



"Síntesis por electrohilado de membranas poliméricas gelificadas y su empleo en baterías Zinc-aire"

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. María Victoria Contreras Martínez

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Febrero, 2023

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q María Victoria Contreras Martínez

DIRIGIDA POR

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

CO-DIRIGIDA POR

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

SINODALES

Dra. Beatriz Liliana España Sánchez	
Presidente	Firma
Dr. Jesús Adrián Díaz Real	
Secretario	Firma
Dra. Lorena Álvarez Contreras	
Vocal	Firma
Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez	
Suplente	Firma

RESUMEN

En el presente trabajo se propuso la metodología de la síntesis de membranas polivinil alcohol/ ácido poliacrílico (PVA/PAA, por sus siglas en inglés) por evaporación de solvente (solvent casting o casting) y electrohilado, con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas para su aplicación como electrolito polimérico gelificado en baterías primarias Zinc-aire. Se estudio el efecto de la temperatura a través de SEM, revelando que las membranas electrohiladas presentaron fibras de hasta 400 ± 0.073 nm, mientras que por casting solo era una película lisa. El análisis químico por FTIR y espectroscopía Raman corroboró el proceso de esterificación en la reticulación de los polímeros (PVA y PAA) con la presencia del grupo carbonilo (C=O) alrededor de 1709 y 1634 cm⁻¹ para FTIR y Raman, respectivamente. Además, en la reticulación por efecto de la temperatura la membrana PVA/PAA tratada a 160°C (PVA/PAA160) electrohilada fue la que presentó una mejor IEC (2.41 mmol/g) y conductividad (105 mS/cm), así como una mejor estabilidad reflejadas en las pruebas de degradación química de hasta por 1 año sin presentar cambios visuales aparentes ni químicos. Una vez realizada la caracterización fisicoquímica se llevaron a cabo las pruebas en modo batería para evaluar el desempeño de la membrana en un dispositivo real, siendo la membrana PVA/PAA 160 electrohilada la que se presentó una menor resistencia (4.5 Ω), permitiendo obtener una potencia máxima de 115 mW cm⁻² y una corriente máxima de 118 mA cm⁻² siendo hasta 1.5 y 1.2 veces superior en potencia máxima y corriente máxima, respectivamente, que la PVA/PAA 155 por casting. Aunado a esto, en las curvas de polarización y de potencia, la membrana PVA/PAA 160 electrohilada logró suministrar corriente hasta por 5 horas y 20 minutos, siendo casi el doble de tiempo que las obtenidas por casting. Todo esto arrojó que las membranas electrohiladas poseían un buen desempeño debido a que permitían alcanzar densidades de corriente y potencia útiles, por lo que las membranas electrohiladas son candidatas prometedoras para su aplicación en baterías primarias Zinc-aire de electrolito sólido.

Palabras clave: PVA/PAA, electrohilado, evaporación de solvente, batería Zinc-aire.

ABSTRACT

In the present work, the methodology of synthesis of PVA/PAA membranes will be changed by solvent casting and electrospinning, with thermal treatments at different temperatures for its application in primary batteries Zinc-air as a gelled polymeric electrolyte. The effect of temperature was developed through SEM, revealing that the electrospun membranes appeared fibers up to 400 ± 0.073 nm, while by casting it was only a smooth film. The chemical analysis by FT-IR and Raman spectroscopy corroborated the esterification process of the crosslinking of polymers (PVA and PAA) with the presence of carbonyl group (C=O) around 1709 and 1634 cm⁻¹ for FT-IR and Raman, respectively. In addition, the crosslinking due to effect of temperature, being the PVA/PAA with thermic treatment of 160 °C (PVA/PAA 160) electrospun membrane, was the one that presented the best IEC (2.41 mmol/g) and conductivity (105 mS/cm) as well as better stability reflected in the chemical degradation tests, up to 1 year without presenting visual or chemical changes. Once the physicochemical characterization was carried out, the tests were carried out in battery mode to evaluate the performance of the membrane in a real device, electrospun PVA/PAA 160 membrane being the one that presented the lowest resistance (4.5 Ω), allowing to obtain a maximum power of 115 mW cm⁻² and a maximum current of 118 mA cm⁻², being up to 1.5 and 1.2 times higher in maximum power and maximum current, respectively, than PVA/PAA 155 by casting. In addition to this, in polarization and power curves, PVA/PAA 160 electrospun membrane preparation supplies current for up to 5 hours and 20 minutes, being almost twice as long as those obtained by casting. All this showed that electrospun membranes had a good performance because they allowed reaching useful current and power densities, so the electrospun membranes are promising candidates for their application in Zinc-air solid electrolyte primary batteries.

Keywords: PVA/PAA, electrospinning, solvent casting, zinc-air battery.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado y co-dirección del Dr. Walter Noé Velázquez Arjona y, fue financiado a través del proyecto Ciencia de Frontera 39569.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Luis Gerardo Arriaga y Walter Noé por su influencia en mi desarrollo académico y profesional.

También agradecer a la Dra. Lorena Álvarez, la Dra. Anabel y el Dr. Eduardo de CIMAV por su apoyo en la realización de las caracterizaciones. Así mismo, agradecer al técnico de XRD del CIDETEC, la M.C. Susana Citlaly Gaucin. A los doctores Minerva Guerra, Luis Torres y Alejandra Álvarez de la UAQ por facilitar los análisis fisicoquímicos de XRD y TGA.

También agradecer a mis compañeros de laboratorio el amigable Oscar, chico soberbio (Isaac), César, Ana, Ángel, Rosita por mencionar algunos, por su gran ayuda, dedicación y trabajo en conjunto en el laboratorio.

A mis padres María Eugenia y Alberto, mis hermanos por ser el pilar fundamental en mi carrera y apoyarme en todo momento, por sus consejos, por la motivación constante, por los ejemplos de perseverancia y constancia que los caracterizan, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor que me ha permitido ser una persona de bien a ellos les debo todo lo que soy, mi educación, tanto académica, como en mi vida, por su incondicional apoyo a través del tiempo.

Reconocimientos

Esta tesis fue financiada por el proyecto de **Ciencia de Frontera 39569**, y por el Consejo Nacional de ciencia y Tecnología (CONACYT).

Índice
RESUMEN II
ABSTRACTIII
Introducción1
Justificación3
Hipótesis4
Objetivo general5
Objetivos específicos5
1 Marco teórico 6
1.1 Baterías Zn-Aire6
1.1.1 Electrodo de Zinc7
1.1.2 Electrodo de Aire
1.1.3 Electrolito
2 Materiales y métodos 19
2.1 Elaboración de membranas por diferentes métodos19
2.1.1 Elaboración de membranas por método de evaporación de solvente 19
2.1.2 Elaboración de membranas por método de electrohilado
2.3 Caracterización fisicoquímica21
2.3.1 Caracterización fisicoquímica para las membranas obtenidas por diferentes métodos
2.5 Pruebas en batería27
3 Resultados y discusión
3.1 Membranas PVA/PAA por método de evaporación de solvente
3.1.1 Resultados fisicoquímicos28
3.1.2 Resultados en batería Zn-Aire

3.1.3 Conclusiones parciales
3.2 Membranas PVA/PAA por método de electrohilado 41
3.2.1 Resultados fisicoquímicos 42
3.2.2 Resultados en batería Zn-Aire 50
3.2.3 Conclusiones parciales 52
3.3 Relación de resultados entre las membranas por método de electrohilado y
evaporación de solvente53
Conclusiones
Perspectivas
Anexos
Anexos 1 60
Resultados fisicoquímicos 60
Conclusiones de la síntesis y caracterización fisicoquímica del material
NiCo/PAN
Anexos 2
Referencias

Índice de figuras

Figura 1. Componentes y características de una batería Zn-aire
Figura 2. Estructura química de a) PVA y b) PAA
Figura 3. Esquema de reacción química de reticulación del PVA y PAA a través de
la esterificación16
Figura 4. Diagrama esquemático de la configuración de los aparatos de
electrohilado17
Figura 5. Esquema de la elaboración de las membranas PVA/PAA por método de
evaporación de solvente 19
Figura 6. Esquema de la elaboración de las membranas PVA/PAA por método de
electrohilado20
Figura 7. Esquema representativo de la metodología para el KOH uptake21
Figura 8. Pruebas de IEC para las membranas PVA/PAA
Figura 9. Esquema de la elaboración del electrocatalizador PAN/NiCo26
Figura 10. Esquema del ensamble de la batería Zn-aire
Figura 11. Micrografías SEM de las membranas PVA/PAA por método de
evaporación de solvente, siendo a) PVA/PAA 115, b) PVA/PAA 135 y c) PVA/PAA
155
Figura 12. Espectros FTIR para las diferentes membranas PVA/PAA por método
de evaporación de solvente29
Figura 13. Espectros Raman para las membranas PVA/PAA obtenidas por
método de evaporación de solvente31
Figura 14. Espectros FTIR para las membranas PVA/PAA después de 5 meses de
almacenamiento en KOH 6M 32
Figura 15. Resultados de KOH uptake y cambio dimensional para las membranas
PVA/PAA por método de evaporación de solvente
Figura 16. Resultados obtenidos de IEC y conductividad para las membranas
PVA/PAA
Figura 17. Pruebas de EIS (a) y curvas de polarización (b) para las membranas
PVA/PAA

Figura 18. A) Descarga a diferentes corrientes y b) prueba de capacidad
específica para la membrana PVA/PAA 155
Figura 19. A)-c) Micrografías SEM para las membranas PVA/PAA 120, 140 y 160,
respectivamente y d)-e) los histogramas de las membranas PVA/PAA 120, 140 y
160, correspondientemente43
Figura 20. Espectros FTIR para las membranas PVA/PAA electrohiladas
Figura 21. Espectros Raman para las membranas PVA/PAA electrohiladas 45
Figura 22. Espectros FTIR para las membranas PVA/PAA electrohiladas después
de 1 año de almacenamiento en KOH 6M 46
Figura 23. Resultados obtenidos de KOH uptake y cambio dimensional para las
membranas PVA/PAA electrohiladas47
Figura 24. Grafica de IEC y conductividad para las membranas PVA/PAA
electrohiladas
Figura 25. Pruebas de EIS (a) y curvas de polarización (b) para las membranas
PVA/PAA electrohiladas
Figura 26. a) Descarga a diferentes corrientes y b) prueba de capacidad
específica para la membrana PVA/PAA 16051
Figura 27. Gráfico comparativo entre los resultados conductividad y cambio
dimensional de las membranas PVA/PAA por casting y electrohiladas
Figura 28. Gráfico comparativo entre los resultados de curvas de polarización y de
potencia de las membranas PVA/PAA por casting y electrohiladas

Figuras Anexos

Figura A 1. a) Micrografía SEM y b) histograma de la película electrohilada de PAN con las sales precursoras de Ni y Co......60 Figura A 2. Micrografías SEM de las películas PAN tratadas térmicamente a 550°C por diferentes tiempos a) NiCo/PAN a 2h, b) NiCo/PAN a 4h y c) NiCo/PAN a 6h, así mismo se muestran sus respectivos histogramas d) NiCo/PAN tratado a 2h, e) NiCo/PAN tratado a 4h y f).....61 Figura A 3. Micrografías SEM de las películas PAN tratadas térmicamente a 500°C por diferentes tiempos a) NiCo/PAN a 2h, b) NiCo/PAN a 4h y c) NiCo/PAN a 6h, así mismo se muestran sus respectivos histogramas d) NiCo/PAN tratado a 2h, e) NiCo/PAN tratado a 4h y f) NiCo/PAN tratado a 6 h..... 62 Figura A 4. Micrografías SEM de las películas PAN tratadas térmicamente por un tiempo de 2 horas a diferentes temperaturas a) NiCo/PAN a 350°C, b) NiCo/PAN a 400°C y c) NiCo/PAN a 450°C, así mismo se muestran sus respectivos histogramas d) NiCo/PAN tratado a 350°C, e) NiCo/PAN tratado a 400°C y f) NiCo/PAN tratado Figura A 5. Espectros Raman de la espinela a) NiCo/PAN 350 °C, b) NiCo/PAN 450 °C y c) de la zona del carbón del NiCo/PAN 350 °C. Termogramas de la espinela Figura A 6. Espectros XPS de alta resolución deconvolucionados de la espinela NiCo/PAN de los núcleos a) Ni 2p y b) Co 2p. c) Difractogramas de las espinelas Figura A 7. Pruebas de lixiviación para las membranas obtenidas a) por método de

Índice de tablas

Tabla 1. Desempeño ORR/OER de los catalizadores bifuncionales de óxido de
espinela bifuncionales típicos [26,27]10
Tabla 2. Parámetros de procesamiento para la técnica de electrohilado
Tabla 3. Parámetros evaluados para la elaboración de la membrana PVA/PAA
electrohilada41
Tabla 4. Cuadro comparativo de señales FTIR de las membranas PVA/PAA 115 y
PVA/PAA 160
Tabla 5. Cuadro comparativo de membranas aplicadas en baterías Zn-aire 54
Tabla 6. Membranas aplicadas en baterías Zn-aire
Tabla 7. Valores encontrados a través de los espectros XRD y análisis por EDS.68

Lista de abreviaturas

ZABs	Baterías Zinc-aire
PAA	Ácido poliacrílico
PVA	Polivinil alcohol
GPE	Electrolito polimérico gelificado
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
OER	Reacción de evolución de oxígeno
ТМО	Metales de transición y sus óxidos
ΜΤΜΟ	Óxidos de metales de transición mixtos
RTIL	Líquidos iónicos a temperatura ambiente
PEO	Óxido de polietileno
PAN	Poliacrilonitrilo
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVDF-HFP	Poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno)
KOH uptake	Retención de KOH
$\Delta \mathbf{V}$	Hinchamiento medido en el área
ΔΑ	Hinchamiento medido en el volumen
$\Delta \mathbf{T}$	Hinchamiento medido en el espesor
IEC	Capacidad de intercambio iónico
σ	Conductividad iónica
XRD	Difracción de rayos X
SEM	Microscopia electrónica de barrido
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
TGA	Análisis termogravimétrico
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
CNF	Nanofibras de carbón
PVA/PAA	Membrana PVA/PAA sin tratar termicamente
PVA/PAA 115	Membrana PVA/PAA tratada térmicamente a 115°C por 1h
PVA/PAA 135	Membrana PVA/PAA tratada térmicamente a 135°C por 1h
PVA/PAA 155	Membrana PVA/PAA tratada térmicamente a 155°C por 1h

PVA/PAA 120	Membrana PVA/PAA electrohilada tratada térmicamente a		
	155°C por 1h		
PVA/PAA 140	Membrana PVA/PAA electrohilada tratada térmicamente a		
	155°C por 1h		
PVA/PAA 160	Membrana PVA/PAA electrohilada tratada térmicamente a		
	155°C por 1h		
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica		
NiCo/PAN	Espinela NiCo ₂ O ₄ depositadas sobre nanofibras de carbón		

Participación en congresos

1. Nombre del evento: X Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C.

Modalidad: Virtual

Fecha: 21 y 22 de octubre del 2021

Tema: Membranas PVA/PAA electrohiladas para su aplicación en baterías Zincaire.

