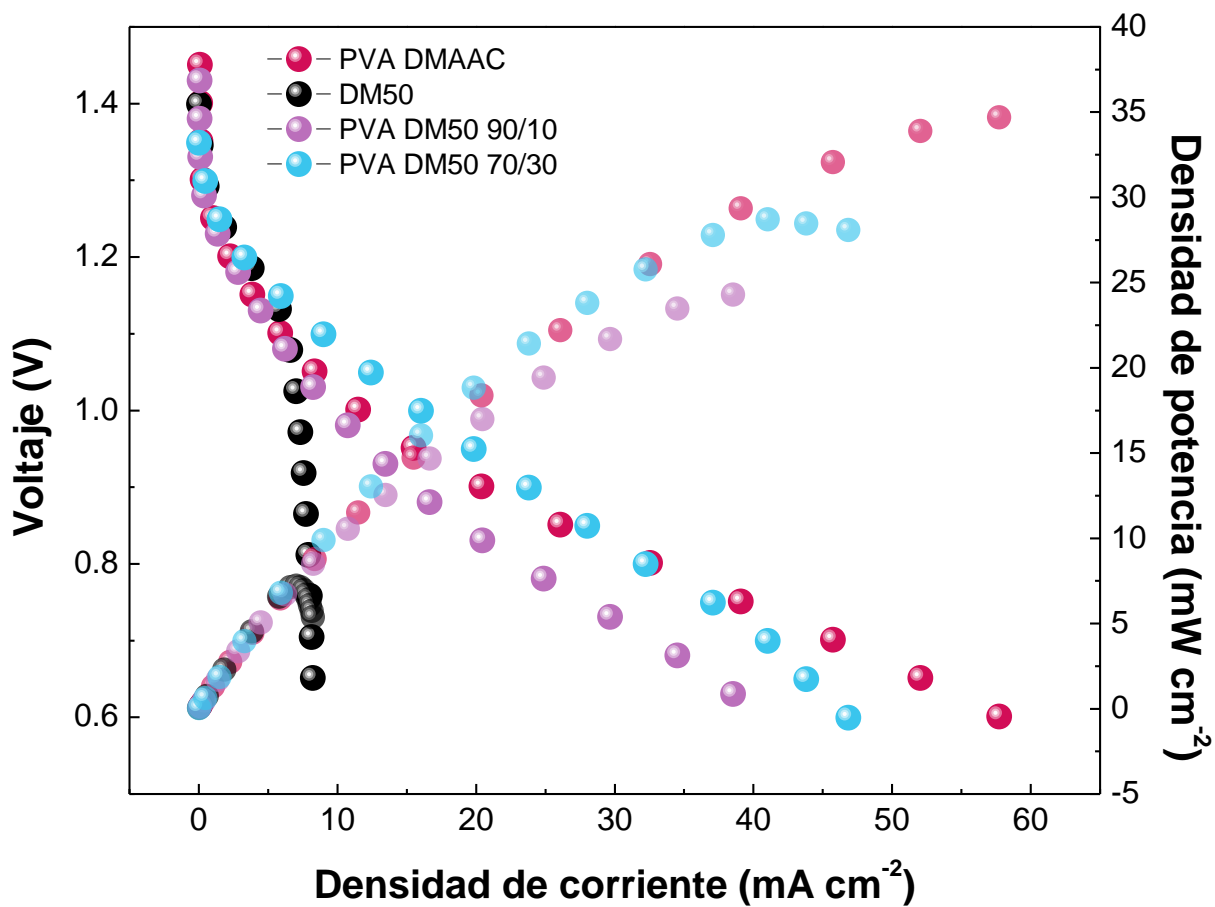
### ▪ Experimentación complementaria:

En la elaboración de este trabajo, se tenían contemplados diferentes experimentos correlacionados a la cuantificación de HER y estudios de corrosión en las diferentes etapas del mismo, sin embargo, debido a la contingencia sanitaria ocasionada por el virus SARS-Cov-2 que se atendió a partir del marzo 2020, estos estudios complementarios fueron propuestos para su elaboración en un proyecto alternativo, ya que cuantitativamente podríamos responder a las hipótesis anteriormente descritas.

