



**“Desarrollo de electrolitos cuasi-sólidos basados
en polímeros super absorbentes para baterías
flexibles de Zinc-aire.”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.N. Jorge Alejandro Arredondo Espínola

DIRIGIDA POR:

Dra. Beatriz Liliana España Sánchez

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.N. Jorge Alejandro Arredondo Espínola

DIRIGIDA POR

Dra. Beatriz Liliana España Sánchez

CODIRIGIDA POR

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Presidente

Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Secretario

Firma

Dra. Minerva Guerra Balcázar

Vocal

Firma

Dr. Jesús Adrián Díaz Real

Suplente

Firma

RESUMEN

Las baterías zinc-aire (ZABs, por sus siglas en inglés) son una alternativa, sustentable y de gran capacidad de almacenamiento energético, para sustituir a los sistemas a base de litio. Debido a que las ZABs son un sistema en desarrollo, aun se requieren muchas modificaciones para considerarlas sistemas viables en el almacenamiento energético. Los electrolitos de estado cuasi-sólido (QSE, por sus siglas en inglés) permiten mejorar la estabilidad de la ZAB, reducir su tamaño y hacerlas más seguras, en contra parte, debido a la incorporación de una barrera física y delgada entre los electrodos, la conductividad iónica y la evaporación de electrolito determinan las condiciones de operación y el tiempo de vida útil de la ZAB.

En este trabajo se desarrollaron QSE mediante formulaciones nunca antes reportadas en la literatura. Estas formulaciones comprenden el uso de polímeros super adsorbentes, que en conjunto con las modificaciones morfológicas inducidas mediante el método de electrohilado y química mente (mediante la adición de PEO) permitieron la obtención de QSEs con altas conductividades iónicas (640 mS cm^{-1}), similares a las reportadas en medios acuosos. A su vez, se comparó el uso de polímeros sintéticos (PVA-PAA) y biodegradables (ricos en nitrógeno), para mejorar los problemas de carbonatación e irreversibilidad del electrodo de zinc, teniendo como resultado, el aumento del desempeño electroquímico en FZABs (baterías zinc-aire flexibles, por sus siglas en inglés) incorporando electrocatalizadores libres de metales nobles, permitiendo la masificación de estos sistemas. A través de las modificaciones químicas entre el QSE biodegradables y el QSE super adsorbente se obtuvo un QSE optimizado, al cual se le incorporaron diferentes nanoestructuras de SiO_2 , para evaluar su desempeño electroquímico, su interacción con los subcomponentes de la FZAB y optimizar las condiciones operación del sistema, obteniéndose así, un ciclaje de 400 ciclos de carga/descarga a una densidad de corriente de 2 mA cm^{-2} .

Sumado a lo anterior, se diseñaron diferentes prototipos de FZABs, que mejoraron el rendimiento y la capacidad energética volumétrica del sistema. A su vez, estos diseños fueron evaluados bajo condiciones adversas, corroborando la seguridad y viabilidad de esta tecnología para aplicaciones terrestres y marítimas.

ABSTRACT

zinc–air batteries (ZABs) represent a sustainable and high-capacity energy storage alternative to lithium-based systems. However, as ZABs are still under development, further improvements are needed to establish them as viable energy storage technologies. Quasi-solid-state electrolytes (QSEs) offer enhanced stability, reduced device size, and improved safety for ZABs. Nevertheless, the introduction of a thin physical barrier between the electrodes in QSEs presents challenges, as ionic conductivity and electrolyte evaporation become key factors determining operational performance and battery lifespan.

In this work, novel QSE formulations, not previously reported in the literature, were developed. These formulations incorporate superabsorbent polymers, and, combined with morphological modifications achieved through electrospinning and chemical tailoring via the addition of polyethylene oxide (PEO), enabled the production of QSEs with high ionic conductivities (up to 640 mS cm^{-1}), comparable to those found in aqueous systems. Furthermore, both synthetic (PVA–PAA) and nitrogen-rich biodegradable polymers were evaluated to mitigate issues such as carbonate formation and the irreversible behavior of the zinc electrode. The results showed an enhancement in the electrochemical performance of flexible ZABs (FZABs) utilizing noble-metal-free electrocatalysts, supporting the development of scalable and cost-effective systems. An optimized QSE was obtained by combining the chemical properties of the biodegradable and superabsorbent QSEs. This electrolyte was further modified by incorporating various SiO_2 nanostructures to assess its electrochemical behavior, interactions with FZAB subcomponents, and to fine-tune the operational conditions of the system. As a result, the optimized FZAB achieved a stable charge–discharge cycle life of 400 cycles at a current density of 2 mA cm^{-2} .

In addition, various FZAB prototypes were designed to enhance energy performance and volumetric energy density. These prototypes were tested under harsh environmental conditions, confirming the safety and feasibility of this technology for both terrestrial and marine applications.

IMPACTO SOCIAL DEL PROYECTO DE TESIS

México, al ser el sexto principal productor de zinc en el mundo, posee una oportunidad estratégica para consolidarse como un actor clave en la fabricación de baterías de zinc-aire. El desarrollo de estos sistemas, no solo contribuye a la descarbonización del planeta, sino que también permitiría su implementación en aplicaciones como dispositivos médicos, equipos portátiles, transporte y electrificación de zonas rurales.

Es por esto, que las baterías de zinc-aire buscan garantizar el acceso a una energía asequible, segura y sostenible para todos, lo que se alinea con el Objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) No. 7 y contribuye a mejorar la calidad de vida de las zonas con alta vulnerabilidad social, tanto en México como a nivel global.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de la Dra. Beatriz Liliana España Sánchez y Codirección de Dr. Walter Noé Velázquez Arjona con financiamiento del proyecto Ciencia de Frontera # 39569.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a mi director de tesis, el **Dr. Walter**, quien desde la licenciatura ha confiado en mis habilidades científicas, por nunca rendirse con las constantes invitaciones para estudiar la maestría, por su apoyo incondicional, el tiempo dedicado durante todo el proceso de investigación y por su invaluable amistad.

Agradezco profundamente a la **Dra. Minerva Guerra**, por permitirme conocer la investigación científica, el apoyo brindado durante mi maestría y las constantes colaboraciones que me han permitido crecer como persona y futuro investigador.

También me gustaría agradecer a mi novia, **Karen**, por su constante apoyo, comprensión y cariño. Por compartir los constantes momentos de alegría tras cada publicación y por permitirme ser parte de su caminar científico.

A mi **papá, mamá y hermano** quienes a pesar de no entender lo que hago, se emocionan y comparten su entusiasmo cada que los veo.

A **mis compañeros de laboratorio**, por las pláticas científicas y personales que hicieron muy amena mi estancia. A **Yahreli y Cesar**, por permitirme colaborar científicamente, su apoyo, consejos, discusiones científicas y el café de todos los días. A **Carmen**, por su amistad y confianza.