2. Nombre del evento: X Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C.

Modalidad: Virtual

Fecha: 21 y 22 de octubre del 2021

Tema: Membranas: Elaboración de membranas PVA/PAA por método de solvent casting para su aplicación en baterías Zinc-aire

3. Nombre del evento: Electroquímica en Iberoamérica frente a la descarbonización y la postpandemia

Modalidad: Virtual

Fecha: 3 al 6 de abril del 2022

Tema: Fabricación de recubrimientos poliméricos mediante electrohilado para la fabricación de supercapacitores.

4. Nombre del evento: Electroquímica en Iberoamérica frente a la descarbonización y la postpandemia

Modalidad: Virtual

Fecha: 3 al 6 de abril del 2022

Tema: Electrocatalizadores bifuncionales a partir de electrohilado de NiCo/CNF como materiales para su aplicación en baterías Zinc-aire.

1. **Nombre del evento:** XI Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C.

Modalidad: Presencial

Fecha: 17 al 19 de abril del 2022

Tema: Evaluación electroquímica en sistema acoplado batería Zn-aire de membranas PVA/PAA electrohiladas

Introducción

Las baterías de metal-aire (Li-aire, Mg-aire, Zinc-aire, por mencionar algunas) se encuentran como dispositivos prometedores de fuentes de energía para superar las baterías de iones de litio de última generación. En este sentido, las baterías de Zincaire (ZABs, por sus siglas en inglés) han atraído gran atención debido a su alta energía específica (1218 Wh kg⁻¹), alta densidad de energía (6136 Wh L⁻¹) y suministro ilimitado/libre de aire como reactivo principal [1,2]. Además, las ventajas adicionales como la seguridad operacional, la compatibilidad ambiental y la gran disponibilidad de material en la corteza terrestre, hacen que estos dispositivos sean de bajo costo [3]. Las baterías zinc-aire están compuestas de tres partes: 1) zinc metálico como ánodo, 2) un separador empapado en electrolito conductor de iones metálicos y 3) un electrodo de aire como el cátodo, que se divide en una capa de difusión de gas y una capa catalítica activa.

Para una batería de zinc-aire, cada componente estructural principal enfrenta sus propios desafíos [4]. En el caso del electrolito, las soluciones alcalinas como el hidróxido de potasio (KOH) o el hidróxido de sodio (NaOH) se han utilizado como electrolitos. Se prefieren las soluciones KOH debido a que presenta una mayor conductividad iónica y menor viscosidad. Sin embargo, las soluciones alcalinas sufren de muchos problemas, como la fuga de electrolitos y la evaporación del agua [5]. Otro tipo de electrolito son los electrolitos de polímero gelificados (GPE). Los polímeros de vinilo y los derivados de la celulosa se utilizan generalmente como matrices que se hinchan al exponerse a una solución alcalina. Como tal, son capaces de combinar las propiedades deseables de líquidos y sólidos; por ejemplo, alta conductividad iónica y estabilidad mecánica, respectivamente. Además, los GPE también ayudan a mejorar el rendimiento de los electrodos de Zn y aire. Por ejemplo, pueden actuar como un separador para reducir la formación de dendritas de Zn y aumentar la utilización de Zn (82-90%), así como evitar que el electrolito penetre en los poros del electrodo de aire, mejorando así el acceso al oxígeno [3,6].

El PVA es uno de los huéspedes poliméricos más utilizados para el KOH acuoso, debido a que posee una buena conductividad iónica y es de fácil fabricación. Por otro lado, el PAA es un homopolímero aniónico en un ambiente de pH alto, es mecánicamente estable y actúa como gelificante [7].

Por otro lado, existe literatura del empleo de membranas por separado de PVA o PAA en baterías zinc-aire, aunque no se ha estudiado el efecto de la combinación de estos dos polímeros por diferentes técnicas como es por la técnica de electrohilado y la técnica de evaporación de solvente (evaporación de solvente). Por lo que, se plantea combinar la matriz polimérica del PAA con el PVA para obtener membranas por método de electrohilado, ya que se ha reportado que al ser fibras se obtiene una mayor área superficial y por ende de contacto, esto con la finalidad de obtener un electrolito polimérico gelificado con propiedades mejoradas como lo son: estabilidad mecánica, retención de KOH y conductividad para ser utilizado en una batería Zinc-aire.

Justificación

Los electrolitos desempeñan un papel crucial en el transporte de especies activas, ya que pueden afectar el voltaje nominal de la celda, la densidad de energía, la capacidad de potencia y la eficiencia del ciclo. Las soluciones alcalinas como el hidróxido de potasio (KOH) se han utilizado como electrolitos, sin embargo, las soluciones alcalinas sufren de muchos problemas, como la fuga de electrolitos y la evaporación del agua. Como solución prometedora para superar estos inconvenientes, se han investigado electrolitos poliméricos como el polivinil alcohol (PVA) y ácido poliacrílico (PAA), aunque no se ha estudiado el efecto de la combinación estos dos polímeros. Por lo que se propone la elaboración de una membrana PVA/PAA por medio de la técnica de electrohilado y evaporación de solvente (método de referencia) para su aplicación en una batería Zinc-aire.

Hipótesis

El desarrollo de una membrana de PVA/PAA por el método de electrohilado permitirá incrementar la estabilidad y conductividad iónica con respecto a una membrana por evaporación de solvente resultando en el incremento del desempeño de una batería primaria Zn-aire.

Objetivo general

Elaborar una membrana polimérica por medio de la técnica de electrohilado a partir de polivinil alcohol y ácido poliacrílico para su aplicación en una batería Zinc-aire.

Objetivos específicos

- Evaluar parámetros de procesamiento con la finalidad de obtener fibras reproducibles a partir de PVA y PAA por electrohilado y evaporación de solvente como referencia
- 2. Realizar tratamiento térmico a las membranas obtenidas a diferentes temperaturas.
- Caracterizar fisicoquímicamente las membranas electrohiladas por electrohilado y evaporación de solvente por FTIR, espectroscopia Raman, SEM, KOH uptake, IEC y cambio dimensional.
- 4. Evaluar las membranas obtenidas por electrohilado y evaporación de solvente en una batería Zinc-aire.

1 Marco teórico

1.1 Baterías Zn-Aire

Las baterías zinc-aire están compuestas de tres partes: 1) zinc metálico como ánodo, 2) un separador empapado en electrolito conductor de iones metálicos y 3) un electrodo de aire como el cátodo, que se divide en una capa de difusión de gas y una capa catalítica activa como se muestra en la **Figura 1** [8,9].



Figura 1. Componentes y características de una batería Zn-aire.

En un proceso de descarga, el ánodo metálico se oxida y libera electrones al circuito externo. Al mismo tiempo, el oxígeno acepta los electrones del ánodo y se reduce a una especie que contiene oxígeno. Los iones hidroxilo generados migran en el electrolito desde el electrodo de aire al ánodo metálico y completan la reacción de la batería. Por el contrario, el proceso de carga se invierte, con placas de metal en el ánodo y evolución de oxígeno en el cátodo. Esto puede describirse en las siguientes reacciones electroquímicas [5,10–12]:

Descarga:		
Ánodo:	Zn + 4OH⁻→ Zn (OH)₄²⁻+ 2e⁻	(1)
	$Zn (OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$	(2)
Cátodo:	O_2 + 2H ₂ O + 4e ⁻ \rightarrow 4OH ⁻	(3)
Reacción general:	2Zn + O₂→ 2ZnO	(4)
Reacción parasita:	$Zn + 2H_2O \rightarrow Zn (OH)_2 + H_2$	(5)
Carga:		
Ánodo:	$ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow Zn (OH)_4^{2-}$	(6)
	Zn (OH)₄²-+ 2e ⁻ → Zn + 4OH ⁻	(7)
Cátodo:	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	(8)
Reacción general:	$2ZnO \rightarrow 2Zn + O_2 \qquad E_0 = 1.65 \text{ V}$	(9)

Termodinámicamente, las reacciones OER y ORR son espontáneas y el potencial de equilibrio de una batería zinc-aire es de 1.65 V. Sin embargo, las reacciones redox del oxígeno durante los ciclos de carga y descarga son cinéticamente lentas; consecuentemente, a menudo se usan catalizadores para acelerar el proceso. Para la batería de zinc-aire recargable eléctricamente, cada componente estructural principal enfrenta sus propios desafíos [4].

1.1.1 Electrodo de Zinc

La capacidad de almacenamiento de energía en las baterías basadas en Zn depende en gran medida del ánodo, un ánodo de Zn ideal debe poseer una alta eficiencia y vida útil para garantizar grandes capacidades de carga y descarga reversibles [13]. Sin embargo, los ánodos de Zn también están sujetos a grandes desafíos. La reacción parásita entre Zn y el electrolito conduce a la generación espontánea de H₂ y la corrosión del electrodo, lo que reduce la vida útil del material activo [14]. En presencia de una solución alcalina concentrada, la corrosión se agrava aún más debido a la falta de pasivación superficial en los ánodos de Zn. Además, la distribución no uniforme de la densidad de corriente en la superficie del electrodo provoca inevitablemente el cambio de forma del electrodo o el crecimiento de dendritas tras la recarga. Estas dendritas pueden penetrar en el separador y llegar al lado del cátodo, lo que puede provocar un cortocircuito y una falla catastrófica de la batería [15,16].

Se han investigado varias estrategias para mejorar los ánodos de Zn. Los ánodos de Zn de área superficial alta suelen ser la opción preferible. Varias formas de Zn metálico, como partículas, fibras, esponjas y espumas, se han explorado como ánodos de Zn con rendimientos electroquímicos mejorados [17]. Sin embargo, a menudo tienen el precio de una corrosión más rápida del electrodo debido a las áreas de contacto electrodo-electrolito más grandes [18,19]. Para abordar los problemas de corrosión y dendritas, es necesario modificar la composición o la superficie de los ánodos de Zn.

1.1.2 Electrodo de Aire

El cátodo de aire, consiste en un colector de corriente poroso y materiales activos, es una parte importante de las baterías Zn-aire en los que tienen lugar la OER y la ORR [2,20]. Para el electrodo de aire, es difícil encontrar un catalizador que facilite ambas reacciones redox, limitando así la densidad de potencia de las baterías de zinc-aire, por lo que las investigaciones actuales se centran en mejorar está parte de la batería.

Electrocatalizadores bifuncionales

Recientemente, las baterías recargables de Zn-aire se han vuelto cada vez más atractivas debido a su alta densidad de energía teórica de 1084 Wh kg⁻¹, bajo costo y respeto al medio ambiente [21]. Sin embargo, la aplicación práctica de las baterías

zinc-aire recargables todavía se ve obstaculizada por la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el cátodo de aire durante los procesos de carga y descarga, respectivamente, lo que resulta en su baja eficiencia energética. Los metales nobles y sus compuestos, como Pt para ORR e IrO₂/RuO₂ para OER, son actualmente los mejores catalizadores; no obstante, siempre están activos para una reacción en específico. Además, su alto costo y baja estabilidad dificultan su uso generalizado [21–24]. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores libres de metales nobles con alta actividad tanto para el ORR como para el OER es significativo para las baterías Zn-aire de alto rendimiento.

Se ha demostrado recientemente en el grupo de trabajo que los metales de transición y sus óxidos (TMO, por sus siglas en inglés) son capaces de realizar la ORR debido a que forman enlaces químicos con el oxígeno molecular a través de orbitales *d* [25]. Además, las materias primas para los TMO son de bajo costo y con más disponibilidad que los metales preciosos Pt, RuO₂ e IrO₂, sin contar que son más fáciles de obtener por ser comercialmente atractivos. Los TMO presentan otra ventaja relacionada con sus estados de oxidación catiónica, que está relacionada con su capacidad para cambiar entre sus diferentes estados de oxidación, aumentando su durabilidad [25,26]. Los TMO se pueden utilizar como electrocatalizadores individuales o se pueden mezclar con otros TMO para el desarrollo de óxidos de metales de transición mixtos (MTMO, por sus siglas en inglés). Estas mezclas pueden presentar una estructura cristalina ordenada como espinelas y perovskitas [22,25].

Estructura tipo espinela

Los óxidos de espinela están recibiendo mucha atención como catalizadores bifuncionales para la ORR/OER debido a las propiedades mencionadas anteriormente. Estos óxidos se pueden describir con la fórmula AB₂O₄, donde A es un ion metálico divalente (como Zn, Cu, Mg, Fe, Co, Ni, Mn) y B es un ion metálico trivalente (como Al, Fe, Co, Cr o Mn). Por lo general, A²⁺ ocupa parte o la totalidad

del centro de las posiciones tetraédricas, B³⁺ ocupa parte o la totalidad del centro de la posición octaédrica y O²⁻ se encuentra en los vértices poliédricos. En realidad, la distribución de A²⁺ y B³⁺ es complicada. Según sus diferentes proporciones de dispersión en los intersticios octaédrico y tetraédrico, los óxidos de espinela se pueden dividir en tres tipos: espinelas normales, inversas y complejas. Hay tres factores principales que afectan la distribución de A²⁺ y B³⁺, incluido el radio de cationes, la interacción de coulomb entre cationes y los efectos del campo cristalino de la energía de preferencia de sitio octaédrico de los cationes [26]. A continuación, se muestran investigaciones de materiales bifuncionales como óxidos de espinelas para el electrodo de aire en la **Tabla 1**.

Material activo	E1/2	η 10	E10-E1/2	Electrolito
MnCo₂O₄ mesoporoso	0.83 V	0.4 V	0.8 V	0.1 M KOH
Estructuras jerárquicas de núcleo coraza de NiCo₂O₄ tipo castaño	0.73 V	0.4 V	0.9 V	0.1 M KOH
Microesferas porosas CoMn ₂ O ₄	0.75 V	0.6 V	1.08 V	0.1 M KOH
Nanopartículas núcleo-coraza Co@Co ₃ O ₄	0.78 V	0.41 V	0.87 V	0.1 M KOH
Conjunto de nanoagujas con forma de flor NiCo₂O₄	0.82 V	0.35 V	0.76 V	1 М КОН
Quantum dots de CuCo₂O₄ decorados en CNT dopados con N	0.8 V	0.47 V	0.9 V	0.1 M KOH
Quantum dots de ZnCo₂O₄ dispersos en NCNT	0.8 V	0.42 V	0.85 V	0.1 M KOH
Conjuntos de nanocables NiCo₂O₄	0.65 V	0.41 V	0.99 V	0.1 M KOH

Tabla 1. Desempeño ORR/OER de los catalizadores bifuncionales de óxido de espinelabifuncionales típicos [26,27].