Además, como se mostró en la sección 2, es posible utilizar recubrimientos bimetálicos para suprimir la HER, esto resulta ser una vía alterna, para la resolución de este conflicto. Por lo que se propone, la utilización de recubrimientos de Zn-Ni sobre un electrodo tridimensional.

### ▪ Electrolitos de polímero sólido.

Una de las perspectivas del trabajo es lograr la generación de baterías flexibles, por lo que se propone el uso de técnicas como el electrohilado o cast method para sintetizar membranas poliméricas las cuales sean capaces de retener las moléculas de KOH y agua para la sustitución de electrolitos acuosos y gelificados. La Fig. 77 muestra un ejemplo de una voltamperometría de barrido lineal de cuatro membranas de base PVA y dimetilacrilamida (DMAAC), un electrodo de Zinc masivo y un electrodo de Pt/C, esto fue obtenido con la intención de observar a grandes rasgos el funcionamiento de este tipo de configuración; sin embargo, requiere de estudios fisicoquímicos como lo es la resonancia magnética nuclear (RMN, por sus siglas en inglés), TEM, SEM, etc., además de la síntesis de electrodos flexibles y su comportamiento electroquímico.



**Figura 77** Curvas de descarga y potencia de la ZAB en conjunto SPE con PVA y sin PVA



## 5. Referencias

1. Chen Y, Kang Y, Zhao Y, et al (2021) A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *J Energy Chem* 59:83–99. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.017>
2. Liu C, Lin J, Cao H, et al (2019) Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *J Clean Prod* 228:801–813. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.304>
3. Barandiarán J (2019) Lithium and development imaginaries in Chile, Argentina and Bolivia. *World Dev* 113:381–391. <https://doi.org/10.1016/j.worlddev.2018.09.019>
4. Revette AC (2017) This time it's different: lithium extraction, cultural politics and development in Bolivia. *Third World Q* 38:149–168. <https://doi.org/10.1080/01436597.2015.1131118>
5. Mossali E, Picone N, Gentilini L, et al (2020) Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *J Environ Manage* 264:. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500>
6. Li X, Liu Z, Song L, et al (2018) Three-dimensional graphene network supported ultrathin CeO<sub>2</sub> nanoflakes for oxygen reduction reaction and rechargeable metal-air batteries. *Electrochim Acta* 263:561–569. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.167>
7. Hao X, Jiang Z, Tian X, et al (2020) Synthesis of Ultrasmall, Homogeneously Distributed Ni<sub>3</sub>Fe Alloy Nanoparticles on N-Doped Porous Graphene as a Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Flexible Solid Zinc-Air Batteries. *ACS Appl Energy Mater* 3:12148–12161. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02234>
8. Clark MP, Xiong M, Cadien K, Ivey DG (2020) High Performance Oxygen Reduction/Evolution Electrodes for Zinc-Air Batteries Prepared by Atomic Layer Deposition of MnO<sub>x</sub>. *ACS Appl Energy Mater* 3:603–613. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01829>
9. Hao J, Li B, Li X, et al (2020) An In-Depth Study of Zn Metal Surface Chemistry for Advanced Aqueous Zn-Ion Batteries. *Adv Mater* 32:1–9. <https://doi.org/10.1002/adma.202003021>
10. Liang P, Yi J, Liu X, et al (2020) Highly Reversible Zn Anode Enabled by Controllable Formation of Nucleation Sites for Zn-Based Batteries. *Adv Funct Mater* 30:1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908528>
11. Han C, Li W, Liu HK, et al (2020) Principals and strategies for constructing a highly reversible zinc metal anode in aqueous batteries. *Nano Energy* 74:104880. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104880>
12. Omer AM (2008) Green energies and the environment. *Renew Sustain Energy Rev* 12:1789–1821. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.009>
13. Lee DU, Xu P, Cano ZP, et al (2016) Recent progress and perspectives on bi-functional oxygen electrocatalysts for advanced rechargeable metal-air batteries. *J Mater Chem A* 4:7107–7134. <https://doi.org/10.1039/c6ta00173d>
14. Cheng F, Chen J (2012) Metal-air batteries: From oxygen reduction