Agradezco a la **Dra. Liliana España** y la **Dra. Lorena Álvarez** por su invaluable conocimiento, equipos y caracterizaciones que, hicieron posible el desarrollo de este trabajo.

Quiero extender mis agradecimientos al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, CIDETEQ, por ser la institución que me permitió realizar mis estudios de maestría y a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, tecnología e Innovación, **SECIHTI**, por el recurso para el desarrollo de este trabajo.

Índice

RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	4
AGRADECIMIENTOS.....	7
Índice.....	8
Índice de ilustraciones.....	11
Introducción.....	16
I. Antecedentes y marco teórico.....	18
1. Sistemas de almacenamiento de energía.....	18
2. Funcionamiento de una ZAB.....	19
2.1. Electrodo de Aire.....	20
2.2. Electrodo de zinc.....	21
2.3. Electrolitos.....	22
2.3.1. Modificaciones en la composición del electrolito acuoso en medio básico..	26
2.3.2. Electrolitos poliméricos gelificados (GPEs) en ZABs.....	26
2.3.3. Uso de dióxido de Silicio (SiO ₂) para la retención de KOH.....	29
3. Diseño y optimización de electrolitos cuasi-sólidos.....	30
3.1. Irreversibilidad de las FZAB recargables.....	30
3.2. Efectos adversos de la incorporación de un EQS en FZABs.....	32
3.3. Optimización de QSE para FZABs.....	33
II. Justificación.....	36
III. Hipótesis.....	37
IV. Objetivos.....	37
Objetivo General.....	37
Objetivos Específicos:.....	37
V. Metodología.....	38
Reactivos.....	38

Síntesis de QSEs a base de polímeros sintéticos elaborados por método de casting..	38
a) Membrana PVA-PAA.....	38
b) Membrana PVA-PAAK	38
c) Membrana PVA-PAAK-PEO.....	38
Síntesis de QSE a base de polímeros sintéticos elaborados por método de electrohilado.....	39
a) Membrana PVA-PAA E	39
b) Membrana PVA-PAAK E	39
Síntesis de QSE a base de polímeros biodegradables.	39
Membrana de PVA-mucílago.....	39
a) Extracción de mucílago de nopal	39
b) Síntesis de membrana de PVA-mucílago.....	40
Síntesis de SiO ₂	40
a) Nano esferas lisas de SiO ₂	40
b) Nano esferas dendríticas de SiO ₂	40
Síntesis de QSEs optimizados	41
a) Membrana PPP TEA	41
b) Membranas de PPP TEA -SiO ₂	41
Caracterización fisicoquímica.....	42
a) Absorción de electrolito	42
b) Cambio dimensional	42
Caracterización electroquímica	42
a) Pruebas de conductividad iónica (IC, por sus siglas en inglés).....	42
b) Pruebas en ZAB	43
c) Pruebas en celdas simétricas.....	44
VI. Resultados	46
Capítulo 1: Síntesis de QSE a base de polímeros sintéticos	46

i.	Caracterización fisicoquímica y electroquímica	46
ii.	Pruebas en ZAB	52
iii.	Pruebas en FZAB	57
iv.	Conclusiones parciales.....	59
Capítulo 2: Elaboración de QSE mediante la técnica de electrohilado		61
i.	Caracterización fisicoquímica y electroquímica	61
ii.	Pruebas en ZAB	66
iii.	Pruebas en FZABs	70
iv.	Conclusiones parciales.....	76
Capítulo 3: Desarrollo de QSE a base de polímeros biodegradables		78
i.	Caracterización fisicoquímica y electroquímica	78
ii.	Pruebas en FZAB (N-CNT)	83
iii.	Pruebas en FZAB (CoMn ₂ O ₄).....	88
iv.	Pruebas en celdas simétricas.....	91
v.	Conclusiones parciales.....	93
Capítulo 4: Efectos de la morfología de SiO ₂ nanoestructurado en QSE optimizados..		95
i.	Caracterización fisicoquímica y electroquímica	95
ii.	Pruebas en FZAB	104
iii.	Conclusiones parciales.....	113
VII.	Conclusiones generales	114
VIII.	Anexos	116
i.	Divulgación científica.....	116
ii.	Producción científica	117
iii.	Capítulos de libro.....	121
iv.	Solicitud de patente	122
v.	Participación en congresos	123
vi.	Premios	126

IX. Bibliografía	127
------------------------	-----

Índice de ilustraciones

Fig. 1: Funcionamiento de una ZAB que opera con aire del exterior [14].	19
Fig. 2: Morfologías presentes en la electrodeposición de zinc en una batería secundaria que opera en medio básico. (a) musgo, (b) capas, (c) dados, (d) esponjoso pesado y (e) crecimiento dendrítico [30].	22
Fig. 3: Propiedades del KOH en función de la concentración [36].	23
Fig. 4: Diagrama de Pourbaix a 25°C [38].	24
Fig. 5: Esquema propuesto para el proceso de pasivación del zinc en medio acuoso [29].	25
Fig. 6: esquema de diversos mecanismos de transporte de iones OH ⁻ [50].	27
Fig. 7: Evolución y tendencia en el diseño de Baterías de zinc-aire.	31
Fig. 8: Esquema representativo de la síntesis de QSE y la formación de las fases amorfas.	34
Fig. 9: Diseño de celda empleado para la evaluación de conductividad iónica.	43
Fig. 10: Espectroscopía FTIR de las membranas elaboradas por el método de evaporación de solvente sin hidratación.	46
Fig. 11: Esquema representativo de las interacciones presentes en el QSE de PVA-PAA. a) deshidratación del PAA, b) degradación térmica y deshidratación del PVA, c) interacciones esperadas y d) interacciones reales del tratamiento térmico de PVA-PAA.	47
Fig. 12: interacciones presentes en el QSE de PVA-PAAK	48
Fig. 13: Interacciones presentes de QSE de PVA-PAAK-PEO	48
Fig. 14: XRD de los QSE sintetizados por el método de evaporación de solvente.	49

Fig. 15: Micrografías ópticas de los QSE secos e hidratados. a) PVA-PAA, b) PVA-PAAK y c) PVA-PAAK-PEO.....	50
Fig. 16: Pruebas Fisicoquímicas y electroquímicas de los QSE activados en KOH. a) Cambios dimensionales y absorción de electrolito, b) conductividad iónica y c) representación gráfica de las interacciones de los grupos funcionales de los QSE y su impacto en sus propiedades físicas y electroquímicas.....	51
Fig. 17: Diseño de ZAB rigida que emplea QSE.....	53
Fig. 18: gráficas de densidad de corriente y densidad de poder.....	53
Fig. 19: LSV de los procesos de carga y descarga de la ZAB.....	54
Fig. 20: Ciclos de carga y descarga a diferentes densidades de corriente.....	55
Fig. 21: Capacidad especifica de los QSE a diferentes densidades de corriente.....	56
Fig. 22: Ciclos de carga/descarga a 2 mA cm ⁻² , 10 minutos por ciclo.	57
Fig. 23: Análisis electroquímico postmortem de la FZAB. LSVs en sentido anódico a) después de los procesos de carga y b) antes del ciclado de la FZAB. Muestreo de EIS c) después de los procesos de carga y d) antes de la prueba de Ciclos de carga/descarga.	58
Fig. 24: Micrografías SEM de los QSE sintetizados mediante electrohilado a base de a)PVA-PAA y b) PVA-PAAK secos.	61
Fig. 25: Análisis EDS del QSE de PVA-PAAK.....	62
Fig. 26: Micrografías ópticas de los QSE hidratados en 6 M de KOH a) PVA-PAA y b) PVA-PAAK.	62
Fig. 27: FTIR de los QSE elaborados mediante la técnica de electrohilado.	63
Fig. 28: interacciones entre las canedas poliméricas de PVA y PAAK, así como sus subproductos de reacción.	64