CoV₂O₄ dopado con Fe	0.66 V	-0.3 V	0.83 V	1 M KOH
5% de Co₃O₄ dopado con Ni	0.83 V	0.38 V	0.78 V	0.1 M KOH
Microesferas NiCo₂O₄ dopadas con N	0.63 V	0.42 V	1.02 V	0.1 M KOH
Nanopartículas de Co₃O₄ con abundantes vacantes de oxígeno	0.88 V	0.27 V	0.62 V	1 М КОН
Nanohojas ultrafinas de NiCo₂O₄ con vacancias de oxígeno	0.74 V	0.44 V	0.93 V	0.1 M KOH
FeCo₂O₄ con vacancias de oxígeno	0.82 V	0.28 V	0.69 V	0.1 M KOH
Co₃O₄ con vacancias de oxígeno en la superficie del negro de humo	0.87 V	0.42 V	0.78 V	1 М КОН
Modificación de la superficie de MnCo ₂ O ₄ con PPy conductor	0.72 V	0.51 V	1.02 V	0.1 M KOH
Co₃O₄ con diferentes facetas de cristal expuesto en rGO dopado con N	0.76 V	0.38 V	0.85 V	0.1 M KOH
NiMnO3 / NiMn2O4 heterounión	0.75 V	0.38 V	0.86 V	0.1 M KOH
Nanocable MnCo ₂ O ₄ recubierto de carbono	0.77 V	0.43 V	0.89 V	0.1 M KOH
NiCo ₂ O ₄ macroporosas ordenadas tridimensionalmente (3DOM)	0.77 V	0.41 V	0.87 V	0.1 M KOH

Como se mostró en la **Tabla 1**, los óxidos de espinela de cobalto y níquel como electrocatalizadores bifuncionales presentan un desempeño prometedor para la OER y ORR. Esto debido a que el cobalto posee un carácter bifuncional, mientras que el níquel muestra un buen desempeño para el OER, además de ser resistente a la corrosión y poseer una alta conductividad. Por lo que el níquel y cobalto son metales prometedores para el desarrollo de espinelas.

1.1.3 Electrolito

Tipos de electrolito

Electrolito acuoso

Las soluciones alcalinas como el hidróxido de potasio (KOH) o el hidróxido de sodio (NaOH) se han utilizado como electrolitos, de estas se prefieren las soluciones de KOH debido a que presentan una mayor conductividad iónica y una menor viscosidad [28]. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes relacionados con el uso del electrolito líquido es la alta sensibilidad del KOH hacia el CO₂. Cuando se utiliza aire en lugar de oxígeno, los iones hidroxilo pueden reaccionar con trazas de CO₂ en el aire formando un precipitado con potasio, K₂CO₃ [29]. Esto conduce a una disminución en el número de iones hidroxilo disponibles para la reacción en el ánodo, modificando así la concentración del electrolito y, por lo tanto, reduce su conductividad iónica. Además, la precipitación de carbonato puede bloquear los poros de la capa de difusión de gas para de esta forma interferir con la actividad del catalizador y afectar el rendimiento [28].

Líquidos iónicos

Un segundo tipo de electrolito ZAB son los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL), los cuales son sales en estado líquido a temperatura ambiente. Pueden resolver muchos problemas asociados con las soluciones alcalinas debido a sus propiedades físicas y químicas únicas. Estos incluyen no volatilidad, baja toxicidad, buena estabilidad térmica y electroquímica, así como una combinación diversa de cationes y aniones que se pueden elegir para ajustar las características de RTIL [30]. Sin embargo, la conductividad iónica de los RTIL es aproximadamente 500

veces menor que la de una solución de 6 M KOH, lo que limita su aplicación en ZABs [31].

Electrolito polimérico gelificados

Los electrolitos poliméricos gelificados (GPE) son materiales que no se consideran sólidos ni líquidos, pero se caracterizan por contener tanto las propiedades cohesivas de los sólidos, así como el carácter difusivo de los líquidos. Por lo tanto, estos electrolitos han tomado relevancia debido a su uso como sustitutos de los electrolitos líquidos o como separadores en dispositivos iónicos, incluidas las baterías, supercapacitores, celdas de combustible, entre otros [32]. Los GPE se pueden preparar conteniendo electrolitos líquidos en diferentes huéspedes poliméricos. En este caso, la sal proporciona los iones móviles libres que participan en el proceso de conducción; el disolvente plastificante permite aumentar los valores de conductividad en los GPE debido a la solvatación de iones y el polímero proporciona estabilidad mecánica. Por lo tanto, la morfología y las propiedades de los GPE dependerán del tipo y la cantidad de huésped polimérico, sal y disolvente presentes en la matriz polimérica [33].

El uso de un GPE en una batería debe cumplir con algunos requerimientos, tales como una alta conductividad iónica y buenas estabilidades mecánicas, así como electroquímicas [4]. Existen numerosos estudios que utilizan diferentes polímeros como material huésped, incluyendo óxido de polietileno (PEO), poliacrilonitrilo (PAN), polimetilmetacrilato (PMMA) y, poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) por mencionar algunos, que han sido evaluados en diferentes tipos de baterías [33,34]. Sin embargo, entre los polímeros sintéticos biodegradables, el polivinil alcohol (PVA) es un candidato prometedor para ser utilizado como huésped polimérico debido a su capacidad para proporcionar buenas propiedades ópticas, mecánicas y electroquímicas. El PVA es un polímero semicristalino con alta hidrofilicidad, fácil de preparar, material no tóxico y barato [32].

El PVA dopado con hidróxido de potasio (KOH) se ha estudiado ampliamente y ha recibido mucha atención debido a su extensa aplicación en dispositivos electroquímicos como supercapacitores, membranas de intercambio aniónico para celdas de combustible y baterías de zinc [35,36]. El KOH se incorpora al PVA para proporcionar iones móviles libres dentro de la membrana. No obstante, la adición del KOH aumenta el carácter amorfo de las cadenas de polímeros y disminuye la estabilidad térmica de la película de PVA, sin embargo, cabe mencionar que una fracción más grande de la fase amorfa generalmente ofrece una mayor conductividad iónica [37].

Se han llevado a cabo estrategias para diseñar GPE basados en PVA, que implican principalmente la modificación de huéspedes poliméricos y la introducción de aditivos electrolíticos. Por ejemplo, puesto que el PAA es un homopolímero aniónico en un ambiente de pH alto donde el grupo carboxilo (–COOH) forma un ion carboxilato cargado negativamente (–COO[–]); y el polímero se expande en una configuración de bobina abierta completamente solvatada, es mecánicamente estable y actúa como gelificante, aunado a que la adición de ácido poliacrílico (PAA) en PVA puede aumentar la fase amorfa, lo que resulta en una conductividad iónica mejorada, [7]. La **Figura 2** muestra las estructuras químicas de a) PVA y b) PAA. [35].



Figura 2. Estructura química de a) PVA y b) PAA.

Debido a esto, se decidió utilizar como modelo una solución de mezcla de PVA/PAA, ya que es absorbible en agua, electrohilable e intermolecularmente reticulable a través de un enlace éster entre el grupo hidroxilo del PVA y el grupo carboxilo del

PAA, en la **Figura 3** se propone un mecanismo de reacción para la reticulación del PVA y PAA [38,39].



Figura 3. Esquema de reacción química de reticulación del PVA y PAA a través de la esterificación.

Recientemente, la técnica de electrohilado, ha atraído una atención creciente tanto en la industria, aplicaciones e investigación científica debido a la facilidad para elaborar membranas o películas poliméricas. Esto se debe a que el electrohilado, es una tecnología utilizada para la formación de fibras electrostáticas que utiliza fuerzas eléctricas para producir fibras poliméricas con diámetros que van desde 2 nm hasta varios micrómetros utilizando soluciones poliméricas de polímeros naturales y sintéticos [40,41].

El electrohilado se realiza a temperatura ambiente con condiciones ambiente. La configuración típica se muestra en la **Figura 4**. Básicamente, el sistema consta de tres componentes principales: una fuente de alimentación de alto voltaje, una hilera (por ejemplo, una punta de aguja) y una placa colectora a tierra (generalmente una lámina de metal, placa o cilindro giratorio) y utiliza una fuente de alto voltaje para

inyectar carga de una cierta polaridad en una solución de polimérica o fusión, que luego se acelera hacia un colector de polaridad opuesta [40].



Figura 4. Diagrama esquemático de la configuración de los aparatos de electrohilado.

El proceso de electrohilado se rige por un sinnúmero de parámetros, clasificados ampliamente en parámetros de solución, parámetros de proceso y parámetros ambientales. La **Tabla 2** muestra algunos de estos parámetros.

Propiedades de la solución	Condiciones de procesamiento	Condiciones ambientales
Viscosidad	Voltaje aplicado	Humedad
Concentración	Distancia al colector	Temperatura
Conductividad	Caudal	
Peso molecular		
Tensión superficial del disolvente		

 Tabla 2. Parámetros de procesamiento para la técnica de electrohilado.

Cada uno de estos parámetros afecta significativamente a la morfología de las fibras obtenidas como resultado del electrohilado, y mediante la manipulación adecuada de estos parámetros podemos obtener nanofibras de morfología y diámetros deseados [42]. Para este trabajo se utilizó como modelo una solución de mezcla de PVA/PAA, ya que es soluble en agua, electrohilable e intermolecular reticulable a través de un enlace éster entre el grupo hidroxilo de PVA y el grupo carboxilo del PAA [43,44]. No obstante, se debe tener cuidado con los parámetros de procesamiento para estos polímeros, ya que se ha reportado en trabajos anteriores que uno de los parámetros críticos de procesamiento es la humedad, un ambiente con humedades relativas altas \geq 45% puede originar defectos en las fibras como goteos y formación de cuentas, lo cual es un efecto indeseado para la formación de fibras homogéneas y reproducibles [45]. Por lo tanto, se debe tener especial cuidado en la humedad relativa para obtener con éxito fibras de PVA y PAA.

2 Materiales y métodos

2.1 Elaboración de membranas por diferentes métodos

A continuación, se describen los métodos empleados para la elaboración de las membranas PVA/PAA realizadas por diferentes métodos.

2.1.1 Elaboración de membranas por método de evaporación de solvente

La membrana se preparó por método de evaporación de solvente, en primer lugar, se prepararon soluciones de PVA (Sigma-Aldrich Mv=89,000-98,000) y PAA (Sigma-Aldrich Mv = 450,000) al 10% en una relación estequiométrica 1:1, posteriormente la solución que contenía ambos polímeros fue vertida a una caja Petri y secados a una T=80°C por un t=4 h.

Posteriormente las membranas se sometieron a un tratamiento térmico para ser reticuladas a diferentes temperaturas de 115°C, 135°C y 155°C por 1 hora en atmósfera de N₂. La **Figura 5** muestra el esquema de la metodología para la elaboración de estas membranas



Figura 5. Esquema de la elaboración de las membranas PVA/PAA por método de evaporación de solvente.
2.1.2 Elaboración de membranas por método de electrohilado

La película electrohilada se realizó preparando soluciones de PVA (Sigma-Aldrich Mv=89,000-98,000) y PAA (Sigma-Aldrich Mv = 450,000) al 10% en una relación estequiométrica 1:1, posteriormente la solución que contenía ambos polímeros fue vertida a una jeringa, con una tensión aplicada de 15 Kv, un caudal de 3 μ L/min, 15 cm de separación de la punta de la aguja al colector, con una humedad relativa <40% y 1800 rpm (Giga IE).



Figura 6. Esquema de la elaboración de las membranas PVA/PAA por método de electrohilado.

Posteriormente las membranas se sometieron a un tratamiento térmico para ser reticuladas a diferentes temperaturas de 120°C, 140°C y 160°C por 1 hora en atmósfera de aire. La **Figura 6** muestra el esquema de la metodología para la elaboración de estas membranas.

2.3 Caracterización fisicoquímica

2.3.1 Caracterización fisicoquímica para las membranas obtenidas por diferentes métodos

Para estudiar propiedades químicas y morfológicas de las membranas, se hará uso de técnicas como FTIR y Raman para su análisis químico, mientras que para su análisis morfológico se emplea un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Las membranas PVA/PAA fueron evaluadas para determinar su cambio dimensional y retención de KOH. Para la evaluación de retención de KOH y cambio dimensional se cortaron membranas de 1 cm², las cuales se pusieron a secar en un horno de vacío (Binder RE-115-UL) 80 °C por 2 horas. Posteriormente se midió su espesor (micrómetro), área y peso. Para continuar se colocaron en KOH 1 M (86%, Macron[™] Fine Chemical) a temperatura ambiente por 24 horas y nuevamente se le tomaron medidas de espesor, área y peso. La **Figura 7** ilustra dicho procedimiento.



Figura 7. Esquema representativo de la metodología para el KOH uptake.

La capacidad de retención de KOH (expresado como porcentaje) se calculó mediante la ecuación 10 y la **Figura 7** muestra un esquema de la metodología [6,46].

$$KOH_{uptake} = \frac{m_{humeda} - m_{seca}}{m_{seca}}$$
(10)

Donde mhúmeda y mseca es el peso de la membrana húmeda y seca, respectivamente.

El hinchamiento se calculó mediante la ecuación 12.

$$\Delta V(\%) = \frac{V_{humedo} - V_{seco}}{V_{seco}} \tag{11}$$

Donde V_{húmedo} y V_{seco} son respectivamente, el volumen antes y después de ser sumergidos en KOH por 24 h. Mientras que el cambio de área se obtuvo mediante la ecuación 13 [47].

$$\Delta A\% = \frac{A_{humeda} - A_{seca}}{A_{seca}} * 100 \tag{12}$$

Donde A_{húmeda} y A_{seca} son respectivamente, el área geométrica de la membrana antes y después de ser sumergidos en KOH.

El cambio de espesor se logró a través de la ecuación 13:

$$\Delta T\% = \frac{T_{humedo} - T_{seco}}{T_{seco}} * 100$$
(13)

Donde Thúmedo y Tseco son respectivamente, el espesor antes y después de ser sumergidos en KOH.

Para las pruebas de retención de hidróxido de potasio se ayudó de una membrana con un área de 1 cm² previamente hidratada por 24 h en KOH 1M, posteriormente se sumergió la membrana en un volumen de 100 ml de agua desionizada a 45°C, luego se tomaron alícuotas de 10 ml a distintos tiempos: 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Cada alícuota tomada fue titulada potenciometricamente (Hanna HI5222) con ácido clorhídrico (Baker Analyzed, ACS Reagent 36.5-38%), en una concentración de 0.01 M. La concentración de KOH lixiviado se calcula mediante la ecuación 14.

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1}$$
(14)

Donde C_1 es la concentración de KOH lixiviado, C_2 la concentración del HCI utilizado en la titulación, V_1 el volumen de alícuota tomada y V_2 el volumen de NaOH utilizado en la titulación.

Se determino la capacidad de intercambio iónico para las membranas de PVA/PAA, previo a la medición de IEC las membranas se sumergieron en KOH 1M por 24 h posteriormente se titularon con HCl 1 M y el IEC se obtuvo mediante la **ecuación 15**:

$$IEC = \frac{V_{titulante}*M}{m_{seca}}$$
(15)

Donde: V_{titulante} es el volumen del titulante agregado hasta haber llegado al punto de equivalencia; M es la concentración molar del titulante; m_{seca} es el peso de la membrana e IEC es la capacidad de intercambio iónico. La **Figura 8** muestra un esquema de la metodología.



Figura 8. Pruebas de IEC para las membranas PVA/PAA.

Se determinó la conductividad iónica para las membranas de PVA/PAA, previo a la medición las membranas se sumergieron en KOH 6M por 24 h posteriormente se realizó la prueba y el resultado se obtuvo mediante la **ecuación 16** [48]:

$$\sigma = \frac{L}{R * W * T} \tag{16}$$

Dónde: L es la distancia entre electrodos; R es la resistencia; M es la concentración molar del titulante; W es el ancho de la membrana: T es el espesor de la membrana y σ es la conductividad iónica.

Los análisis FT-IR para las diferentes membranas PVA/PAA se obtuvieron utilizando un espectrómetro PerkinElmer FT-IR modelo Spectrum Two con una resolución de 4 cm ⁻¹ de 450 a 4000 cm ⁻¹.