- electrochemistry to cathode catalysts. *Chem Soc Rev* 41:2172–2192. <https://doi.org/10.1039/c1cs15228a>
15. Ghafghazi S, Sowlati T, Sokhansanj S, Melin S (2010) Techno-economic analysis of renewable energy source options for a district heating project. *Int J Energy Res* 34:1109–1120. <https://doi.org/10.1002/er.1637>
  16. Ramsebner J, Haas R, Ajanovic A, Wietschel M (2021) The sector coupling concept: A critical review. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ* 1–27. <https://doi.org/10.1002/wene.396>
  17. Bard AJ, Faulkner LR (1990) *Fundamentals and Applications*
  18. Yu G, Xie X, Pan L, et al (2013) Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy* 2:213–234. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.006>
  19. Şahin ME, Blaabjerg F, Sangwongwanich A (2020) A Review on Supercapacitor Materials and Developments. *Turkish J Mater* 5:
  20. Winter M, Brodd RJ (2004) What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem Rev* 104:4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
  21. Fernão Pires V, Romero-Cadaval E, Vinnikov D, et al (2014) Power converter interfaces for electrochemical energy storage systems - A review. *Energy Convers Manag* 86:453–475. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.003>
  22. Conway B. (2002) *Electrochemical Supercapacitors*. Ottawa, Ontario
  23. Khalid M, Arshid, Numan NG (2020) *Advances in supercapacitor and supercapattery Innovations in Energy Storage Devices*
  24. Alicki R, Gelbwaser-Klimovsky D, Jenkins A, Von Hauff E (2021) Dynamical theory for the battery's electromotive force. *Phys Chem Chem Phys* 23:9428–9439. <https://doi.org/10.1039/d1cp00196e>
  25. Fan X, Liu B, Liu J, et al (2020) Battery Technologies for Grid-Level Large-Scale Electrical Energy Storage. *Trans Tianjin Univ* 26:92–103. <https://doi.org/10.1007/s12209-019-00231-w>
  26. Lockwood DJ (2013) *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*. Springer US, Boston, MA
  27. Malekshah MH, Malekshah EH, Salari M, et al (2018) Thermal analysis of a cell of lead-acid battery subjected by non-uniform heat flux during natural convection. *Therm Sci Eng Prog* 5:317–326. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.01.004>
  28. Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G (2015) Li-ion battery materials: Present and future. *Mater Today* 18:252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
  29. Wu Y (2015) *Lithium-ion batteries*. Hoboken
  30. Manuel Otero (2018) *Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en baterías de Ion-Litio*. UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
  31. Blomgren GE (2017) The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 164:A5019–A5025. <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
  32. Wen J, Yu Y, Chen C (2012) A review on lithium-ion batteries safety issues:

- Existing problems and possible solutions. *Mater Express* 2:197–212. <https://doi.org/10.1166/mex.2012.1075>
33. Chombo PV, Laoonual Y (2020) A review of safety strategies of a Li-ion battery. *J Power Sources* 478:228649. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228649>
  34. Jain A, Hautier G, Ong SP, et al (2015) Relating voltage and thermal safety in li-ion battery cathodes: A high-throughput computational study. *Phys Chem Chem Phys* 17:5942–5953. <https://doi.org/10.1039/c5cp00250h>
  35. Zeng X, Li J, Singh N (2014) Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 44:1129–1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
  36. Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR (2014) Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 150:192–208. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
  37. Kim TJ (2018) Automated Autonomous Vehicles: Prospects and Impacts on Society. *J Transp Technol* 08:137–150. <https://doi.org/10.4236/jtts.2018.83008>
  38. Abraham KM (2015) Prospects and limits of energy storage in batteries. *J Phys Chem Lett* 6:830–844. <https://doi.org/10.1021/jz5026273>
  39. Wang ZL, Xu D, Xu JJ, Zhang XB (2014) Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: From aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chem Soc Rev* 43:7746–7786. <https://doi.org/10.1039/c3cs60248f>
  40. Chen X, Zhou Z, Karahan HE, et al (2018) Recent Advances in Materials and Design of Electrochemically Rechargeable Zinc–Air Batteries. *Small J* 14:1–29. <https://doi.org/10.1002/smll.201801929>
  41. Li Y, Dai H (2014) Recent advances in Zinc-air batteries. *Chem Soc Rev* 43:5257–5275. <https://doi.org/10.1039/c4cs00015c>
  42. López-Rico CA, Galindo-De-La-Rosa J, Ortiz-Ortega E, et al (2016) High performance of ethanol co-laminar flow fuel cells based on acrylic, paper and Pd-NiO as anodic catalyst. *Electrochim Acta* 207:164–176. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.002>
  43. Wang C, Yu Y, Niu J, et al (2019) Recent progress of metal-air batteries-A mini review. *Appl Sci* 9:1–22. <https://doi.org/10.3390/app9142787>
  44. Research, for Scientific Innovation of New Generation Batteries DI Zinc–Air Battery RISING2
  45. Wu CY, Huang KD, Tang HY (2014) Novel method for floating synthesizing heavy metal particles as flowing anode of zinc-air fuel cell. *Adv Mater Sci Eng* 2014:.. <https://doi.org/10.1155/2014/615391>
  46. Girishkumar G, McCloskey B, Luntz AC, et al (2010) Lithium-air battery: Promise and challenges. *J Phys Chem Lett* 1:2193–2203. <https://doi.org/10.1021/jz1005384>
  47. Egan DR, León CP De, Wood RJK, et al (2013) Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium e air batteries. *J Power Sources* 236:293–310. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.141>

48. Mokhtar M, Zainal M, Talib M, et al (2015) Journal of Industrial and Engineering Chemistry Recent developments in materials for aluminum – air batteries: A review. *J Ind Eng Chem* 32:1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.004>
49. Zhang T, Tao Z, Chen J (2014) *Materials Horizons* Magnesium – air batteries: from principle to application. 196–206. <https://doi.org/10.1039/c3mh00059a>
50. Gu P, Zheng M, Zhao Q, et al (2017) Rechargeable zinc-air battery: a promising way to green energy. *J Mater Chem A* 7651–7666. <https://doi.org/10.1039/C7TA01693J>
51. Chen P, Zhang K, Tang D, et al (2020) Recent Progress in Electrolytes for Zn–Air Batteries. *Front Chem* 8:1–7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00372>
52. Minakshi M, Appadoo D, Martin DE (2010) The Anodic Behavior of Planar and Porous Zinc Electrodes in Alkaline Electrolyte. *Electrochem Solid-State Lett* 13:A77. <https://doi.org/10.1149/1.3387672>
53. Devyatkina TI, Gun YL, Mikhaleenko MG (2001) Development of Ways To Diminish Corrosion of Zinc Electrode. 74:1122–1125
54. Wang K, Pei P, Ma Z, et al (2015) Dendrite growth in the recharging process of zinc-air batteries. *J Mater Chem A* 3:22648–22655. <https://doi.org/10.1039/c5ta06366c>
55. Li Z, Zheng Z, Xu L, Lu X (2019) A review of the applications of fuel cells in microgrids: opportunities and challenges. *BMC Energy* 1:1–23. <https://doi.org/10.1186/s42500-019-0008-3>
56. University L (2021) Polarization curves and voltage losses. In: Fuel Cells. <https://www.ht.energy.lth.se/fileadmin/ht/Kurser/MVKF25/FC-basics-5-polarization-curves-and-voltage-losses.pdf>
57. Lee JS, Kim ST, Cao R, et al (2011) Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Adv Energy Mater* 1:34–50. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000010>
58. Lee CW, Sathiyarayanan K, Eom SW, Yun MS (2006) Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery. *J Power Sources* 160:1436–1441. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.019>
59. Lee CW, Sathiyarayanan K, Eom SW, et al (2006) Effect of additives on the electrochemical behaviour of zinc anodes for zinc/air fuel cells. *J Power Sources* 160:161–164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.070>
60. Yi J, Liang P, Liu X, et al (2018) Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc-air batteries. *Energy Environ Sci* 11:3075–3095. <https://doi.org/10.1039/c8ee01991f>
61. Zhao H, Yuan ZY (2021) Surface/interface engineering of high-efficiency noble metal-free electrocatalysts for energy-related electrochemical reactions. *J Energy Chem* 54:89–104. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.048>
62. Wu TH, Zhang Y, Althouse ZD, Liu N (2019) Nanoscale design of zinc anodes for high-energy aqueous rechargeable batteries. *Mater Today Nano* 6:100032. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100032>