Fig. 29: Propiedades los QSE elaborados por electrohilado al hidratarse en 6 M de KOH.	64
Fig. 30: Conductividad iónica (IC) de los QSE elaborados mediante la técnica de electrohilado.....	65
Fig. 31: Curvas de densidad de poder para los QSE elaborados mediante la técnica de electrohilado.....	66
Fig. 32: Polarizaciones lineales en sentido catódico y anódico para el análisis de los procesos de carga y descarga de los QSE elaborados mediante electrohilado.....	67
Fig. 33: Ciclos cortos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente.....	68
Fig. 34: Capacidad específica de ZABs que operan con QSE elaborados mediante electrohilado a diferentes densidades de corriente	69
Fig. 35: Diseño de FZAB empleado para la evaluación del QSE de PVA-PAAK elaborado mediante electrohilado.	70
Fig. 36: Pruebas en media celda para las reacciones de Oxígeno. a) OER y b) gap entre ORR y OER.....	71
Fig. 37: Curvas de densidad de potencia empelando QSE elaborados mediante electrohilado y electrocatalizador de CoMn_2O_4	71
Fig. 38: Polarizaciones lineales para el análisis de los procesos de carga/descarga de la FZAB que opera con el QSE de PVA-PAAK y electrocatalizador de CoMn_2O_4	72
Fig. 39: Ciclos de carga/descarga a 2mA cm^{-2} , 10 min por ciclo.	73
Fig. 40: Análisis postmortem del QSE. a) imágenes del QSE después del ciclaje y b) Espectroscopía Raman de los solidos disueltos en el QSE.	73
Fig. 41: Análisis postmortem del electrocatalizador de CoMn_2O_4 . a) Mapeo elemental y b) Análisis EDS.	74

Fig. 42: Análisis postmortem del electrodo de zinc. a) Mapeo elemental y b) Análisis EDS.....	75
Fig. 43: Análisis morfológico y estructural del QSE de PVA-mucílago a) Seco y b) Hidratado en 6 M de KOH.	78
Fig. 44: Espectro FTIR del QSE de PVA-mucílago y sus componentes por separado.	79
Fig. 45: Propiedades del QSE de PVA-mucílago al ser activado en KOH.	81
Fig. 46: Correlación de las propiedades del QSE de PVA-mucílago, con los resultados del FTIR y la microscopía óptica.	82
Fig. 47: ORR y OER del electrocatalizador de N-CNT.....	83
Fig. 48: Diseño de FZAB empleado.	84
Fig. 49: Curva de densidad de potencia.	84
Fig. 50: Capacidad específica areal.	85
Fig. 51: LSVs para análisis de los procesos de carga/descarga en la FZBA.....	86
Fig. 52: Ciclos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente.....	86
Fig. 53: Ciclos de carga/descarga a 1mA cm^{-2}	87
Fig. 54: Análisis electroquímico postmortem.	87
Fig. 55: a) Gráficas de densidad de potencia y b) polarizaciones lineales.....	89
Fig. 56: Ciclos de carga/descarga a 20mA cm^{-2}	89
Fig. 57: Pruebas de ciclabilidad y reversibilidad de la FZAB. a) Ciclos de carga/descarga a 2mA cm^{-2} , b) EIS y c) LSVs.....	90
Fig. 58: Pruebas de corrosión mediante curvas de Tafel.....	91
Fig. 59: Ciclos de carga/descarga en celda simétrica.....	92
Fig. 60: Análisis morfológico del SiO_2 nanoestructurado. Micrografías SEM y distribución de tamaño de partícula para SiO_2 a), b) esférico y c), d) dendrítico.....	96

Fig. 61: Micrografías SEM de QSE de a) PPP-TEA, b) PPP-TEA E y c) PPP-TEA D.	97
Fig. 62: Mapeo elemental de los elementos de interés (N y Si) en QSE de a) PPP-TEA, b) PPP-TEA E y c) PPP-TEA D.	98
Fig. 63: Micrografías ópticas de los QSE secos e hidratados en KOH 6 M. a) y d) PPP-TEA, b) y e) PPP-TEA E, c) y f) PPP-TEA D.	99
Fig. 64: Espectroscopía FTIR de a) QSE de PPP, b) TEA y c) PPP-TEA.	100
Fig. 65: Espectroscopía FTIR de NPs de SiO ₂ y QSEs.	101
Fig. 66: Propiedades de los QSE al ser hidratados en KOH 6 M.	102
Fig. 67: Curvas de Tafel en celda simétricas Zn Zn.	103
Fig. 68: Diagramas de Nyquist.	104
Fig. 69: Polarizaciones lineales en sentido catódico.	105
Fig. 70: Curvas de polarización lineal.	107
Fig. 71: Capacidad específica areal en FZABs.	108
Fig. 72: Ciclos de carga/descarga a 5 mA cm ⁻² durante 12 min por ciclo.	109
Fig. 73: Imágenes ópticas de la FZAB después de las pruebas de ciclabilidad. a) presencia de electrolito después de pruebas de ciclaje y b) deterioro del electrodo de zinc	110
Fig. 74: Ciclos de carga/descarga a 2 mA cm ⁻² .	111
Fig. 75: Aplicaciones prácticas de FZABs.	111
Fig. 76: Desarrollo de FZAB que respiran bajo el agua.	112

Introducción

El avance tecnológico en conjunto con los sistemas de obtención de energía de fuentes renovables ha traído como consecuencia la búsqueda de nuevas alternativas para el almacenamiento de energía. A pesar del desarrollo tecnológico que presentan las baterías de Ion litio, estas cuentan con una limitada densidad energética, baja disponibilidad de litio, altos costos de fabricación y requieren una gran cantidad de recursos naturales para su extracción (aproximadamente 2000 toneladas de agua por tonelada de litio) [1, 2]. Debido a lo ya mencionado, el uso de baterías metal-aire, ha tomado gran importancia en los últimos años, donde el uso del litio metálico ha sido descartado debido a su inestabilidad termodinámica en ausencia de una atmosfera inerte, este metal, reacciona con la humedad del ambiente y supone riesgos para su uso [3]. El aluminio, magnesio, hierro, y zinc son algunas alternativas, sin embargo, solo el zinc es fácilmente recargado eléctricamente, por lo que, es posible desarrollar baterías secundarias (recargables) con este metal.