Las membranas se caracterizaron por medio de espectroscopia Raman usando un micro-Raman HORIBA XploRA (Jobin Yvon) acoplado a un detector CCD Syncerity (detector de carga acoplada, por siglas en inglés), se empleó un láser de λ 785nm y fue enfocado con un objetivo de 100x empleando un filtro del 50%, con esta configuración se obtuvo una resolución espectral de 2 cm⁻¹, además los espectros Raman fueron tratados estadísticamente con el software LabSpec6®.

Aunado a esto, algunos electrodos para capacitores y baterías han sido elaborados a base de polímeros como el poliacrilonitrilo (PAN). Esto es debido a que el PAN es un material atractivo como precursor del carbono en diversas formas. Por lo que, varios investigadores han preparado películas de carbono de PAN, ya que estas tienen ventajas de las nanoestructuras unidimensionales ultralargas, las estructuras macroporosas y su propiedad autónoma son muy prometedoras para preparar nanofibras de carbono (CNF) independientes para electrodos flexibles.

Como se mencionó anteriormente, la técnica de electrohilado, ha atraído una atención creciente tanto en la industria, aplicaciones e investigación científica. Esto se debe, a que, con un posterior tratamiento de carbonización, proporciona un paso de bajo costo y ecológico hacia la fabricación eficiente de nanofibras de carbono unidimensionales (CNF) y sus derivados ricos en nanopartículas. Los tapetes CNF tridimensionales (3D) obtenidos poseen muchas propiedades favorables, como alta conductividad eléctrica, gran área de superficie a relación de volumen, alta porosidad y resistencia mecánica deseable, que los hacen prometedores materiales de electrodos independientes jerárquicos 3D para baterías [49–51]. Se han

dedicado muchos esfuerzos a fabricar electrocatalizadores ORR y OER mediante la técnica de electrohilado, con nanopartículas con diferente porosidad y que contienen diferentes especies de metales mediante el ajuste de la solución de electrohilado y las formas de pirólisis. Sin embargo, su actividad catalítica aún está lejos de ser satisfactoria, principalmente debido a los sitios activos accesibles limitados y las vías de transporte masivo ineficientes. Por lo tanto, las nanoestructuras porosas y ricas en canales son extremadamente deseables para mejorar el rendimiento catalítico de las nanofibras de carbón incrustadas en el sitio activo electrohilado [49,50].

La película electrohilada se realizó preparando una solución de PAN al 10% con PANI al 0.5%, una vez que la solución es homogénea se añadieron 0.8 mmol de acetato de cobalto hexahidratado (Sigma-Aldrich, ≥98.0%) y acetato de níquel hexahidratado (Sigma-Aldrich, ≥98.0%) manteniéndola bajo agitación por 2 h en un baño de agua a T=50°C, posteriormente la solución fue vertida a una jeringa, con una tensión aplicada de 18 kV, un caudal de 9µL/min, 10 cm de separación de la punta de la aguja al colector y 3500 rpm por un t=16 h. La **Figura 9** ilustra este procedimiento.



Figura 9. Esquema de la elaboración del electrocatalizador PAN/NiCo.

Para estudiar propiedades químicas y estructurales de los materiales, se hará uso de técnicas como difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para determinar el tamaño de cristal y la estructura cristalina, esta técnica fue realizada mediante un equipo Bruker [®] D8 operado a 30 kV and 30 mA en un rango de 15-90°. Para conocer la morfología se hará uso de técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), para esto, se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7401F y finalmente para conocer los estados de oxidación en los que se encuentran las especies metálicas será mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) para tal estudio, se empleó un equipo Thermo Scientific Escalab 250 Xi. Así como el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) para determinar la relación metal soporte de los óxidos de espinela soportados sobre las nanofibras de carbón, esto se llevó a cabo utilizando un equipo TA Instruments modelo Q500 con aire como atmósfera y una rampa de temperatura de 10°C.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos para el electrocatalizador son un derivado del presente trabajo y no son parte del objetivo principal, por lo que se retomaran en el apartado de **Anexos 1**

2.5 Pruebas en batería

Las pruebas en batería fueron realizadas en una batería de acrílico (**Figura 10**), la cual fue construida con dos placas de acrílico. Las dimensiones son de 25 mm de largo, 25 mm de ancho y 14 mm de espesor, la placa catódica tiene una ventana de 10 mm de largo y 2 mm de ancho, dicha celda fue maquinada mediante un dispositivo CNC. El ánodo consiste en una lámina de Zn con un área de 0.2 cm² y el cátodo consiste en un papel de carbón SIGRACET[®] 39B, el cual fue impregnado con tinta catalítica hasta alcanzar una carga de 1 mg de Pt/C, mientras que el electrolito son las membranas PVA/PAA elaboradas por método de evaporación de solvente y electrohiladas.



Figura 10. Esquema del ensamble de la batería Zn-aire.

3 Resultados y discusión

3.1 Membranas PVA/PAA por método de evaporación de solvente

3.1.1 Resultados fisicoquímicos

3.1.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM de la superficie para las membranas de PVA/PAA se muestran en la **Figura 11** las membranas se denominaron PVA/PAA 115, PVA/PAA 135 y PVA/PAA 155 que corresponden a las diferentes temperaturas a las que fueron tratadas, siendo PVA/PAA 155 la membrana tratada a 115°C, PVA/PAA 135 reticulada a 135°C y PVA/PAA 155 entrecruzada a 155°C. Como indican las micrografías SEM, la superficie de las membranas es homogénea y no se muestran indicios de degradación o daño de la membrana debido al tratamiento térmico, como agujeros o la separación de fase aparente. Estos resultados revelan que el ácido poliacrílico tiene una buena compatibilidad con la matriz del polivinil alcohol a través de una fuerte interacción intermolecular. Además, la estructura densa y uniforme puede evitar la fuga de KOH fuera de la membrana [35].



Figura 11. Micrografías SEM de las membranas PVA/PAA por método de evaporación de solvente, siendo a) PVA/PAA 115, b) PVA/PAA 135 y c) PVA/PAA 155.

Esta interacción entra ambos polímeros se verá respaldada por espectroscopia Raman y FTIR en el siguiente apartado.

3.1.1.2 Análisis por FTIR

A continuación, se muestran los espectros FTIR obtenidos para las diferentes membranas (**Figura 12**). Las bandas características a 3332 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de estiramiento O-H del grupo hidroxilo del PVA, los cuales se vieron presentes en la membrana PVA/PAA sin tratar [35]. Sin embargo, estos estiramientos se vieron atenuados según la temperatura a la que fueron tratadas las membranas, para el caso de la membrana PVA/PAA 115, la cual fue tratada a la menor temperatura presenta esta señal sin ninguna modificación, no obstante, para las membranas PVA/PAA 135 y PVA/PAA 155, esta señal disminuye conforme aumentó la temperatura a la que fueron tratadas, siendo esta última en la que dicha señal se aprecia muy débil. Esto podría indicar la interacción de los grupos O–H del PVA que se encuentran presentes en el entrecruzamiento de las membranas de PVA/PAA tratadas térmicamente [52].



Figura 12. Espectros FTIR para las diferentes membranas PVA/PAA por método de evaporación de solvente.

Los picos de adsorción característicos correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del metileno (-CH₂) se observaron alrededor de 2951 y 1436 cm⁻¹ [38]. Mientras que las bandas que se encuentran aproximadamente a 1707 cm⁻¹ pertenecen a grupos carbonilo (C=O), en la imagen se puede apreciar que para la membrana PVA/PAA sin tratar, esta señal se ve muy pronunciada, contrario a las membranas tratadas térmicamente, las membradas reticuladas empiezan a mostrar una disminución de esta señal conforme fue la temperatura de reticulación, siendo la membrana PVA/PAA 115 la que presenta un ligero cambio en la intensidad del pico 1707 cm⁻¹, seguido de la membrana PVA/PAA 135 que presenta una disminución sutilmente mayor de intensidad y finalmente este pico decrece en mayor medida para la membrana PVA/PAA 155. Esta disminución en las bandas (1707 cm⁻¹) correspondientes a las cadenas de PAA luego del tratamiento térmico demuestran la formación de enlaces éster intermoleculares confirmando la reticulación del PVA y PAA [53]. Así mismo se observó una doble banda alrededor de 1094 y 1245 cm⁻¹ asociado al estiramiento C-O [38].

3.1.1.3 Análisis por espectroscopía Raman

La **Figura 13** muestra la caracterización por medio de espectroscopía Raman, la cual expuso que las membranas PVA/PAA 155 y 135, presenta las señales características de los polímeros, donde se mostraron las principales bandas de la siguiente manera: la señal en los 842 cm⁻¹ mostró la vibración de estiramiento C–C, por otro lado, la señal 1107 cm⁻¹ reveló la vibración de estiramiento C-C o balanceo CH₂, mientras que las señales 1294 y 1478 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de flexión C–H y O–H, mientras que la señal 1634 cm⁻¹ muestra la vibración de estiramiento C=O, lo que confirma que se llevó a cabo el proceso de reticulación y finalmente en los 2909 cm⁻¹ se asignó a la vibración de estiramiento C-H [7]. En este caso no se pudieron obtener todos los espectros debido a la

fluorescencia, esto no permitió obtener los espectros para la membrana PVA/PAA 115 y la membrana PVA/PAA sin reticular.



Figura 13. Espectros Raman para las membranas PVA/PAA obtenidas por método de evaporación de solvente.

3.1.1.4 Estabilidad química

Las pruebas de degradación de las membranas PVA/PAA en 6 M KOH después de 5 meses de almacenamiento manifestaban un ligero cambio de coloración, ya que pasaban de ser transparentes a mostrar una leve coloración marrón y se tornaban quebradizas, esto fue investigado más a fondo por medio de FTIR. Cabe mencionar, que existe poca literatura donde se estudia a fondo los cambios debido a la degradación química, enfocándose solo a los aspectos visuales [46]. En este sentido, la **Figura 14** muestra los espectros obtenidos para las membranas PVA/PAA por casting, donde se pueden apreciar la señal 2954 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C-H se superpone con las grandes regiones del estiramiento OH (3326 cm⁻¹). El espectro muestra el estiramiento del carbonilo (C=O) a 1703 cm⁻¹, así como el estiramiento C-H a 1415 cm⁻¹ los cambios en esta señal se han asociado a los cambios de coloración que es debido a la deformación del esqueleto [46] y

esta señal incremento un 70% aproximadamente respecto a la membrana inicial tomando como referencia la membrana PVA/PAA 155. Finalmente se logra apreciar el pico 1073 que corresponde al estiramiento C-O. Los picos débiles se deben al movimiento de los grupos funcionales en el material, mientras que el pico agudo a 1085 cm⁻¹ representa el estiramiento del enlace C-O. Las bandas de absorción por debajo de 1000 cm⁻¹ puede explicarse como el movimiento del esqueleto de carbono; por ejemplo, el pico a 840 cm⁻¹ se debe a la vibración fuera del plano del enlace C-H. En general los espectros solo tuvieron un leve cambio en cuanto a la señal 1245 cm⁻¹ atribuido al estiramiento C-O. No obstante, la estabilidad química de las membranas no se ve afectada por el tiempo de almacenamiento.



Figura 14. Espectros FTIR para las membranas PVA/PAA después de 5 meses de almacenamiento en KOH 6M.

3.1.1.5 Cambio dimensional y KOH uptake

La membrana debe poseer una capacidad de retención de agua óptima para facilitar la movilidad de los iones OH- y de esta forma evitar que se seque debido a la evaporación ya que el electrodo de aire está expuesto a la atmósfera [54]. Las baterías de Zn-aire suelen ser sistemas semicerrados, en los que un lado de la membrana está en contacto con un electrodo de difusión de gas. El electrodo de aire tiene que mantener su hidratación incluso durante el proceso de descarga y el consumo de agua asociado a la reducción de O₂ [54]. Por esta razón, la capacidad de retención de electrolitos líquidos se convierte en una propiedad importante de los GPE de alto rendimiento, considerando que la retención superior de electrolitos de los GPE contribuye a mantener su alta conductividad de iones de hidróxido a lo largo del tiempo.

La **Figura 15** compara el comportamiento de absorción de electrolito líquido, en donde se puede observar que la membrana PVA/PAA 115 presenta una mayor absorción de KOH siendo este de un 558% aproximadamente, no obstante, para las pruebas de lixiviación (**Figura A7 a**) es la que mayor pérdida de este sufre, seguida de la membrana PVA/PAA 135 con un KOH uptake alrededor de 402% y finalmente la membrana PVA/PAA 155 presenta un valor de 151% aunque, pese a tener una absorción inferior a la membrana PVA/PAA 115, es la que menos perdida de KOH sufre.



Figura 15. Resultados de KOH *uptake* y cambio dimensional para las membranas PVA/PAA por método de evaporación de solvente.

Un grado de hinchamiento anisotrópico se define como la relación entre el hinchamiento en el plano transversal y el hinchamiento en el plano de la membrana [55]. Se espera que una membrana con un grado de hinchamiento anisotrópico bajo, en combinación con una alta retención de agua y una conductividad de OH- mejore la capacidad específica y la estabilidad cíclica de la batería [56–58]. En la **Figura 15** también se muestran los resultados para el cambio de volumen (ΔV) de la membrana PVA/PAA 115, membrana PVA/PAA 135, y la membrana PVA/PAA 155. En donde se puede apreciar que para las membranas PVA/PAA 115 y 135 son las que presentan un mayor aumento en su volumen de 375% y 364%, respectivamente, esto puede atribuirse al proceso de reticulación. Aunque la retención de KOH favorece en cierta forma la conductividad una absorción excesiva promueve una pérdida de las propiedades mecánicas y una escasa estabilidad dimensional [46]. En consecuencia, es necesario encontrar un método adecuado para mantener el equilibrio entre la absorción de agua y la relación de hinchamiento.

El cambio de área (ΔA) se puede observar en la **Figura 15**, donde se puede apreciar que las membranas PVA/PAA muestran una tendencia, esto posiblemente se puede atribuirse al efecto de las diferentes temperaturas a las que fueron reticuladas las membranas. Para este caso la membrana que posee un menor aumento en su área es la membrana PVA/PAA 155, la cual fue reticulada a una mayor temperatura.

Para el cambio en el espesor (Δ T) se puede apreciar que las membranas presentaron un cambio de espesor de hasta un 32%. Esto no es muy favorable para las membranas ya que al tener un KOH *uptake* elevado da lugar a un hinchamiento severo y una expansión de los poros y canales de la membrana, dando lugar a una reducción de la estabilidad estructural de la membrana [46].

Aunque la retención de KOH favorece la conductividad iónica, una absorción excesiva de este puede conducir a una escasa estabilidad dimensional. Por lo que la membrana PVA/PAA 155 consigue mantener el equilibrio entre la absorción de agua y los cambios dimensionales. Esto se puede atribuir al tratamiento térmico, ya que las bandas 1707 cm⁻¹ para el caso del espectro FTIR y la banda 1668 cm⁻¹ para el caso del espectro Raman corroboran el entrecruzamiento del PVA con el PAA a

través del grupo C=O [7,53], este efecto provocado a la reticulación de la membrana se ve reflejado en que la membrana tiende a absorber menos agua o algún solvente, en este caso la solución alcalina de KOH.