63. Otani T, Fukunaka Y, Homma T (2017) Effect of lead and tin additives on surface morphology evolution of electrodeposited zinc. *Electrochim Acta* 242:364–372. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.130>
64. Wang SB, Ran Q, Yao RQ, et al (2020) Lamella-nanostructured eutectic zinc–aluminum alloys as reversible and dendrite-free anodes for aqueous rechargeable batteries. *Nat Commun* 11:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15478-4>
65. Shangguan E, Li L, Wu C, et al (2021) Microemulsion synthesis of 3D flower-like calcium zincate anode materials with superior high-rate and cycling property for advanced zinc-based batteries. *J Alloys Compd* 853:156965. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156965>
66. Liu X, Han J, Deng J, et al (2020) Prussian blue analogue derived Pd-Co composite bifunctional electrocatalyst for Zn–air battery. *J Alloys Compd* 832:154896. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154896>
67. Zhang Z, Li H, Hu J, et al (2017) High oxygen reduction reaction activity of C-N/Ag hybrid composites for Zn-air battery. *J Alloys Compd* 694:419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.031>
68. Liu P, Ling X, Zhong C, et al (2019) Porous Zinc Anode Design for Zn-air Chemistry. *Front Chem* 7:. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00656>
69. Kim H-W, Lim J-M, Lee H-J, et al (2016) Artificially engineered, bicontinuous anion-conducting/-repelling polymeric phases as a selective ion transport channel for rechargeable zinc–air battery separator membranes. *J Mater Chem A* 4:3711–3720. <https://doi.org/10.1039/C5TA09576J>
70. Zhang Z, Zhou D, Li Z, et al (2018) Preparation and Properties of a ZnO/PVA/ $\beta$ -CD Composite Electrode for Rechargeable Zinc Anodes. *ChemistrySelect* 3:10677–10683. <https://doi.org/10.1002/slct.201802048>
71. Shangguan E, Fu P, Ning S, et al (2019) ZnAl-layered double hydroxide nanosheets-coated ZnO@C microspheres with improved cycling performance as advanced anode materials for zinc-based rechargeable batteries. *J Power Sources* 422:145–155. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.030>
72. Zhou Z, Zhang YY, Chen P, et al (2019) Graphene oxide-modified zinc anode for rechargeable aqueous batteries. *Chem Eng Sci* 194:142–147. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.06.048>
73. Zhao K, Wang C, Yu Y, et al (2018) Ultrathin Surface Coating Enables Stabilized Zinc Metal Anode. *Adv Mater Interfaces* 5:1–7. <https://doi.org/10.1002/admi.201800848>
74. Hoang TKA, Doan TNL, Sun KEK, Chen P (2015) Corrosion chemistry and protection of zinc & zinc alloys by polymer-containing materials for potential use in rechargeable aqueous batteries. *RSC Adv* 5:41677–41691. <https://doi.org/10.1039/C5RA00594A>
75. Miyazaki K, Lee YS, Fukutsuka T, Abe T (2012) Suppression of dendrite formation of zinc electrodes by the modification of anion-exchange ionomer. *Electrochemistry* 80:725–727. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.80.725>
76. Stock D, Dongmo S, Damtew D, et al (2018) Design Strategy for Zinc Anodes with Enhanced Utilization and Retention: Electrodeposited Zinc Oxide on Carbon