Una Batería de zinc-Aire (ZAB) es un sistema electroquímico que utiliza el oxígeno para para obtener energía y se compone principalmente de un electrodo de Aire, electrolito y un electrodo de zinc. La mayoría de las investigaciones se centran en la búsqueda de nuevos electrocatalizadores debido a que, este electrodo lleva a cabo las reacciones limitantes (reacciones del oxígeno), y por ende, controla la velocidad global de las ZABs en medios acuosos [4]. El electrodo de zinc, determina la capacidad de almacenamiento energético de la batería, sin embargo, su estabilidad se ve afectada por efectos de corrosión, crecimiento dendrítico, cambio de forma, pasivación y reacción de evolución de hidrogeno, por lo que las modificaciones intrínsecas del zinc, uso de recubrimientos orgánicos e inorgánicos son esenciales para mejorar el desempeño de las ZABs [5, 6]. Debido a la alta reactividad química del zinc en medio ácido, el 6 M de KOH es el electrolito más estudiado, ya que presenta una alta conductividad iónica, y baja interferencia del ion potasio en procesos adsorptivos [7].

Otro factor muy importante a resolver para poder llevar a una aplicación real a las ZABs es la composición del electrolito. Este apartado suele ser despreciado ya que, en los sistemas acuosos, los efectos adversos (formación de carbonatos, pasivación, inactivación de sitios activos, HER y pérdida de porosidad) se desprecian debido a la continua renovación del electrolito y la superficie de los electrodos, permitiendo obtener mayores densidades de corriente y potencia [8]. Sin embargo, el uso de este tipo de

baterías requiere de una gran cantidad de generación de energía para ser consideradas factibles. Al promover la corrosión del zinc se obtienen valores reducidos de capacidad específica haciendo indispensable el uso de recargas mecánicas. Por otro lado, se han realizado múltiples estudios para la modificación de la composición del electrolito, para evitar la corrosión a través de aditivos y uso de geles poliméricos que promueven la retención de humedad del electrolito [5]. Una reciente alternativa es el uso de membranas poliméricas, las cuales no solo mejoran los efectos anteriormente mencionados, sino que también reducen la HER, evitan la migración de partículas de zinc al ánodo, reducen la distancia entre electrodos (reducen las pérdidas óhmicas del medio) y permiten rediseñar las baterías para su uso en dispositivos flexibles debido a sus propiedades mecánicas y químicas, así como una mayor retención de electrolito. A pesar de lo ya mencionado, la retención de electrolito se encuentra comprometida por efectos de temperatura interna ocasionada por transferencia electrónica. Una propuesta para mejorar la higroscopicidad del medio es el uso de partículas de dióxido de silicio (SiO_2) como aditivo inorgánico en el QSE, el cual tiene la característica de absorber humedad del aire, permitiendo mejoras en la retención de 6 M de KOH [9]. Algunos estudios demuestran que la adición de SiO_2 en el electrolito no solo sirve para regular la humedad del medio, también implica efectos electroquímicos que evitan la corrosión del electrodo de zinc, disminuyen el gap entre la carga y descarga de la ZAB, reducen la HER y disminuyen el crecimiento dendrítico. Un aspecto que aún no ha sido estudiado, son los efectos de las diferentes morfologías del SiO_2 en electrolitos cuasi-sólidos (QSE), los cuales podrían aumentar la estabilidad mecánica de la membrana debido a las propiedades del SiO_2 y su alta estabilidad a cambios de temperatura, así como, una mayor adherencia debido al aumento de la interacción física del material compósito y su capacidad para dispersarse en la membrana, lo que se traduciría en el aumento de la eficiencia y vida útil de la ZAB flexible.

En este proyecto se estudió el efecto fisicoquímico y electroquímico de la incorporación de modificadores químicos, estructurales e incorporación de nanopartículas higroscópicas, para mejorar la retención, absorción, estabilidad y eficiencia del desempeño de QSE en ZABs flexibles.

I. Antecedentes y marco teórico

1. Sistemas de almacenamiento de energía

Los sistemas de almacenamiento de energía han tomado gran importancia, desde su comercialización en 1860 con las baterías de plomo-acido, las cuales tenían una densidad de energía aproximada de 30 Wh A Kg^{-1} . Posteriormente, en 1991 se desarrollaron las baterías de Ion/litio (LIBs) con un aproximado de 80 Wh A Kg^{-1} , debido a la gran demanda de estos sistemas, se han desarrollado diversos sistemas a base litio alcanzando densidades energéticas de $1200 \text{ Wh A Kg}^{-1}$. Algunas baterías a base de litio son: litio-azufre (LSBs), de estado sólido (SSBs), litio-aire (LABs).

A pesar de los múltiples desarrollos, las LIBs presentan la mayor eficiencia energética, capacidad eléctrica, densidad de poder y ciclo de vida en comparación con los sistemas a base de iones de sodio, potasio y zinc. Esto último debido al gran avance tecnológico que han recibido; sin embargo, los sistemas a base de litio metálico poseen una mayor densidad energética y la posibilidad de ser reducidas en tamaño debido a su alta capacidad de específica, pero carecen de baja estabilidad termodinámica en presencia de electrolitos acuosos, reaccionan con trazas de contaminantes en el aire, requieren de condiciones controladas para su manufactura (atmosfera inerte, sellado bajo presión) y el uso de litio metálico como electrodo aumenta considerablemente los costos [10].

Existen otras alternativas a los sistemas a base de litio, denominadas baterías post-litio. Algunas de ellas a base de iones como: ion-sodio, ion-magnesio, magnesio-sodio, ion-aluminio, aluminio-grafito [11]. Los sistemas que mayor densidad de energía poseen son los sistemas metal-Aire (metal= zinc, sodio, aluminio, magnesio, vanadio, potasio, estaño, germanio, silicio y hierro) [12].

El hierro y aluminio son unos de los candidatos más prometedores debido a su alta abundancia en la tierra, pero carecen de baja estabilidad termodinámica, por lo que su uso se vuelve inviable para estas aplicaciones. El zinc, presenta una alta densidad de energía (1353 W h kg^{-1}) bajos costos, recargabilidad del sistema, portabilidad, flexibilidad y una gran respuesta a electrolitos acuosos apróticos, siendo las baterías de zinc-Aire una gran alternativa para los sistemas post litio con aplicaciones móviles [13].

2. Funcionamiento de una ZAB

Una ZAB consiste de tres partes principales: Un electrodo de Aire, electrolito y un electrodo de zinc. Las ZABs se dividen en dos categorías: primarias (de un solo uso) y secundarias (permiten la recargabilidad del sistema), estas categorías son importantes, ya que, de acuerdo al sistema que se desarrolle se definirán las modificaciones en cada uno de los componentes para llevar a cabo las reacciones deseadas y mitigar las reacciones parásitas.