3.1.1.6 Capacidad de intercambio iónico y conductividad

La capacidad de intercambio iónico (IEC) indica la cantidad de iones intercambiables de los grupos presentes en la matriz polimérica la cual es responsable de la transferencia de iones y por lo tanto es una aproximación de la conductividad.

La **Figura 16** muestra que la capacidad de intercambio iónico aumenta de 0.8 mmol/g para la membrana PVA/PAA 155 mientras que para la membrana PVA/PAA 115 presentan un IEC de 0.63 mmol/g.



Figura 16. Resultados obtenidos de IEC y conductividad para las membranas PVA/PAA.

Muchas propiedades importantes de las membranas, como la retención de KOH y la conductividad, dependen de la capacidad de intercambio iónico. El IEC proporciona una indicación de los grupos intercambiables de iones presentes en una matriz de membrana. Por esta razón, se desea un alto valor de IEC para membranas conductoras. Sin embargo, con el aumento de la temperatura para el tratamiento térmico, el polímero se vuelve más hidrófilo; mientras que la estabilidad dimensional y las propiedades mecánicas disminuirán [59].

La conductividad iónica juega un papel crucial para un electrolito de alto rendimiento ya que influye significativamente en el rendimiento de la batería, como el voltaje de funcionamiento, la vida útil y la potencia de salida. En la **Figura 16** se muestra también la conductividad obtenida para cada una de las membranas, siendo PVA/PAA 115 la que presenta la menor conductividad alcanzando solo 27 mS/cm, mientras que la membrana PVA/PAA 135 presenta una conductividad ligeramente mayor de 45 mS/cm y finalmente la membrana PVA/PAA 155 exhibe una conductividad de 61 mS/cm. El incremento de la conductividad en las membranas puede atribuirse al tratamiento térmico al que fueron sometidas, ya que como se menciona en el apartado anterior 3.1.1.2 Análisis por FTIR, en donde se puede apreciar la interacción entre los polímeros debido al efecto de la temperatura debido una posible interacción a través del grupo éster (RCOOR) [53].

3.1.2 Resultados en batería Zn-Aire

Las curvas típicas de impedancia para las membranas PVA/PAA tratadas a diferentes temperaturas se muestran en la **Figura 17 a**). Los valores experimentales de la resistencia para las membranas PVA/PAA se encontraban en el rango de 2-3 Ω , siendo la membrana PVA/PAA 155 la que obtuvo una resistencia de 2.4 Ω , seguido de la membrana PVA/PAA 115 con una resistencia de 2.5 Ω y por último la membrana PVA/PAA 135 que presento una resistencia de 2.6 Ω .



Figura 17. Pruebas de EIS (a) y curvas de polarización (b) para las membranas PVA/PAA.

Por otro lado, las curvas de polarización se pueden apreciar en la **Figura 17 b**), donde podemos observar que el voltaje de circuito abierto se presenta en un rango de 1.33-1.52V. Una densidad de potencia máxima de 78 mW cm⁻² con un voltaje de celda de 0.78 V y una densidad de corriente de 102 mA cm⁻², estos valores fueron alcanzados con la membrana PVA/PAA 155, seguido de la membrana PVA/PAA 135 que permitió obtener densidades de potencia máxima de 83 mW cm⁻² con un voltaje de 0.89 V y una densidad de corriente de 91 mA cm⁻², finalmente la membrana PVA/PAA 115 presentó una densidad de potencia máxima de 47 mW cm⁻² con un voltaje de 0.96 V y una densidad de corriente de 50 mA cm⁻².

La estabilidad se estudió únicamente para la membrana PVA/PAA 155 mediante curvas de descarga de 0.2, 0.4, 0.6 0.8 y 1 mAcm⁻²,, esto debido a que fue la membrana que presentaba una buena estabilidad dimensional, una buena conductividad y alcanzaba mejores densidades de corriente. La **Figura 18 a)** muestra que la membrana presenta menores valores debido a que exhibe potenciales de descarga altos incluso en densidades de corriente bajas como lo es para 0.2 mA, mientras que para 0.4 mA decae completamente a los pocos segundos.



Figura 18. A) Descarga a diferentes corrientes y b) prueba de capacidad específica para la membrana PVA/PAA 155.

Para evaluar la estabilidad de la membrana por tiempos prolongados, se hace uso de una descarga a una corriente específica por un tiempo indefinido, es así como las pruebas consistieron en demandar 0.1 mAcm⁻² a la batería por un tiempo indefinido. Los resultados de esta prueba se muestran en la **Figura 18 b**), donde se puede observar que la membrana PVA/PAA 155 suministró la corriente por 2 horas y 32 minutos. Dada esta prueba podemos obtener la capacidad específica lograda, esto se obtiene mediante la **ecuación 17**. Donde tenemos que los resultados del cálculo de la capacidad específica para la membrana PVA/PAA 155 usando Pt/C como catalizador es de 63 mAh g⁻¹.

Capacidad específica =
$$\frac{\text{Corriente de descarga \times horas de servicio}}{\text{Masa de zinc consumido}}$$
.....(17)

3.1.3 Conclusiones parciales

La membrana reticulada a 155°C presenta un IEC de 0.8 molmg⁻¹ con una conductividad de 61 mS cm⁻¹, lo que es aceptable para poder operar la membrana en una batería Zn-aire. No obstante, su cambio dimensional es mínimo. Esta mejora en la membrana PVA/PAA 180 se podría correlacionar con la interacción entre los polímeros debido al efecto de la temperatura, esto fue estudiado por espectroscopía

infrarroja, en donde los espectros FTIR muestra la posible interacción a través del grupo éster (RCOOR) [39], mientras que los espectros Raman confirmaron la interacción entre ambos polímeros la cual se ve reflejada en la señal de 1634 cm⁻¹ relacionado con la presencia del grupo C=O [7]. Esta mejora debida a la incorporación del PAA en el PVA se observa en las pruebas realizadas en batería, donde la membrana PVA/PAA permitió obtener densidades de corriente de hasta 102 mA cm⁻², no obstante, su estabilidad es deficiente ya que no resiste trabajar por tiempos prolongados debido a que la membrana sufre deshidratación.

3.2 Membranas PVA/PAA por método de electrohilado

A continuación, se discuten los resultados fisicoquímicos para las membranas PVA/PAA electrohiladas

Muestra	Caudal (µL/min)	Micrografías		
1	1			
2	3			
3	5			

Tabla 3. Parámetros evaluados para la elaboración de la membrana PVA/PAA electrohilada.

La **Tabla 3**, muestra los caudales evaluados antes de elegir los parámetros ideales para la membrana PVA/PAA electrohilada, donde los parámetros fijos fueron la tensión aplicada (15 Kv), distancia (15 cm) y rpm (1800), por lo que se evaluaron diferentes caudales (1, 3 y 5 μ L/min). En la Tabla x se pueden apreciar que en todos los caudales se produce la formación de fibras, en menor medida para al caudal de 1 μ L/min, seguido de 3 μ L/min donde se observa un mayor número de fibras y finalmente el caudal de 5 μ L/min en donde se puede apreciar que, pese a tener un mayor número de fibras depositado, se notan defectos como lo son los goteos y fibras enredadas.

Debido a que el caudal de 3 µL/min se observaba un depósito de fibras sin defectos como lo son goteos o cuentas, se optó por mantener este caudal para la elaboración de las membranas PVA/PAA electrohiladas.

3.2.1 Resultados fisicoquímicos

3.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La **Figura 19 a-c)** muestra las micrografías SEM para las membranas PVA/PAA electrohiladas, dichas membranas fueron nombradas de acuerdo a su temperatura de reticulación donde la membrana tratada a 120°C fue llamada PVA/PAA 120, la membrana PVA/PAA 140 fue tratada a 140°C y para la membrana PVA/PAA 160 que fue tratada a 160°C. Las micrografías corroboran la formación de fibras definidas y reproducibles, mientras que los histogramas (**Figura 19 d-e**) revelaron que los diámetros promedios de las fibras fueron de 463 \pm 0.097 nm para PVA/PAA 120, para la membrana PVA/PAA 140 el diámetro promedio fue de 400 \pm 0.073 nm y finalmente para la membrana PVA/PAA 160 presento un diámetro promedio de 442 \pm 0.075 nm, mostrando que las fibras poseen diámetros de fibras similares.



Figura 19. A)-c) Micrografías SEM para las membranas PVA/PAA 120, 140 y 160, respectivamente y d)-e) los histogramas de las membranas PVA/PAA 120, 140 y 160, correspondientemente.

Como se puede observar las 3 membranas presentaron diámetros de fibras similares, además de que las fibras no sufrieron ningún daño aparente o degradación después del tratamiento térmico, lo cual puede deberse a la estabilidad mecánica que ofrecen las fibras y a la interacción del PVA con el PAA debido al entrecruzamiento provocado por el tratamiento térmico, esto último se corrobora a continuación con los espectros FTIR y Raman en los siguientes apartados.

3.2.1.2 Análisis por FTIR

A continuación, la **Figura 20** muestra los espectros FTIR para las membranas PVA/PAA electrohiladas, donde podemos observar los picos de absorción a 3328 cm⁻¹ que se asignan a la vibración de estiramiento O-H [38]. Además, se aprecia que esta zona (3328 cm⁻¹) y las intensidades no cambian considerablemente, esto podría sugerir que la aplicación de un voltaje a la solución precursora propicia una primera reticulación, por lo que, el efecto de la temperatura solo propicio cambios en el grupo carbonilo (1568 cm⁻¹); mientras que este cambio si fue notorio en las

membranas por evaporación de solvente, ya que la disminución de los OH podría ser un indicador de la esterificación [39]. Así mismo, los picos de absorción de 2942 y 1422 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas del -CH₂ [37]. Mientras que los picos en torno a 1084 y 1240 cm⁻¹ son aportados por la vibración asimétrica del grupo C-O [35].



Figura 20. Espectros FTIR para las membranas PVA/PAA electrohiladas.

El pico de absorción que aparece a unos 1568 cm⁻¹ se origina en el grupo C=O que cambia a un número de onda más bajo debido a la existencia de un enlace de hidrógeno. El pico de 1709 cm⁻¹ se debilita porque el agua cristalina absorbida se destruye al entrecruzar la cadena PVA con el PAA [35,52].

3.2.1.3 Análisis por espectroscopía Raman

La **Figura 21** muestra la caracterización por espectroscopía Raman, la cual reveló que las membranas PVA/PAA presentan las señales características de los polímeros, donde se mostraron las principales bandas de la siguiente manera: la

señal en los 842 cm⁻¹ mostró la vibración de estiramiento C–C, la señal 1107 cm⁻¹ reveló la vibración de estiramiento C-C o balanceo CH₂, las señales 1294 y 1478 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de flexión C–H y O–H, respectivamente. Mientras que la señal 1634 cm⁻¹ muestra la vibración de estiramiento C=O, esto se asocia al proceso de reticulación de los polímeros (PVA y PAA), y finalmente en los 2909 cm⁻¹ se asignó a la vibración de estiramiento C-H [7].



Figura 21. Espectros Raman para las membranas PVA/PAA electrohiladas.

3.2.1.4 Estabilidad química

Las pruebas de degradación para las membranas PVA/PAA electrohiladas se realizaron en 6 M KOH por un tiempo de almacenamiento de 1 año, siendo mayor a las obtenidas por evaporación de solvente, donde se pudo observar que las membranas no presentaron cambios relevantes en aspectos visuales. Sin embargo, hay poca literatura donde se estudia a fondo los cambios debido a la degradación química, enfocándose solo a los aspectos visuales [3]. Por lo que, para un estudio más detallado se empleó la espectroscopía FTIR para analizar el cambio químico que pudieron sufrir las membranas. La **Figura 22** muestra los espectros obtenidos

para las membranas PVA/PAA electrohiladas, donde se pueden apreciar la señal 2945 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C-H se superpone con las grandes regiones del estiramiento OH (3322 cm⁻¹). El espectro muestra el estiramiento del carbonilo (C=O) a 1701 cm⁻¹, así como el estiramiento C-H a 1431 cm⁻¹, los cambios en la intensidad de esta señal fueron mínimos (10% aproximadamente) por lo que no hubo cambios de coloración marcados en comparación con las membranas por evaporación de solvente, respecto a la membrana inicial tomando como referencia la membrana PVA/PAA 160. Por otro lado, el pico 1572 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del ion carboxilato (COO⁻) y finalmente se logra apreciar el pico 1078 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento C-O. En general, en los espectros de las membranas no se observan cambios de desplazamientos, solo en intensidades en las regiones del esqueleto C-C y de los grupos C=O, C-H y O-H, demostrando que las membranas mantienen su estabilidad química a largo plazo.



Figura 22. Espectros FTIR para las membranas PVA/PAA electrohiladas después de 1 año de almacenamiento en KOH 6M.

3.2.1.5 Cambio dimensional y KOH uptake

La **Figura 23** muestra la gráfica para la retención de KOH, en donde se puede observar que la membrana PVA/PAA 120 presenta una mayor absorción de KOH, no obstante, para las pruebas de lixiviación (**Figura A7 b**) es la que mayor pérdida de este sufre en comparación con la membrana PVA/PAA 160 que, pese a tener una absorción inferior a la membrana PVA/PAA 120, es la que menos perdida de KOH sufre y aunque la retención de KOH favorece la conductividad iónica, una absorción excesiva de este puede conducir a una escasa estabilidad dimensional. Por lo que la membrana PVA/PAA 160 consigue mantener el equilibrio entre la absorción de agua y los cambios dimensionales. Esto se puede atribuir al tratamiento térmico, ya que al reticular la membrana esta tiende a absorber menos agua o algún solvente, en este caso el KOH.



Figura 23. Resultados obtenidos de KOH *uptake* y cambio dimensional para las membranas PVA/PAA electrohiladas.

La **Figura 23** también muestra los resultados obtenidos para el cambio de volumen (Δ V), área (Δ A) y espesor (Δ T), donde se puede apreciar que aumentan considerablemente para el caso de la membrana PVA/PAA 120, sufriendo cambios al rededor del 100% para el área y volumen, y de arriba del 30% para el espesor, esto no es muy favorable para la membrana ya que al tener un KOH *uptake* elevado se ha reportado que se da lugar a un hinchamiento severo y una expansión de los poros y canales de la membrana, dando lugar a una reducción de la estabilidad estructural de la membrana [37]. Mientras que las membranas que menos deformaciones sufren son las membranas PVA/PAA 140 y 160, las cuales poseen cambios mínimos de alrededor del 25% para área y volumen, y del 10% para el espesor. Estos cambios pueden atribuirse al tratamiento térmico a diferentes temperaturas que se les realizó a las membranas PVA/PAA 120, 140 y PVA/PAA 160, ya que esto dio lugar a una mejor interacción entre ambos polímeros, dichos cambios se ven reflejados en los espectros Raman y FTIR mostrados anteriormente. También puede atribuirse a que estas membranas al ser elaboradas por método de electrohilado, se deposita menor cantidad de polímero y se presenta un mayor volumen libre para la presencia de la solución alcalina de KOH.