- Mesh Protected by Ionomeric Layers. ACS Appl Energy Mater 1:5579–5588. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01117>
77. Ghavami RK, Rafiei Z, Tabatabaei SM (2007) Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn-MnO<sub>2</sub> alkaline batteries. J Power Sources 164:934–946. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.084>
  78. Mitha A, Yazdi AZ, Ahmed M, Chen P (2018) Surface Adsorption of Polyethylene Glycol to Suppress Dendrite Formation on Zinc Anodes in Rechargeable Aqueous Batteries. ChemElectroChem 5:2409–2418. <https://doi.org/10.1002/celec.201800572>
  79. Lee CW, Sathiyarayanan K, Eom SW, et al (2006) Novel electrochemical behavior of zinc anodes in zinc/air batteries in the presence of additives. J Power Sources 159:1474–1477. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.074>
  80. Bozzini B, Mele C, Veneziano A, et al (2020) Morphological Evolution of Zn-Sponge Electrodes Monitored by in Situ X-ray Computed Microtomography. ACS Appl Energy Mater 3:4931–4940. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00489>
  81. Banitaba SN, Semnani D, Heydari-Soureshjani E, et al (2019) Effect of titanium dioxide and zinc oxide fillers on morphology, electrochemical and mechanical properties of the PEO-based nanofibers, applicable as an electrolyte for lithium-ion batteries. Mater Res Express 6:. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab25cd>
  82. Li Y, Fan X, Liu X, et al (2019) Long-battery-life flexible zinc-air battery with near-neutral polymer electrolyte and nanoporous integrated air electrode. J Mater Chem A 7:25449–25457. <https://doi.org/10.1039/c9ta09137h>
  83. Fan X, Liu J, Song Z, et al (2019) Porous nanocomposite gel polymer electrolyte with high ionic conductivity and superior electrolyte retention capability for long-cycle-life flexible zinc-air batteries. Nano Energy 56:454–462. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.057>
  84. Tran TNT, Chung HJ, Ivey DG (2019) A study of alkaline gel polymer electrolytes for rechargeable zinc-air batteries. Electrochim Acta 327:135021. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135021>
  85. Khabbazi AE (2007) Comprehensive Numerical Study of Microfluidic Fuel Cells. University of Tehran
  86. Díaz-Real JA, Guerra-Balcázar M, Arjona N, et al (2016) Microfluidics in Membraneless Fuel Cells Chapter. In: Advances in Microfluidics - New Applications in Biology, Energy, and Materials Sciences. INTECH, pp 273–292
  87. Choban ER, Spendelow JS, Gancs L, et al (2005) Membraneless laminar flow-based micro fuel cells operating in alkaline, acidic, and acidic/alkaline media. Electrochim Acta 50:5390–5398. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.019>
  88. Zhang H, Wang Y, Wu Z, Leung DYC (2017) A direct urea microfluidic fuel cell with flow-through Ni-supported-carbon-nanotube-coated sponge as porous electrode. J Power Sources 363:61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.055>
  89. Sprague IB, Dutta P, Ha S (2009) Characterization of a membraneless direct-methanol micro fuel cell. Proc Inst Mech Eng Part A J Power Energy 223:799–808. <https://doi.org/10.1243/09576509JPE724>