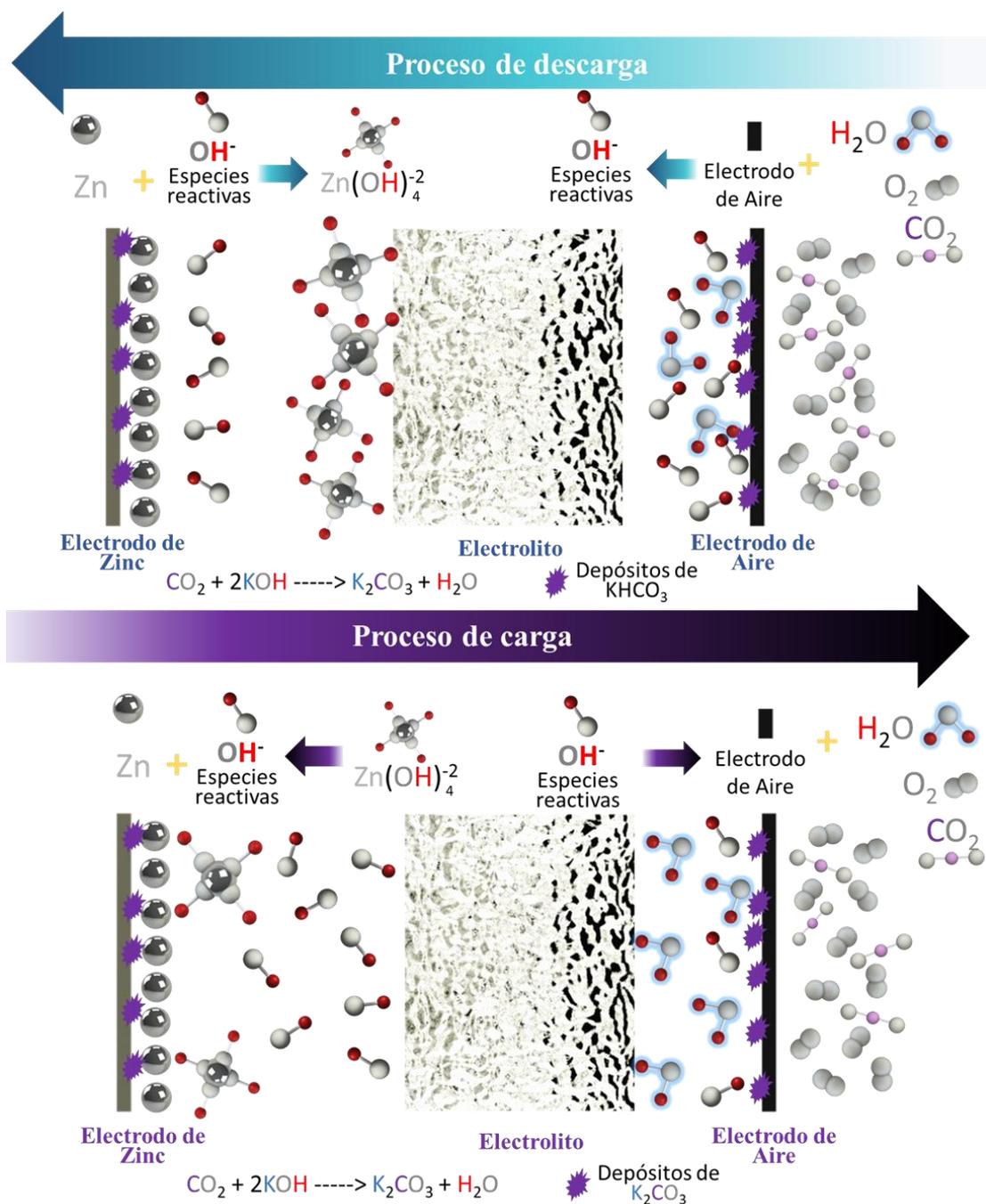
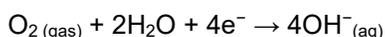


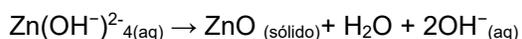
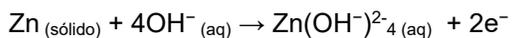
Fig. 1: Funcionamiento de una ZAB que opera con aire del exterior.

Las reacciones deseadas en una ZAB primaria son: la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la electro-oxidación de zinc. Una de las características más importantes y favorables de estos sistemas es la miniaturización del cátodo (electrodo de Aire) en comparación a otros sistemas, ya que la reacción requiere de oxígeno, el cual está disponible en el aire. Sin embargo, el aire se compone de otras especies como CO₂, el cual reacciona con el electrolito y produce carbonatos poco solubles, por lo que, tienden a sedimentar inactivando sitios activos en los electrodos y a agotar el electrolito [Fig. 1]. Por otro lado, el zinc es inestable termodinámicamente en medios básicos llegando a ocasionar la autodescarga del sistema y oxidar la superficie del zinc. A pesar de esto, la velocidad de corrosión del zinc es demasiado lenta por lo que se considera en un estado metaestable [15]. Sin embargo, la corrosión ocasionada por la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) y formación de complejos debe ser atendida para mejorar la eficiencia y ciclaje de la ZAB [16].

Cátodo (reducción)



Ánodo (oxidación)

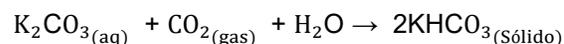
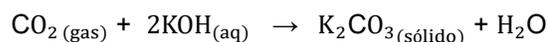


Reacción global:

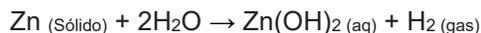


Reacciones parásitas:

Formación de Carbonatos



Reacción global de la HER



2.1. Electrodo de Aire

La mayoría de las investigaciones suelen centrarse en este apartado, ya que, las reacciones presentes en el electrocatalizador (ORR y OER) suelen ser las reacciones limitantes, debido a la baja cantidad de oxígeno en comparación de zinc y una lenta velocidad de reacción, para solventar esta problemática se emplean electrocatalizadores de metales nobles, lo que hace económicamente inviable el desarrollo de estos sistemas. Por otro lado, el uso de metales de transición como Co, Ni, Fe, Mn, etc. ha sido ampliamente estudiados debido a su alta estabilidad y bajo costo [17]., sin embargo, como consecuencia del mayor sobrepotencial que presentan para llevar a cabo las reacciones del oxígeno, los procesos corrosivos en los electrodos toman mayor

relevancia, siendo la HER, para el electrodo de zinc y la corrosión del soporte carbonoso para el electrodo de aire.