3.2.1.6 Capacidad de intercambio iónico y conductividad

La **Figura 24** muestra los resultados obtenidos para el IEC, donde la membrana PVA/PAA 160, alcanzó un promedio de 2.41 mmol/g, mientras que para la membrana reticulada a 140°C fue de 1.6 mmol/g y finalmente la membrana PVA/PAA 120 obtuvo un IEC de 0.81 mmolg⁻¹. Asociado a esto, la membrana PVA/PAA 160 mostró la mejor conductividad que fue de 105 mS/cm (Figura 10b), mientras que la membrana PVA/PAA 140 fue de 72 mS/cm y de 30 mS/cm para la membrana PVA/PAA 120. Esta mejora en la conductividad y en el IEC podría atribuirse a la interacción que existe entre los polímeros por el efecto del tratamiento térmico y las fibras por las que está conformada la membrana, debido a que estas forman una red interconectada de fibras embebidas de electrolito lo que mejora la hidratación y área de contacto. Cabe recalcar que la conductividad que presenta la membrana PVA/PAA 160 resulta ser muy buena en comparación con otros trabajos por lo que podría ser una opción prometedora para su aplicación en baterías Zincaire [60].



Figura 24. Grafica de IEC y conductividad para las membranas PVA/PAA electrohiladas.

Como se ha mencionado, la conductividad se ve relacionada con la absorción de electrolitos, debido a que las moléculas de agua que entran en la matriz polimérica proporcionan la disminución de la fase cristalina en beneficio de las regiones amorfas, mejorando los valores de conductividad de las membranas basadas en PVA y PAA [37]. No obstante, debe haber un equilibrio, ya que la disminución de la fase cristalina y el incremento de la fase amorfa desmesurada puede dar lugar a una disminución de las propiedades mecánicas de la membrana.

3.2.2 Resultados en batería Zn-Aire

Las curvas típicas de impedancia para las membranas PVA/PAA tratadas a diferentes temperaturas se muestran en la **Figura 25 a)**. Los valores experimentales de la resistencia para las membranas PVA/PAA se encontraban en el rango de 4-7 Ω , siendo la membrana PVA/PAA 160 la que obtuvo una resistencia de 4.5 Ω , seguido de la membrana PVA/PAA 140 con una resistencia de 5.4 Ω y por último la membrana PVA/PAA 120 que presentó una resistencia de 6.1 Ω .



Figura 25. Pruebas de EIS (a) y curvas de polarización (b) para las membranas PVA/PAA electrohiladas.

Por otro lado, las curvas de polarización se pueden apreciar en la **Figura 25 b**), donde podemos observar que el voltaje de circuito abierto se presenta en un rango de 1.4-1.43V. Con una densidad de potencia máxima de 115 mW cm⁻² con un voltaje de celda de 1 V y una densidad de corriente de 118 mA cm⁻², estos valores fueron alcanzados con la membrana PVA/PAA 160, seguido de la membrana PVA/PAA 140 que permitió obtener densidades de potencia máxima de 64 mW cm⁻² con un voltaje de 0.7 V y una densidad de corriente de 92 mA cm⁻², finalmente la membrana PVA/PAA 120 presento una densidad de potencia máxima de 41 mW cm⁻² con un voltaje de 0.7 V y una densidad de corriente de 60 mA cm⁻².

El rendimiento electroquímico se estudió únicamente para la membrana PVA/PAA 160 debido a que esta membrana presentaba una buena estabilidad dimensional, una buena conductividad y alcanzaba mejores densidades de corriente en comparación con las otras membranas electrohiladas, esto se realizó mediante curvas de descarga de 0.2, 0.4, 06, 0.8 y 1 mAcm⁻², en la **Figura 26 a)** muestra que la membrana exhibe un buen rendimiento debido a que logra suplir la corriente que se demanda sin ningún inconveniente.



Figura 26. a) Descarga a diferentes corrientes y b) prueba de capacidad específica para la membrana PVA/PAA 160.

Para evaluar la estabilidad de la membrana, se hace uso de una descarga a una corriente específica por un tiempo indefinido, es así como las pruebas consistieron en demandar 0.1 mAcm⁻² a la batería por un tiempo indefinido. Los resultados de esta prueba se muestran en la **Figura 26 b**), donde se puede observar que la membrana PVA/PAA 160 suministró la corriente por 5 horas y 20 minutos. Dada esta prueba podemos obtener la capacidad específica lograda, donde tenemos que los resultados del cálculo de la capacidad específica para la membrana PVA/PAA 160 suministró es de 107 mAh g⁻¹.

3.2.3 Conclusiones parciales

Las membranas elaboradas por medio de electrohilado se caracterizaron a través de SEM donde se corroboro la formación de fibras, mientras que por medio de espectroscopía Raman y FTIR en donde los análisis revelaron que existe interacción entre los 2 polímeros, esto se asoció con los cambios en las vibraciones del esqueleto C-C para PVA/PAA, también se atribuye con los cambios en las bandas de los grupos C-H y O-H (1478, 1294 cm⁻¹) y la incorporación del PAA en el PVA se ve reflejado en la señal de 1634 relacionado al grupo C=O, mientras que para el espectro FTIR la señal 1707 cm⁻¹ correspondiente al grupo C=O corrobora el proceso de reticulación debido al tratamiento térmico. Esta incorporación propicia a que la membrana PVA/PAA 160 presente resultados considerablemente buenos de cambio dimensional, de IEC (2.43 mmol g⁻¹) y conductividad (100 mS cm⁻¹), esto se vio reflejado en las pruebas realizadas en batería, donde la membrana PVA/PAA 160 permitió obtener densidades de corriente de hasta 118 mA cm⁻², mostrando una mayor estabilidad a través de las pruebas de crono potenciometría (5 horas y 20 min).

3.3 Relación de resultados entre las membranas por método de electrohilado y evaporación de solvente.

De las membranas elaboradas por método de evaporación de solvente y electrohilado, la membrana PVA/PAA 115 fue la mejor de las elaboradas por método de evaporación de solvente y la membrana PVA/PAA 160 fue la mejor dentro de las membranas electrohiladas. Por lo que, a continuación, se muestra de forma comparativa la **Tabla 4**, donde se puede observar que solo ocurre un cambio significativo para la señal correspondiente al grupo C=O, mientras que la membrana PVA/PAA 155 presenta esta señal en 1707 cm⁻¹, para la membrana PVA/PAA 160 esta señal parece desplazarse y aparecer en 1568 cm⁻¹, este desplazamiento podría atribuirse a la existencia de un enlace de hidrógeno [52].

	Membranas			
Señal	PVA/PAA 115 (Longitud	PVA/PAA 160 (Longitud		
	de onda cm ⁻¹)	de onda cm ⁻¹)		
C-0	1094 y 1245	1084 y 1240		
-CH2	1436 y 2951	1422 y 2942		
0-Н	3332	3328		
C=0	1707	1568		

Tabla 4. Cuadro comparativo de señales FTIR de las membranas PVA/PAA 115 y PVA/PAA 160

A continuación, la **Figura 27** muestra de forma comparativa los resultados para el KOH *uptake*, cambio dimensional y conductividad para las membranas PVA/PAA 115 y 160, se puede observar en dicho grafico que la membrana PVA/PAA 160 presenta un mejor KOH *uptake* sin presentar un cambio dimensional severo, así como una mayor conductividad, contrario a la membrana PVA/PAA 115 que presenta cambios dimensionales mayores pese a presentar un menor KOH *uptake*, lo cual da lugar a una menor conductividad, además de que el aumento en sus dimensiones puede comprometer su estabilidad mecánica.



Figura 27. Gráfico comparativo entre los resultados conductividad y cambio dimensional de las membranas PVA/PAA por casting y electrohiladas.

Como se ha indicado anteriormente las membranas elaboradas por método de evaporación de solvente y electrohiladas obtuvieron buenos resultados, siendo mejores las membranas electrohiladas debido a que presentaban un menor cambio dimensional y presentaban una mejor conductividad, por lo que, a continuación, la **Tabla 5** muestra una recopilación de datos sobre cambio dimensional y conductividad para membranas aplicadas a baterías Zinc-aire.

Conductividad mS/cm	KOH uptake (%)	Volumen (%)	Material	Ref.
11.2	61.1	70.1	PVA/PAA	[52]
75	73		PVA/DGB/SSA	[61]
204	300		PAA	[3]
21.2	95.6	14.6	Nanofibras de celulosa funcionalizada con amoníaco cuaternario	[47]
13.7	118	83	PVA	[32]

 Tabla 5. Cuadro comparativo de membranas aplicadas en baterías Zn-aire.

105	210	34	PVA/PAA electrohiladas	Este trabajo
61	151	142	PVA/PAA casting	Este trabajo

En la **Tabla 5** se muestra que la membrana PVA/PAA 160 elaborada en este trabajo presenta un cambio dimensional mínimo presentando un buen KOH *uptake*, además de presentar una buena conductividad iónica que se encuentra en los rangos de lo reportado en la literatura [62].

Por otro lado, las membranas fueron evaluadas en modo batería, donde por medio de EIS se obtuvieron resistencias bajas en un rango de 2-7 Ω . La **Figura 28** muestra una comparación de los resultados obtenidos para las curvas de polarización para las membranas PVA/PAA, donde se puede observar que la membrana PVA/PAA 118 facilito alcanzar una densidad de corriente de 103 mA cm⁻² con una densidad de potencia máxima de 79 mW cm⁻², por otro lado, la membrana PVA/PAA 160 permitió obtener densidades de hasta 115 mA cm⁻² con una densidad de potencia de 115 mW cm⁻².



Figura 28. Gráfico comparativo entre los resultados de curvas de polarización y de potencia de las membranas PVA/PAA por casting y electrohiladas.

Se puede observar con claridad que la membrana PVA/PAA 160 resulto en una mejor densidad de corriente que la membrana PVA/PAA 115, esto podría atribuirse
no solo al tratamiento térmico al que fue sometida la membrana, sino también a su morfología, ya que las fibras poseen diámetros pequeños, así como un tamaño de poro reducido, por lo que las fibras interconectadas y embebidas en KOH, facilitan un área de contacto mejorada de mismo modo que proporcionan integridad y resistencia mecánica, esta mejora también se ve reflejada en el tiempo de operación, ya que este se duplica para la membrana PVA/PAA 160.

A continuación, la **Tabla 6** muestra distintos tipos de membranas que han sido reportadas en distintos trabajos como electrolitos poliméricos para baterías Zincaire, en dicha tabla podemos apreciar que las membranas obtenidas en este trabajo presentan buenas densidades de potencia y corriente, siendo superiores a varias membranas presentadas en trabajos anteriores demostrando un buen desempeño en modo batería.

Densidad	Densidad			
de	de	Material	Ref	
mA cm ⁻²	mW cm ⁻²			
45	38	Membranas		
		microporosas	[59]	
		(polipropileno PP		
		#2320) Celgard		
		sulfonadas		
110	90	PVA-KOH	[37]	
123	63	PVA-5%peso SiO ₂	[6]	
212	72	PVA/Poli (etilenglicol)		
		diglicidil éter	[46]	
		(PEGDGE)		
150		PVA/Poliepiclorhidrina	[63]	
		(PECH) (1:0.2)	[00]	
60	44	Nanocelulosa	[56]	
		reticulada/GO		
48	50	AEM compuesto de	[64]	
		cloruro de		

		hidroxipropiltrimonio		
		PVA/Guar (PGG-GP)		
100	49	Quitosano reticulado	[57]	
		y poli (cloruro de		
		dialildimetilamonio)		
		(PDDA)		
117	70	Poli(2,6-dimetil-1,4-	[65]	
		fenileno) (PPO)		
87	45	PVA/PEO/GO	[66]	
103	79	PVA/PAA (casting)	Este trabajo	
118	115	PVA/PAA	Este trabajo	
		(electrohilada)		

Como se puede apreciar en la **Tabla 6**, las membranas realizadas en este trabajo presentan un buen comportamiento en modo batería ya que permiten alcanzar densidades de corriente por arriba d ellos 100 mA cm⁻² y densidades de potencia arriba de 75 mWcm⁻², siendo superiores a varias de las membranas presentadas en la tabla comparativa, por lo que las membranas PVA/PAA realizadas son una opción prometedora para su aplicación en baterías Zinc-aire.

Conclusiones

Las membranas electrohiladas presentaron un cambio dimensional un 50% menor que las membranas realizadas por método de casting, así como en las pruebas de estabilidad química donde las membranas electrohiladas no presentaron cambios visuales y químicos que fueron reflejados en el espectro FTIR. Además, dichas membranas también resultaron ser superiores a las de casting en pruebas de IEC (2.43 mmol g⁻¹) y conductividad (100 mS cm⁻¹), debido a un posible incremento del área por la presencia de las nanofibras mostradas a través de SEM (463 ± 0.097 nm), en comparación con casting que es una membrana lisa, lo cual afectó en las pruebas realizadas en modo batería, donde la membrana electrohilada PVA/PAA 160 permitió obtener densidades de corriente de hasta 118 mA cm⁻², mostrando una mayor estabilidad a través de las pruebas de crono potenciometría (266 min), siendo el doble de tiempo en comparación con la membrana de casting; esto puede atribuirse a que las membranas electrohiladas presentaron una mejor estabilidad química con respecto al tiempo, los cuales se relacionan con las pruebas de degradación química, siendo la membrana electrohilada la mejor. La mejora en la membrana electrohilada se podría atribuir a la interacción entre los 2 polímeros, asociado con los cambios encontrados en las vibraciones del esqueleto C-C para PVA/PAA, así como los cambios en las bandas de los grupos C-H y O-H (1478, 1294 cm⁻¹). Además, la incorporación del PAA en el PVA se ve reflejado en la señal de 1634 cm⁻¹ relacionado con la presencia del grupo C=O. Por lo que la adición del PAA en la cadena polimérica del PVA resulto en una mejora en las propiedades de los polímeros. En resumen, la membrana polimérica PVA/PAA por método de electrohilado es un electrolito polimérico gelificado prometedor para las baterías Zinc-aire.

Perspectivas

De acuerdo con los resultados y conclusiones abordados en este trabajo, es conveniente mejorar y profundizar algunas áreas de la investigación realizada, tales como:

- En cuanto a la membrana como electrolito polimérico gelificado para baterías Zinc-aire, es necesario profundizar en las interacciones moleculares que se llevan a cabo entre el PVA y el PAA, esto podría realizarse por medio de un estudio como lo es la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Así mismo, realizar pruebas mecánicas para ampliar su rango de aplicación de baterías rígidas a baterías flexibles, de igual forma, la membrana podría mejorarse al agregar algún aditivo para de esta forma optimizar su retención de KOH y prolongar su vida útil.
- En cuanto al ensamble en modo batería, es necesario poder estandarizar el torque de sellado de la batería para poder obtener resultados más precisos y reproducibles.

Anexos

Anexos 1

Resultados fisicoquímicos

A continuación, se describen brevemente los resultados conseguidos para la espinela NiCo₂O₄ sintetizada *in situ* sobre nanofibras de carbón a partir de PAN haciendo una extensión de la técnica de electrohilado no solo para la obtención de la membrana sino también de electrocatalizadores.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

NiCo/PAN sin tratar

Como ya se ha mencionado, la técnica de electrohilado es ampliamente ajustable y variar los parámetros críticos puede resultar en fibras definidas con diámetros uniformes y menor formación de cuentas. A continuación, la **Figura A1 a)** muestra las micrografías SEM para las fibras obtenidas, este material se denominará NiCo/PAN.