90. Kjeang E, Proctor BT, Brolo AG, et al (2007) High-performance microfluidic vanadium redox fuel cell. *Electrochim Acta* 52:4942–4946. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.062>
91. Mousavi Shaegh SA, Nguyen NT, Chan SH (2011) A review on membraneless laminar flow-based fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 36:5675–5694. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.063>
92. Kjeang E, Djilali N, Sinton D (2009) Microfluidic fuel cells: A review. *J Power Sources* 186:353–369. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011>
93. Newman John T, William (1975) Porpus-electrode theory with battery applications. *AIChE J* 21:25–41
94. Khabbazi AE, Hoorfar MH (2016) Modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes. In: *FuelCell2010-33220*. ASME, Brooklyn, pp 1–7
95. Nasharudin MN, Kamarudin SK, Hasran UA, Masdar MS (2014) Mass transfer and performance of membrane-less micro fuel cell: A review. *Int J Hydrogen Energy* 39:1039–1055. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.135>
96. Ha SM, Ahn Y (2014) Laminar flow-based micro fuel cell utilizing grooved electrode surface. *J Power Sources* 267:731–738. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.005>
97. Salloum KS, Hayes JR, Friesen CA, Posner JD (2008) Sequential flow membraneless microfluidic fuel cell with porous electrodes. *J Power Sources* 180:243–252. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.116>
98. Tanveer M, Kim KY (2018) Performance analysis of a micro laminar flow fuel cell with multiple inlets of a bridge-shaped microchannel. *J Power Sources* 399:8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.057>
99. Morales-Acosta D, Rodríguez G. H, Godinez LA, Arriaga LG (2010) Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst. *J Power Sources* 195:1862–1865. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.007>
100. Ferrigno R, Stroock AD, Clark TD, et al (2002) Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow. *J Am Chem Soc* 124:12930–12931. <https://doi.org/10.1021/ja020812q>
101. Mousavi Shaegh SA, Nguyen NT, Chan SH (2012) Air-breathing microfluidic fuel cell with fuel reservoir. *J Power Sources* 209:312–317. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.115>
102. Ortiz-Ortega E, Goulet M-A, Lee JW, et al (2014) A nanofluidic direct formic acid fuel cell with a combined flow-through and air-breathing electrode for high performance. *Lab Chip* 14:4596–4598. <https://doi.org/10.1039/C4LC01010H>
103. Chen B, Leung DYC, Xuan J, Wang H (2017) A mixed-pH dual-electrolyte microfluidic aluminum–air cell with high performance. In: *Appl. Energy*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.029>
104. Arjona N, Rivas S, Álvarez-Contreras L, et al (2017) Glycerol electro-oxidation in alkaline media using Pt and Pd catalysts electrodeposited on three-dimensional porous carbon electrodes. *New J Chem* 41:1854–1863. <https://doi.org/10.1039/c6nj03739a>

105. Mainar AR, Iruin E, Colmenares LC, et al (2018) An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc. *J Energy Storage* 15:304–328. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.12.004>
106. Ortiz-Ortega E, Gurrola MP, Arjona N, et al (2016) A compact and bendable, hook-and-loop tape-based membraneless device for energy conversion. *J Micromechanics Microengineering* 26:. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/26/12/124011>
107. Ortiz-Ortega E, Díaz-Patiño L, Bejar J, et al (2020) A Flow-Through Membraneless Microfluidic Zinc-Air Cell. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:41185–41199. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08525>
108. Cheng X, Pan J, Zhao Y, et al (2018) Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Adv Energy Mater* 8:1–16. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702184>
109. King RL, Botte GG (2011) Hydrogen production via urea electrolysis using a gel electrolyte. *J Power Sources* 196:2773–2778. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.006>
110. Zhu X, Yang H, Cao Y, Ai X (2004) Preparation and electrochemical characterization of the alkaline polymer gel electrolyte polymerized from acrylic acid and KOH solution. *Electrochim Acta* 49:2533–2539. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.008>
111. Li B, Lu X, Yuan J, et al (2014) Alkaline poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) polymer electrolyte membrane for Ni-MH battery application. *Ionics (Kiel)* 21:141–148. <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1145-9>
112. Martínez CM, Ambriz-Peláez O, Álvarez-Contreras L, et al (2018) Ethanol Electro-oxidation in Aqueous and Poly(acrylic acid)-Based Gel Alkaline Electrolytes, Varying the PdxAg<sub>y</sub> Composition by using Differential Pulse Amperometry. *ChemElectroChem* 5:1159–1166. <https://doi.org/10.1002/celec.201800076>
113. Santos F, Tafur JP, Abad J, Fernández Romero AJ (2019) Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries. *J Electroanal Chem* 850:113380. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113380>
114. Agrawal RC, Pandey GP (2008) Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview. *J Phys D Appl Phys* 41:. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>
115. Pushpavanam M, Balakrishnan K (1996) Zinc-nickel alloy electrodeposition from uncomplexed acid bath. *J Appl Electrochem* 26:283–290. <https://doi.org/10.1007/BF00242097>
116. Ortiz ZI, Díaz-Arista P, Meas Y, et al (2009) Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings. *Corros Sci* 51:2703–2715. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.002>
117. Trejo G, Ortega R, Meas Y, et al (2003) Effect of benzylideneacetone on the electrodeposition mechanism of Zn-Co alloy. *J Appl Electrochem* 33:373–379. <https://doi.org/10.1023/A:1024466604939>
118. Trejo G, Ruiz H, Borges RO, Meas Y (2001) Influence of polyethoxylated