El electrodo de aire se compone de 3 subcomponentes: capa de difusión (hidrofóbica y permeable a gases), colector (soporte) y catalizador. Cada uno de los subcomponentes juegan un papel importante para el desempeño del electrodo. La capa de difusión evita la salida del electrolito y permite la entrada de gases, suele mejorarse filtrando los contaminantes del aire (CO_2). El soporte, tiene la característica de ser inerte, en ocasiones flexible y con una gran área superficial, por lo que, suelen usarse pastas carbónicas y fibras de carbón (papel carbonoso y tela de carbón) [18] que presentan alta durabilidad y área superficial mejorando la actividad electrocatalítica y el desempeño de la batería [19]. El catalizador es la parte fundamental del electrodo de Aire, por lo que suelen desarrollarse haciendo uso de la ingeniería de defectos, dopaje de heteroátomos, electrodos sin aglutinantes, átomos únicos, etc [20].

2.2. Electrodo de zinc

Múltiples configuraciones a base de zinc se han utilizado como ánodo para sistemas primarios en baterías (zinc-Carbon, zinc- MnO_2 , zinc-Nickel). En los sistemas comerciales comúnmente se utiliza una mezcla de polvos de zinc con presencia de otros aditivos, debido al aumento de área que permite obtener una mayor capacidad específica. Si embargo, a medida que se incrementa el área superficial del electrodo la velocidad de corrosión del zinc aumenta, provocando la autodescarga de la batería. Algunas propuestas se han desarrollado para reducir la HER: Aleaciones, amalgamas, recubrimientos poliméricos, recubrimientos inorgánicos y uso de aditivos [21].

El uso de aleaciones de zinc-X ($X = \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cd}$) reducen la HER y crecimiento dendrítico [22–24]. La aplicación de recubrimientos orgánicos por electrodeposición evita los cambios de forma, crecimiento dendrítico y disminuye la HER, por lo que aumenta la vida útil del electrodo en baterías secundarias[25]. Algunas modificaciones geométricas en el electrodo de zinc (como electrodeposición en materiales carbonosos tridimensionales [26], impresión 3d de zinc sobre Fe//Ni [27], electrodos tridimensionales espirales [28], etc.) aumentan el desempeño de la batería como resultado de un aumento de área, trayendo como consecuencia el aumento de la HER y disminución de efectos de pasivación.

Se han reportado múltiples morfologías como resultado de los cambios de forma en los procesos de disolución y nucleación presentes en las ZABs, estos cambios se encuentran asociados a la naturaleza del electrolito, ya que dependiendo de la formulación del electrolito se presentarán múltiples morfologías [Fig. 2]. Algunos autores reportan al electrolito como el componente que gobierna en la electroquímica de los sistemas de almacenamiento de energía, ya que este componente es el causante principal de la corrosión, disolución, nucleación y pasivación del electrodo de zinc [29].

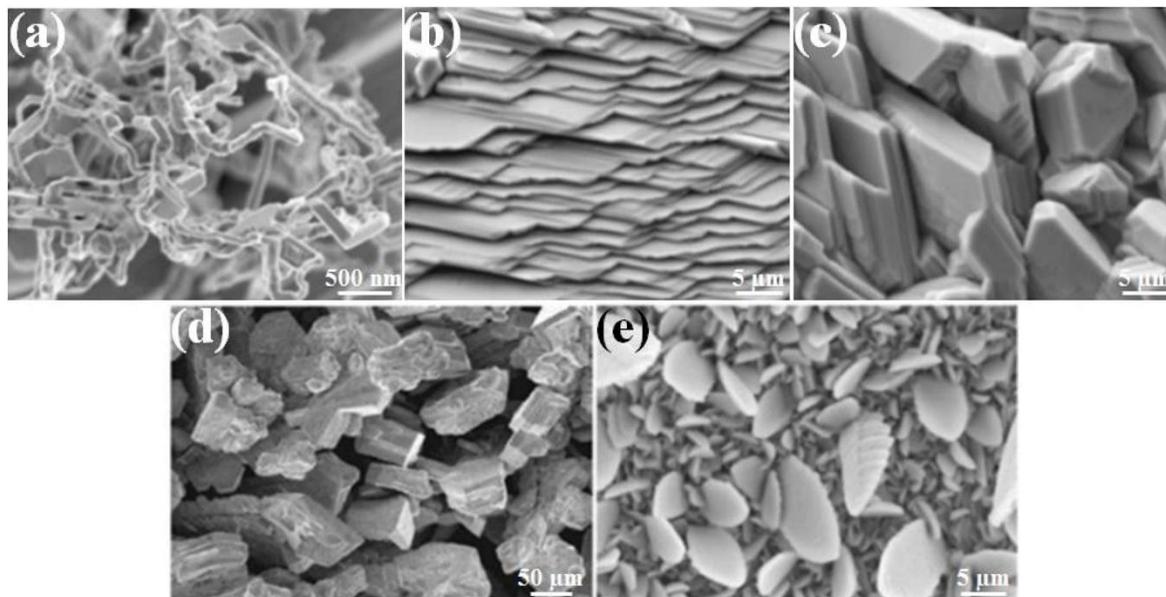


Fig. 2: Morfologías presentes en la electrodeposición de zinc en una batería secundaria que opera en medio básico. (a) musgo, (b) capas, (c) dados, (d) esponjoso pesado y (e) crecimiento dendrítico [30].

A rasgos generales, los problemas principales que presenta el electrodo de zinc en medio básico son: Cambio de forma (crecimiento dendrítico), pasivación (disminución de sitios activos, pérdida de porosidad (formación de óxidos e hidróxidos de zinc) y corrosión (formación de complejos, HER y auto descarga de la batería) [31].

2.3. Electrolitos

A pesar de las problemáticas mencionadas en las secciones anteriores, el electrolito juega un papel fundamental en el desarrollo de las ZABs ya que la selección de un electrolito acuoso básico promoverá la formación de carbonatos como resultado de las impurezas del aire, consumiendo el electrolito y pasivando sitios activos de cátodo y ánodo [32]. El uso de un medio muy ácido como 0.1M de HCl promoverá la corrosión

espontanea del zinc debido a la HER, por lo que, la estabilidad termodinámica y eficiencia de la ZAB se vería comprometida [33]. Una alternativa común es el uso de electrolitos neutros, los cuales promueven la evolución del hidrógeno usado en la sal (ej. Cl_2) que reacciona con el hidrógeno y oxígeno modificando el pH de la solución, además la ORR y OER se ve limitada en este medio [34].

El electrolito por excelencia en el desarrollo de ZABs es el 6 M de KOH, debido a su alta solubilidad de ZnO (retardando la pasivación del Zn) y su alta conductividad iónica [Fig. 3], además se han empleado múltiples modificaciones que permiten mejorar la estabilidad y desempeño de la ZAB [35].