Figura A 1. a) Micrografía SEM y b) histograma de la película electrohilada de PAN con las sales precursoras de Ni y Co.

Con las micrografías SEM y los histogramas podemos observar que los diámetros de fibras son similares ya que presentan promedios de 399 ± 0.020 nm (Figura A1 b)).

por lo que la fabricación de fibras es reproducible y homogénea, ya que no hay una variación significativa en cuanto al diámetro de las fibras. Además de no presentar defectos aparentes como la formación de cuentas o aglomerados, dicho esto, se procede a tratar térmicamente la película NiCo/PAN para la obtención de un catalizador depositado sobre nanofibras de carbón.

NiCo/PAN tratado a 550°C a diferentes tiempos (2, 4 y 6 h)

Después de obtener fibras por medio de electrohilado a partir de PAN, se procedió a tratar térmicamente a las películas obtenidas, las micrografías se muestran en la Figura A2 a-c) donde se aprecia un notorio deterioro en las fibras consecuencia del tratamiento térmico, en el inciso a) se aprecia que las fibras no parecen ser afectadas por la temperatura por un tiempo de 2 h, en comparación con los incisos b-c) donde las fibras se rompen al estar sometidos a un mayor tiempo de tratado (4 y 6 horas).



Figura A 2. Micrografías SEM de las películas PAN tratadas térmicamente a 550°C por diferentes tiempos a) NiCo/PAN a 2h, b) NiCo/PAN a 4h y c) NiCo/PAN a 6h, así mismo se muestran sus respectivos histogramas d) NiCo/PAN tratado a 2h, e) NiCo/PAN tratado a 4h y f).

Seguidamente, se presentan los histogramas, los cuales dan a conocer que los diámetros promedios son de 95 ± 0.03 nm, 112 ± 0.03 nm y 119 ± 0.04 nm para el NiCo/PAN tratado por tiempos de 2, 4 y 6 horas, respectivamente.

NiCo/PAN tratado a 500°C a diferentes tiempos (2, 4 y 6 h)

Como se puede observar en la figura A2, las fibras sufren daños debido al tratamiento térmico por lo que se procedió a disminuir levemente la temperatura conservando los tiempos de tratado, a continuación, la Figura A3 a-c) muestra las micrografías para el material NiCo/PAN tratado a 500°C, donde se puede apreciar que las fibras sufrieron leves daños debido al tratamiento térmico, siendo el material NiCo/PAN calcinado a 2 h el que mejor se conserva, mientras que para el material tratado por tiempos mayores (4 y 6 h) se puede observar una pérdida de la estabilidad mecánica de las fibras ya que como se puede observar en los incisos b) y d) las fibras empiezan a debilitarse y romperse.



Figura A 3. Micrografías SEM de las películas PAN tratadas térmicamente a 500°C por diferentes tiempos a) NiCo/PAN a 2h, b) NiCo/PAN a 4h y c) NiCo/PAN a 6h, así mismo se muestran sus respectivos histogramas d) NiCo/PAN tratado a 2h, e) NiCo/PAN tratado a 4h y f) NiCo/PAN tratado a 6 h.

Por otro lado, los histogramas revelaron que las fibras después de la carbonización presentaban diámetros promedio de 126 ± 0.06 nm, 127 ± 0.04 nm y 103 ± 0.02 nm para el NiCo/PAN tratado por un tiempo de 2, 4 y 6 h, respectivamente.

NiCo/PAN con tratamiento térmico 350, 400 y 450 por 2 h

Finalmente se decidió probar un último tratamiento térmico, esto se debe a que con los anteriores las fibras sufrían daños en su estructura afectando de esta forma su estabilidad mecánica, por lo que se decidió probar diferentes temperaturas (350, 400 y 450°C) por un tiempo de 2 horas. A continuación, la Figura A4 muestra las micrografías obtenidas, en las cuales se pueden apreciar que las fibras no sufrieron daños significativos ocasionados por el tratamiento térmico, siendo a) NiCo/PAN tratadas a 350°C las fibras que mejor se conservan, no obstante, las fibras tratadas a 400 y 450°C (b y c) también parecen conservar su estabilidad mecánica, aunque se notan ligeros daños en la estructura de las fibras.



Figura A 4. Micrografías SEM de las películas PAN tratadas térmicamente por un tiempo de 2 horas a diferentes temperaturas a) NiCo/PAN a 350°C, b) NiCo/PAN a 400°C y c) NiCo/PAN a 450°C, así mismo se muestran sus respectivos histogramas d) NiCo/PAN tratado a 350°C, e) NiCo/PAN tratado a 400°C y f) NiCo/PAN tratado a 450°C.

Los histogramas permitieron conocer los diámetros promedio de las fibras siendo de 168 \pm 0.04 nm, 121 \pm 0.03 nm y 136 \pm 0.03 nm para el NiCo/PAN calcinado a 350, 400 y 450°C por un tiempo de 2 horas. De estos últimos materiales se eligió el NiCo/PAN tratado a 350°C por un tiempo de 2 horas debido a que este presentaba una mejor estabilidad mecánica posterior al tratamiento térmico por lo que se continuo la caracterizando este material.

Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis por espectroscopía Raman



Figura A 5. Espectros Raman de la espinela a) NiCo/PAN 350 °C, b) NiCo/PAN 450 °C y c) de la zona del carbón del NiCo/PAN 350 °C. Termogramas de la espinela NiCo/PAN.

Los espectros Raman de las espinelas de NiCo/PAN con tratamientos térmicos a 350 °C y 450 °C son presentados en la **Figura A5 a-c**. Los espectros muestran a

frecuencias bajas los modos vibracionales característicos de una espinela de NiCo₂O₄, presentando señales a 205, 447, 546, 614 y 715 cm⁻¹ para la espinela con tratamiento térmico de 350 °C. Mientras que, el espectro de la muestra de 450 C° revela que no se deformó esta estructura, además, se presentaron señales adicionales al Ni(OH)₂ [67], lo que podría deberse a la presencia de aglomerados desde la solución precursora.

Por otro lado, se encontraron dos picos característicos prominentes de carbono, banda D en 1355 cm⁻¹ y la banda G en 1572 cm⁻¹.Las especies de carbono resultaron de la carbonización del precursor polimérico PAN, las bandas D se relaciona con los defectos y desorden, mientras que las bandas G se relacionan con el grado grafítico de los materiales de carbono, respectivamente [68]. La relación de intensidad del valor D/G (I_D/I_G) demuestra el grado de desorden estructural de los materiales de carbono. Los valores de I_D/I_G de la espinela NiCo₂O₄ están en el rango de 2.2, lo que indica que el material de carbono formado podría poseer un bajo grado grafítico y posiblemente una mala electroconductividad, lo que podría mejorarse con mayores temperaturas de 500 °C o tiempos prologados de pirolisis.

El análisis termogravimétrico se muestra en la Figura A5 d) donde se observan 3 regiones: i) la primera pérdida de peso indica una caída del 5% peso que corresponde a la pérdida del agua (95 y 120°C) [69]; la zona marcada en azul claro ii) posiblemente están ocurriendo 2 procesos, una relacionada con la pirolisis del polímero (280°C) [69], y la segunda con la formación de la espinela NiCo₂O₄ (220°C) [70]; y finalmente la zona iii) marcada de amarillo esta reportado que corresponde a la descomposición de espinela dando lugar a óxidos de Ni y Co (380°C) [70], además, la descomposición de los compuestos carbonosos provenientes del PAN.

Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (XRD)

La composición química detallada y las configuraciones de enlace de la espinela Ni-Co se estudiaron más a fondo mediante el análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y se muestran los espectros XPS de alta resolución en la **Figura A6 a-b**), los espectros se deconvolucionaron con un ajuste gaussiano. El espectro de alta resolución deconvolucionado del nivel central de núcleo del Ni 2p (**Figura A6 a**) se ajusta mejor con dos dobletes de espín-órbita (Ni_{2p}^{1/2}, Ni_{2p}^{3/2}), que son característicos de Ni²⁺ y Ni³⁺ con dos picos satélites. Los picos a 854.9 y 872.3 eV están indexados a Ni²⁺, mientras que los otros 857.1 y 874.4 eV se atribuyen a Ni³⁺. Del mismo modo, en el espectro de emisión de Co 2p (**Figura A6 b**), dos tipos de especies de Co se observan, que se pueden asignar a Co²⁺ y Co³⁺. En concreto, los picos de 782.7 y 797.9 eV se atribuyen a Co²⁺ mientras que los otros dos picos en 780.1 y 795.2 eV pertenecen a Co³⁺. Por lo tanto, los resultados XPS demostraron que los pares de electrones de Ni³⁺/Ni²⁺ y Co³⁺/Co²⁺ coexistieron en la espinela NiCo₂O₄/PAN, que es consistente con los resultados previamente informados para NiCo₂O₄ [27].



Figura A 6. Espectros XPS de alta resolución deconvolucionados de la espinela NiCo/PAN de los núcleos a) Ni 2p y b) Co 2p. c) Difractogramas de las espinelas NiCo/PAN a diferentes temperaturas con diagrama de composición.

Además, se llevó a cabo la difracción de rayos X (XRD) para monitorear el proceso de evolución de las espinelas y la formación de material carbonoso proveniente el material polimérico PAN. La **Figura A6 c** muestra los patrones de XRD de las espinelas NiCo/PAN después del proceso de pirólisis. Se encontraron cuatro picos

de difracción a 38.4°, 44.6°, 82.4° y 78.2°, relacionado con los planos [311], [400], [622] y [444], respectivamente, que se atribuyen a la espinela NiCo₂O₄ (JCPDS No. 73-1702) [27]. Se empleo la Ley de Bragg y la ecuación de Scherrer para calcular el parámetro de red y el tamaño promedio de cristalito (**Tabla 5**). Se encontró que a diferentes temperaturas de calcinación no se modificó el parámetro de red, pero el tamaño promedio de cristalito fue aumentando, indicando una expansión de la red [27], lo que podría indicar que junto con los análisis por Raman el efecto de la temperatura no modifico la estructura espinela NiCo₂O₄. Sin embargo, se encontraron señales del Ni(OH)₂ que podrían coincidir con los planos [011] y [202] del Ni(OH)₂, esto se relaciona con las bandas encontradas en los análisis por Raman. No obstante, la espinela NiCo₂O₄ se encuentra en una mayor proporción (grafico insertado en la **Figura A6 c**) que el Ni(OH)₂. Además, el análisis elemental por EDS-SEM (por sus siglas en inglés) reveló que la composición se encuentra en 1:1 entre el Ni y Co, los resultados se resumen en la **Tabla 7**.

XRD									
Muestra	Planos indexados	Parámetr (Å	o de red \)	Tamaño promedio de cristalito (nm)					
NiCo 450 °C	[400], [622]	5.	7	28.591					
NiCo 400 °C	[400], [622]	5.	7	26.635					
NiCo 300 °C	[400], [622]	5.	7	22.925					
EDS									
	Elemento		% masa						
	Со		49.67						
	Ni		50.33						

Tabla 7. Valores encontrados a través de los espectros XRD y análisis por EDS.

Conclusiones de la síntesis y caracterización fisicoquímica del material NiCo/PAN

Con el método de electrohilado se lograron obtener fibras definidas y reproducibles de PAN junto con los precursores para la espinela NiCo₂O₄, con tamaños de fibras de hasta 399 ± 0.02 antes del tratamiento térmico y con diámetros promedios de hasta 95 ± 0.03 después del tratamiento térmico. Además, por espectroscopía Raman se confirma que se obtuvo la espinela NiCo₂O₄ y que mantuvo su estructura hasta 450°C. Sin embargo, las bandas D y G relacionadas al carbón provenientes del PAN mantuvieron valores de I_D/I_G están en el rango de 2.2, lo que indica que el material de carbono formado podría poseer un bajo grado grafítico y posiblemente una mala electroconductividad, lo que podría mejorarse con mayores temperaturas de 500 °C o tiempos prologados de pirolisis. Así mismo, los resultados de XPS demostraron que los pares de electrones de Ni³⁺/Ni²⁺ y Co³⁺/Co²⁺ coexistieron en la espinela NiCo₂O₄/PAN. Mientras que el TGA revelo que se obtuvo un porcentaje metálico alrededor de 20%.

A través de análisis de XRD se encontró que a diferentes temperaturas de calcinación no se modificó el parámetro de red, pero el tamaño promedio de cristalito fue aumentando, indicando una expansión de la red, lo que podría indicar que junto con los análisis por Raman el efecto de la temperatura no modifico la estructura espinela NiCo₂O₄.

Este catalizador podría ser prometedor para su empleo para su aplicación en baterías Zinc-aire, no sin antes mejorar la carbonización del precursor del carbón como soporte.





Figura A 7. Pruebas de lixiviación para las membranas obtenidas a) por método de evaporación de solvente y b) por método de electrohilado.

Referencias

- H. Miao, B. Chen, S. Li, X. Wu, Q. Wang, C. Zhang, Z. Sun, H. Li, All-solid-state flexible zinc-air battery with polyacrylamide alkaline gel electrolyte, J. Power Sources. 450 (2020) 227653. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227653.
- [2] Y. Li, J. Lu, Metal-Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice?, ACS Energy Lett. 2 (2017) 1370–1377. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00119.
- T.N.T. Tran, H.J. Chung, D.G. Ivey, A study of alkaline gel polymer electrolytes for rechargeable zinc–air batteries, Electrochim. Acta. 327 (2019) 135021. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135021.
- [4] J. Fu, Z.P. Cano, M.G. Park, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives, Adv. Mater. 29 (2017). https://doi.org/10.1002/adma.201604685.
- [5] P. Gu, M. Zheng, Q. Zhao, X. Xiao, H. Xue, H. Pang, Rechargeable zinc-air batteries: A promising way to green energy, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 7651– 7666. https://doi.org/10.1039/c7ta01693j.
- [6] X. Fan, J. Liu, Z. Song, X. Han, Y. Deng, C. Zhong, W. Hu, 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 (2019) 454–462. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.057.
- [7] Y. Lu, Y. Li, J. Pan, P. Wei, N. Liu, B. Wu, J. Cheng, C. Lu, L. Wang, Poly(3,4ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)-poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) interpenetrating polymer networks for improving optrode-neural tissue interface in optogenetics, Biomaterials. 33 (2012) 378– 394. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.09.083.