- additives on zinc electrodeposition from acidic solutions. *J Appl Electrochem* 31:685–692. <https://doi.org/10.1023/A:1017580025961>
119. Pelaez OMA (2018) “Efecto de la variación de la composición PdxMoy/C en la electro-oxidación de etilenglicol empleando un gel poliacrílico como electrolito.” Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ)
  120. Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR (2012) Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World J Nano Sci Eng* 02:154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
  121. PhyGo (2019) InSciLab - FWHM & Crystallite Size (Scherrer equation) from XRD using Origin |2 methods. <https://inscilab.com/tips-tricks-tutorials/fwhm-crystallite-size-scherrer-equation-from-xrd-using-origin-2-methods/>. Accessed 14 Apr 2021
  122. Morón LE, Méndez A, Ballesteros JC, et al (2011) Zn Electrodeposition from an Acidic Chloride Bath Containing Polyethyleneglycol (Mw 200) and Benzylideneacetone as Additives. *J Electrochem Soc* 158:D435. <https://doi.org/10.1149/1.3591058>
  123. Mouanga M, Ricq L, Douglade J, Berçot P (2007) Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition. *J Appl Electrochem* 37:283–289. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9255-3>
  124. Thermo Scientific XPS XPS Interpretation of Zinc. <https://www.jp.xpssimplified.com/elements/zinc.php>. Accessed 12 Mar 2021
  125. Dong J, Ozaki Y, Nakashima K (1997) Infrared, Raman, and near-infrared spectroscopic evidence for the coexistence of various hydrogen-bond forms in poly(acrylic acid). *Macromolecules* 30:1111–1117. <https://doi.org/10.1021/ma960693x>
  126. Stefan R (2015) IR and Raman Investigation of Some Poly ( acrylic ) Acid Gels in Aqueous and Neutralized State IR and Raman Investigation of Some Poly ( acrylic ) Acid Gels in Aqueous and Neutralized State. <https://doi.org/10.12693/APhysPoIA.128.128>
  127. Zhu JL, Zhou YH, Gao CQ (1998) Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution. *J Power Sources* 72:231–235. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02705-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02705-5)
  128. Gurieff N, Keogh DF, Baldry M, et al (2020) Mass transport optimization for redox flow battery design. *Appl Sci* 10:. <https://doi.org/10.3390/APP10082801>
  129. Xu Q, Zhao TS (2013) Determination of the mass-transport properties of vanadium ions through the porous electrodes of vanadium redox flow batteries. *Phys Chem Chem Phys* 15:10841–10848. <https://doi.org/10.1039/c3cp51944a>
  130. Siahrostami S, Tripković V, Lundgaard KT, et al (2013) First principles investigation of zinc-anode dissolution in zinc-air batteries. *Phys Chem Chem Phys* 15:6416–6421. <https://doi.org/10.1039/c3cp50349f>
  131. R. Mainar A, Leonet O, Bengoechea M, et al (2016) Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview. *Int J Energy Res* 40:1032–1049. <https://doi.org/10.1002/er.3499>



132. Ramanauskas R, Quintana P, Maldonado L, et al (1997) Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings. *Surf Coatings Technol* 92:16–21. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03125-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03125-8)
133. Lan CJ, Lee CY, Chin TS (2007) Tetra-alkyl ammonium hydroxides as inhibitors of Zn dendrite in Zn-based secondary batteries. *Electrochim Acta* 52:5407–5416. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.063>
134. Miyazaki K, Nakata A, Lee YS, et al (2016) Influence of surfactants as additives to electrolyte solutions on zinc electrodeposition and potential oscillation behavior. *J Appl Electrochem* 46:1067–1073. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0987-4>