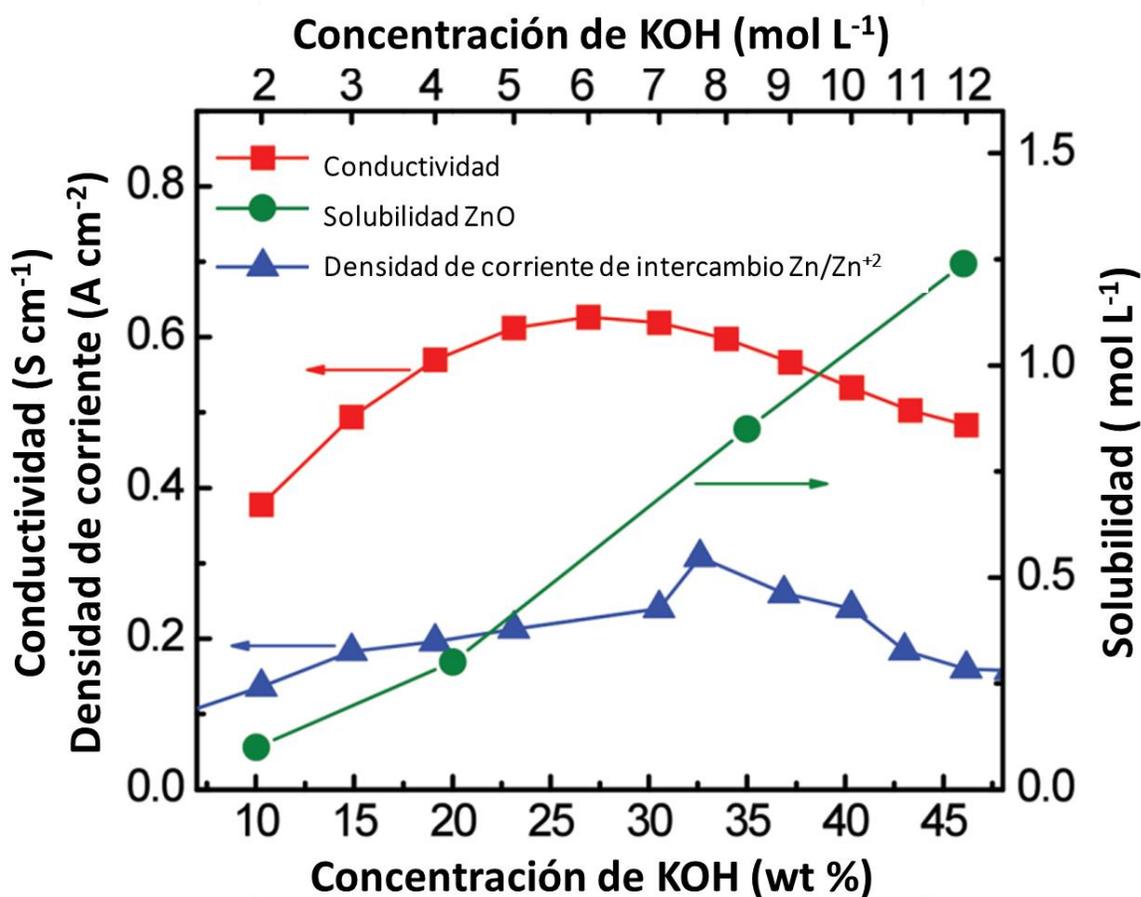


Fig. 3: Propiedades del KOH en función de la concentración [36].

El electrolito de las ZABs (6 M de KOH) presenta múltiples problemáticas por resolver, una de ellas es la HER, una reacción parasita presente por la interacción de zinc y agua, juega un papel importante dentro de la ZAB, ya que produce cambios de forma, corrosión y un constante proceso de deposición y disolución de especies insolubles, disminuyendo la capacidad específica extraída del material [37].

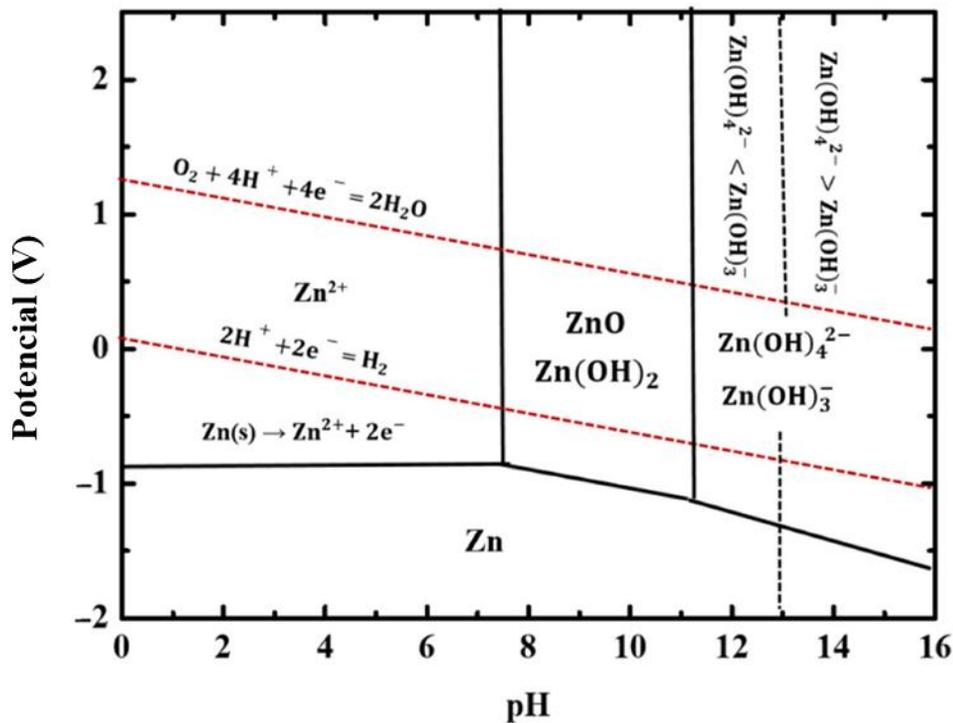


Fig. 4: Diagrama de Pourbaix a 25°C [38].

En la **Fig. 4** se observa que la tendencia del zinc metálico en presencia de 6 M KOH (pH = 14.78) es inestable por lo que tiende a formar complejos. Se han reportado múltiples especies envueltas en el proceso de disolución del zinc (Zn^{2+} , $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$). La especie $Zn(OH)_2(aq)$, producto de la HER, en conjunto a los efectos de difusión, pH y temperatura, puede producir la precipitación de $Zn(OH)_2$ provocando la pasivación del electrodo como resultado de un estado de menor energía del zinc en el medio. [39]

El proceso de pasivación se lleva a cabo por la formación de ZnO; sin embargo, este depósito se genera en 2 etapas [**Fig. 5**]. La etapa 1 consiste en la disolución del zinc en $Zn(OH)^{2-}_4(aq)$, que se acumula en regiones cercanas al electrodo de zinc como resultado de una lenta difusión de esta especie en el medio, a medida que la concentración de esta especie satura la solución cercana al electrodo, se produce ZnO sólido inactivando sitios activos del ánodo, a su vez el coeficiente de difusión permite que los iones OH^- interactúen con los sitios activos del electrodo. La etapa 2 se caracteriza por la formación de un depósito de ZnO compacto que evita la interacción del zinc metálico con el medio a través de una cubierta protectora en la superficie del electrodo (pasivación).