- [8] Z.L. Wang, D. Xu, J.J. Xu, X.B. Zhang, Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: From aqueous to nonaqueous electrolytes, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 7746–7786. https://doi.org/10.1039/c3cs60248f.
- [9] L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu, Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries, Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1–31. https://doi.org/10.1002/aenm.201702657.
- [10] J.S. Lee, S.T. Kim, R. Cao, N.S. Choi, M. Liu, K.T. Lee, J. Cho, Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 34–50. https://doi.org/10.1002/aenm.201000010.
- [11] J. Pan, Y.Y. Xu, H. Yang, Z. Dong, H. Liu, B.Y. Xia, Advanced Architectures and Relatives of Air Electrodes in Zn–Air Batteries, Adv. Sci. 5 (2018). https://doi.org/10.1002/advs.201700691.
- [12] Y. Li, H. Dai, Recent advances in Zinc-air batteries, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5257–5275. https://doi.org/10.1039/c4cs00015c.
- [13] J. Yi, P. Liang, X. Liu, K. Wu, Y. Liu, Y. Wang, Y. Xia, J. Zhang, Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc-air batteries, Energy Environ. Sci. 11 (2018) 3075–3095. https://doi.org/10.1039/c8ee01991f.
- [14] G. Fang, J. Zhou, A. Pan, S. Liang, Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries, ACS Energy Lett. 3 (2018) 2480–2501. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01426.
- T.H. Wu, Y. Zhang, Z.D. Althouse, N. Liu, Nanoscale design of zinc anodes for high-energy aqueous rechargeable batteries, Mater. Today Nano. 6 (2019) 1–13. https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100032.
- [16] J. Zhang, Q. Zhou, Y. Tang, L. Zhang, Y. Li, Zinc-air batteries: Are they ready for prime time?, Chem. Sci. 10 (2019) 8924–8929. https://doi.org/10.1039/c9sc04221k.
- [17] M. Chamoun, B.J. Hertzberg, T. Gupta, D. Davies, S. Bhadra, B. Van Tassell,

C. Erdonmez, D.A. Steingart, Hyper-dendritic nanoporous zinc foam anodes, NPG Asia Mater. 7 (2015). https://doi.org/10.1038/am.2015.32.

- [18] J.F. Parker, E.S. Nelson, M.D. Wattendorf, C.N. Chervin, W. Long, D.R. Rolison, Retaining the 3D Framework of Zinc Sponge Anodes upon Deep Discharge in Zn – Air Cells, (2014).
- [19] J.F. Parker, C.N. Chervin, E.S. Nelson, D.R. Rolison, W. Long, Environmental Science battery performance — dendrite-free cycling †, (2014). https://doi.org/10.1039/c3ee43754j.
- [20] Y. Zhang, N. Liu, Nanostructured Electrode Materials for High-Energy Rechargeable Li, Na and Zn Batteries, Chem. Mater. 29 (2017) 9589–9604. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03839.
- [21] D. Yang, H. Tan, X. Rui, Y. Yu, Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion and Zinc-Air Batteries: Current Status and Future Perspectives, Springer Singapore, 2019. https://doi.org/10.1007/s41918-019-00035-5.
- Y. Dai, J. Yu, C. Cheng, P. Tan, M. Ni, Mini-Review of Perovskite Oxides as Oxygen Electrocatalysts for Rechargeable Zinc–Air Batteries, Chem. Eng. J. 397 (2020) 125516. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125516.
- [23] X. Chen, Z. Zhou, H.E. Karahan, Q. Shao, L. Wei, Y. Chen, Recent Advances in Materials and Design of Electrochemically Rechargeable Zinc–Air Batteries, Small. 14 (2018) 1–29. https://doi.org/10.1002/smll.201801929.
- [24] X.M. Liu, X. Cui, K. Dastafkan, H.F. Wang, C. Tang, C. Zhao, A. Chen, C. He, M. Han, Q. Zhang, Recent advances in spinel-type electrocatalysts for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions, J. Energy Chem. 53 (2020) 290–302. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.012.
- [25] J. Béjar, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, N. Arjona, Synthesis of a small-size metal oxide mixture based on MoOx and NiO with oxygen vacancies as bifunctional electrocatalyst for oxygen reactions, Appl. Surf. Sci. 509 (2020) 144898.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144898.

- [26] K. Zeng, X. Zheng, C. Li, J. Yan, J.H. Tian, C. Jin, P. Strasser, R. Yang, Recent Advances in Non-Noble Bifunctional Oxygen Electrocatalysts toward Large-Scale Production, Adv. Funct. Mater. 2000503 (2020) 1–23. https://doi.org/10.1002/adfm.202000503.
- [27] J. Béjar, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, N. Arjona, L.G. Arriaga, An advanced three-dimensionally ordered macroporous NiCo 2 O 4 spinel as a bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn–air batteries, J. Mater. Chem. A. (2020). https://doi.org/10.1039/d0ta00874e.
- [28] Q. Liu, R. Liu, C. He, C. Xia, W. Guo, Z. Xu, B. Yu, Advanced polymer-based electrolytes in zinc – air batteries, EScience. 2 (2022) 453–466. https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.08.004.
- [29] X. Liu, X. Fan, B. Liu, J. Ding, Y. Deng, X. Han, C. Zhong, W. Hu, Mapping the Design of Electrolyte Materials for Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries, Adv. Mater. 33 (2021) 1–21. https://doi.org/10.1002/adma.202006461.
- [30] M. Deng, J. Chen, K. Lu, C. Wang, J. Lee, J. Chang, Advances Electrochemical deposition and pseudocapacitive behavior in urea-based quasi-ionic liquid electrolytes studied with X-ray absorption spectra, (2012) 9383–9386. https://doi.org/10.1039/c2ra21379f.
- [31] D. Schröder, Analysis of reaction and transport processes in zinc air batteries, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-658-12291-1.
- [32] H.J. Lee, J.M. Lim, H.W. Kim, S.H. Jeong, S.W. Eom, Y.T. Hong, S.Y. Lee, Electrospun polyetherimide nanofiber mat-reinforced, permselective polyvinyl alcohol composite separator membranes: A membrane-driven step closer toward rechargeable zinc-air batteries, J. Memb. Sci. 499 (2016) 526–537. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.038.
- [33] F. Santos, J.P. Tafur, J. Abad, A.J. Fernández, Structural modi fi cations and

ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn / Air batteries, J. Electroanal. Chem. 850 (2019) 113380. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113380.

- [34] Z.S. Mahmud, N.H.M. Zaki, R.H.Y. Subban, A.M.M. Ali, M.Z.A. Yahya, MG49-KOH-PC alkaline gel polymer electrolytes membrane for supercapacitors, in: CHUSER 2012 - 2012 IEEE Colloq. Humanit. Sci. Eng. Res., 2012: pp. 621– 626. https://doi.org/10.1109/CHUSER.2012.6504387.
- [35] B. Li, X. Lu, J. Yuan, Y. Zhu, L. Li, Alkaline poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) polymer electrolyte membrane for Ni-MH battery application, Ionics (Kiel). 21 (2015) 141–148. https://doi.org/10.1007/s11581-014-1145-9.
- [36] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, J. Memb. Sci. 377 (2011) 1–35. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.043.
- [37] F. Santos, J.P. Tafur, J. Abad, A.J. Fernández Romero, Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries, J. Electroanal. Chem. 850 (2019) 113380. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113380.
- [38] N. Arik, A. Inan, F. Ibis, E.A. Demirci, O. Karaman, U.K. Ercan, N. Horzum, Modification of electrospun PVA/PAA scaffolds by cold atmospheric plasma: alignment, antibacterial activity, and biocompatibility, Polym. Bull. 76 (2019) 797–812. https://doi.org/10.1007/s00289-018-2409-8.
- [39] A. Kapourani, K. Chachlioutaki, E.G. Andriotis, D.G. Fatouros, P. Barmpalexis, Evaluating PAA/PVA thermal crosslinking process during the preparation of in-situ high-drug loading amorphous solid dispersions, J. Drug Deliv. Sci. Technol. 79 (2023) 104030. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.104030.
- [40] A.P. Kishan, E.M. Cosgriff-Hernandez, Recent advancements in electrospinning design for tissue engineering applications: A review, J. Biomed. Mater. Res. Part Α. 105 (2017)2892-2905. https://doi.org/10.1002/jbm.a.36124.

- [41] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, Compos. Sci. Technol. 63 (2003) 2223–2253. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [42] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, Biotechnol. Adv. 28 (2010) 325–347. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.
- [43] J. Yan, Y. Huang, Y.E. Miao, W.W. Tjiu, T. Liu, Polydopamine-coated electrospun poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) membranes as efficient dye adsorbent with good recyclability, J. Hazard. Mater. 283 (2015) 730–739. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.040.
- [44] E. Bastürk, S. Demir, O. Danis, M.V. Kahraman, Covalent immobilization of αamylase onto thermally crosslinked electrospun PVA/PAA nanofibrous hybrid membranes, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 349–355. https://doi.org/10.1002/app.37901.
- [45] M. Zhu, D. Hua, H. Pan, F. Wang, B. Manshian, S.J. Soenen, R. Xiong, C. Huang, Green electrospun and crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite membranes for antibacterial effective air filtration, J. Colloid Interface Sci. 511 (2018) 411–423. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.101.
- [46] G. Merle, S.S. Hosseiny, M. Wessling, K. Nijmeijer, New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells, J. Memb. Sci. 409–410 (2012) 191–199. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.056.
- [47] J. Fu, J. Zhang, X. Song, H. Zarrin, X. Tian, J. Qiao, L. Rasen, K. Li, Z. Chen, A flexible solid-state electrolyte for wide-scale integration of rechargeable zincair batteries, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 663–670. https://doi.org/10.1039/c5ee03404c.
- [48] Z. Tang, J.S. Lawton, C.-N. Sun, J. Chen, M.I. Bright, A.M. Jones, A.B. Papandrew, C.H. Fujimoto, T.A. Zawodzinski, Characterization of Sulfonated Diels-Alder Poly(phenylene) Membranes for Electrolyte Separators in

Vanadium Redox Flow Batteries, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) A1860– A1868. https://doi.org/10.1149/2.0631412jes.

- [49] D. Ji, S. Peng, J. Lu, L. Li, S. Yang, G. Yang, X. Qin, M. Srinivasan, S. Ramakrishna, Design and synthesis of porous channel-rich carbon nanofibers for self-standing oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction bifunctional catalysts in alkaline medium, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 7507–7515. https://doi.org/10.1039/c7ta00828g.
- [50] J. Guo, Q. Niu, Y. Yuan, I. Maitlo, J. Nie, G. Ma, Electrospun core-shell nanofibers derived Fe–S/N doped carbon material for oxygen reduction reaction, Appl. Surf. Sci. 416 (2017) 118–123. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.135.
- [51] D. Ji, L. Fan, L. Li, N. Mao, X. Qin, S. Peng, S. Ramakrishna, Hierarchical catalytic electrodes of cobalt-embedded carbon nanotube/carbon flakes array for flexible solid-state zinc-air batteries, Carbon N. Y. 142 (2019) 379–387. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.064.
- [52] H.W. Kim, J.M. Lim, H.J. Lee, S.W. Eom, Y.T. Hong, S.Y. Lee, 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 (2016) 3711–3720. https://doi.org/10.1039/c5ta09576j.
- [53] G. Asman, O. Şanli, Separation of acetic acid-water mixtures through poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) alloy membranes by using evapomeation and temperature difference evapomeation methods, Sep. Sci. Technol. 41 (2006) 1193–1209. https://doi.org/10.1080/00497870600636928.
- [54] M.T. Tsehaye, F. Alloin, C. Iojoiu, R.A. Tufa, D. Aili, P. Fischer, S. Velizarov, Membranes for zinc-air batteries: Recent progress, challenges and perspectives, J. Power Sources. 475 (2020) 228689. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228689.
- [55] E.E. Storage, Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes, 2015.

https://doi.org/10.1201/b18369.

- [56] J. Zhang, J. Fu, X. Song, G. Jiang, H. Zarrin, P. Xu, K. Li, A. Yu, Z. Chen, Laminated Cross-Linked Nanocellulose/Graphene Oxide Electrolyte for Flexible Rechargeable Zinc–Air Batteries, Adv. Energy Mater. 6 (2016) 1–8. https://doi.org/10.1002/aenm.201600476.
- [57] Y. Wei, M. Wang, N. Xu, L. Peng, J. Mao, Q. Gong, J. Qiao, Alkaline Exchange Polymer Membrane Electrolyte for High Performance of All-Solid-State Electrochemical Devices, ACS Appl. Mater. Interfaces. 10 (2018) 29593– 29598. https://doi.org/10.1021/acsami.8b09545.
- [58] H. Zarrin, S. Sy, J. Fu, G. Jiang, K. Kang, Y.S. Jun, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, Molecular Functionalization of Graphene Oxide for Next-Generation Wearable Electronics, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 25428–25437. https://doi.org/10.1021/acsami.6b06769.
- [59] G.M. Wu, S.J. Lin, J.H. You, C.C. Yang, Study of high-anionic conducting sulfonated microporous membranes for zinc-air electrochemical cells, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 798–804. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.06.058.
- [60] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes, J. Memb. Sci. 275 (2006) 127–133. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.012.
- [61] N. Kakati, G. Das, Y.S. Yoon, Proton-conducting membrane based on epoxy resin-poly(vinyl alcohol)-sulfosuccinic acid blend and its nanocomposite with sulfonated multiwall carbon nanotubes for fuel-cell application, J. Korean Phys. Soc. 68 (2016) 311–316. https://doi.org/10.3938/jkps.68.311.
- [62] A. Abbasi, Y. Xu, R. Khezri, M. Etesami, C. Lin, S. Kheawhom, Y. Lu, Advances in characteristics improvement of polymeric membranes/separators for zinc-air batteries, Mater. Today Sustain. 18 (2022). https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100126.

- [63] C.C. Yang, S.J. Lin, S.T. Hsu, Synthesis and characterization of alkaline polyvinyl alcohol and poly(epichlorohydrin) blend polymer electrolytes and performance in electrochemical cells, J. Power Sources. 122 (2003) 210–218. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00429-4.
- [64] M. Wang, N. Xu, J. Fu, Y. Liu, J. Qiao, High-performance binary cross-linked alkaline anion polymer electrolyte membranes for all-solid-state supercapacitors and flexible rechargeable zinc-air batteries, J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 11257–11264. https://doi.org/10.1039/c9ta02314c.
- [65] A. Abbasi, S. Hosseini, A. Somwangthanaroj, A.A. Mohamad, S. Kheawhom, Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)-based hydroxide exchange separator membranes for Zinc–air battery, Int. J. Mol. Sci. 20 (2019) 1–17. https://doi.org/10.3390/ijms20153678.
- [66] H.L. Jia, J. Zhao, L. Gu, Z.J. Peng, Z.L. Bao, X.L. Sun, M.Y. Guan, Highly active Co-N-doped graphene as an efficient bifunctional electrocatalyst (ORR/HER) for flexible all-solid-state zinc-air batteries, Sustain. Energy Fuels. 4 (2020) 6165–6173. https://doi.org/10.1039/d0se01324b.
- [67] J. Li, S. Chen, X. Zhu, X. She, T. Liu, H. Zhang, S. Komarneni, D. Yang, X. Yao, Toward Aerogel Electrodes of Superior Rate Performance in Supercapacitors through Engineered Hollow Nanoparticles of NiCo2O4, Adv. Sci. 4 (2017) 1–8. https://doi.org/10.1002/advs.201700345.
- [68] I.H. Chen, C.C. Wang, C.Y. Chen, Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite/polyacrylonitrile and cobalt ferrite/carbon nanofibers by electrospinning, Carbon N. Y. 48 (2010) 604–611. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.062.
- [69] S.M. Badawy, A.M. Dessouki, Cross-linked polycrylonitrile prepared by radiation-induced polymerization technique, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 11273–11279. https://doi.org/10.1021/jp034603j.
- [70] B. Chi, J.B. Li, Y.S. Han, J.H. Dai, Effect of precipitant on preparation of Ni-Co spinel oxide by coprecipitation method, Mater. Lett. 58 (2004) 1415–1418.

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.09.038.