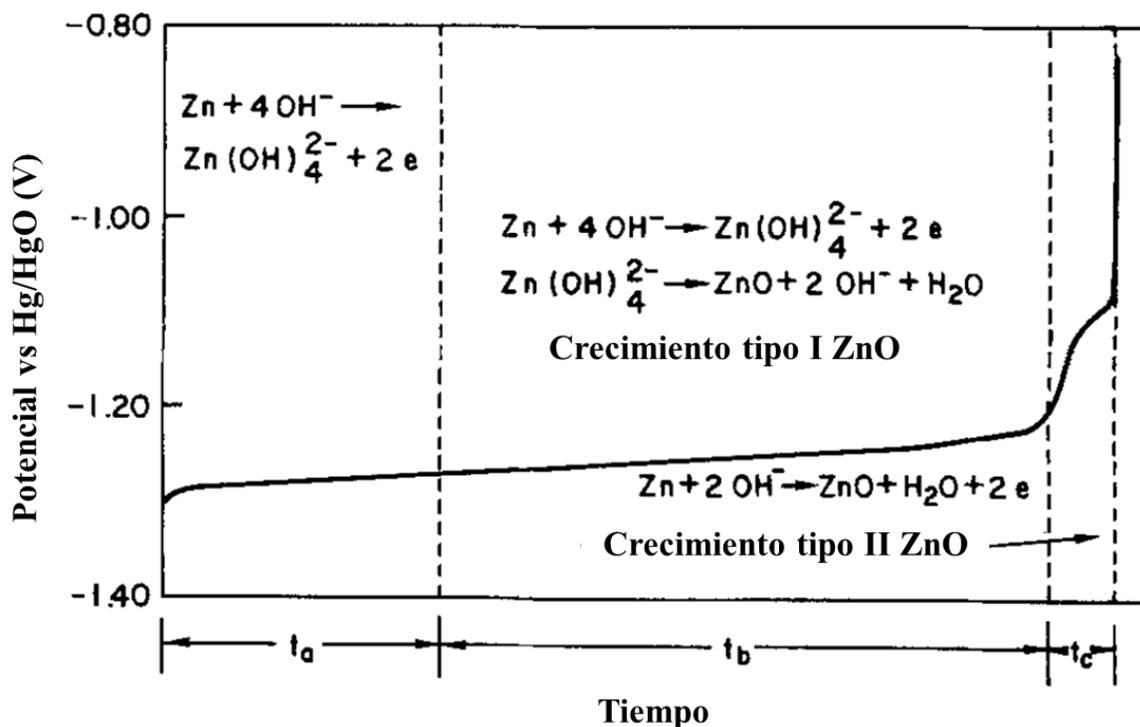


Fig. 5: Esquema propuesto para el proceso de pasivación del zinc en medio acuoso [29].

Otras problemáticas asociadas al electrolito son: crecimiento dendrítico (ocasionado por una deposición no homogénea durante los procesos de nucleación del zinc que puede ser mitigada por modificaciones fisicoquímicas del electrodo, así como uso de aditivos en el electrolito [40]), pasivación (formación de un depósito compacto en la superficie del electrodo, una alternativa es el uso de acetato de zinc y alcoholes que modifican la cinética de la disolución [41]), formación de carbonatos (compuestos insolubles resultados de las impurezas del aire, el uso de celdas fluídicas con gran reservorio de KOH [42] y modificaciones en el electrodo de aire, son algunas propuestas a este problema), inundación del electrodo de aire, deshidratación del electrolito (la primera se asocia a un mal diseño del electrodo de aire, la segunda a la naturaleza del 6 M de KOH, sin embargo ambas problemáticas pueden verse disminuidas por el uso de geles poliméricos para una mayor retención de la humedad del medio[43]) y corrosión de carbono (comúnmente debido a la corrosión del soporte presente en el electrodo de aire, ocurre a altos potenciales y se relaciona con una alta resistencia asociada a la baja cristalinidad del carbono [44]).

2. 3. 1. Modificaciones en la composición del electrolito acuoso en medio básico

La corrosión del electrodo de zinc es una problemática asociada a varias reacciones, a medida que se realizan modificaciones en las dimensiones del electrodo, este se vuelve más reactivo, por lo que no solo mejora la eficiencia de la ZAB, sino que también promueve la corrosión del mismo. A través del uso de inhibidores de corrosión orgánicos, inorgánicos (KF , K_3BO_3 , K_3PO_4 , K_3AsO_4 , K_2CO_3) y compuestos ($\text{CH}_3\text{OH-KOH}$) se puede beneficiar la estabilidad termodinámica del zinc [45].

Los cambios de forma en ZABs secundarias, efecto de la corrosión y, múltiples procesos de nucleación y disolución, pueden ser mitigados con el uso de surfactantes, los cuales debido a su naturaleza (hidrofóbico o hidrofílico) pueden ser orientados hacia la superficie del electrodo de zinc evitando la acumulación de iones generadores de dendritas. Uno de los surfactantes más conocidos es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) el cual promueve un crecimiento preferencial de los planos cristalinos presentes en la estructura del zinc ((103) y (002), característicos por tener la mayor protección a la corrosión) permitiendo una mayor capacidad específica de la ZAB [46, 47].

La mayor limitante en el desarrollo de las ZABs, actualmente es la retención de electrolito. El uso de geles electrolíticos poliméricos (GPEs) ha tomado gran interés por parte de la comunidad científica, promoviendo múltiples sistemas, los cuales no solo modifican el rendimiento de la batería, sino también, el mecanismo a través del cual se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. Dependiendo del GPE utilizado, las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas cambiarán o no. Es importante mencionar que, debido a la problemática de retención de electrolito, algunos investigadores han propuesto el uso de sistemas que no requieren de electrolitos acuosos, llamados electrolitos de estado sólido o cuasi sólido. Estos electrolitos se caracterizan por su alta durabilidad, sin embargo, presentan una alta resistencia a la conductividad iónica y el mecanismo bajo el cual operan cambia completamente [48].

2. 3. 2. Electrolitos poliméricos gelificados (GPEs) en ZABs

Una de las aplicaciones más comunes de los GPEs es como agente gelificante ya que tiende a hincharse, disminuyendo la cantidad de electrolito empleado en la ZAB y promoviendo la retención del mismo [49]. La principal contribución del uso de GPEs se debe a la diferencia en el mecanismo a través del cual se transportan las especies en el

electrolito, a medida que se confinan las especies en el electrolito, se promueve el mecanismo de ion libre (mecanismo de Grotthuss) dejando de lado el mecanismo facilitado por vehículo (transportado por difusión) lo que permite reducir los sobrepotenciales en los procesos de carga y descarga de la ZAB.

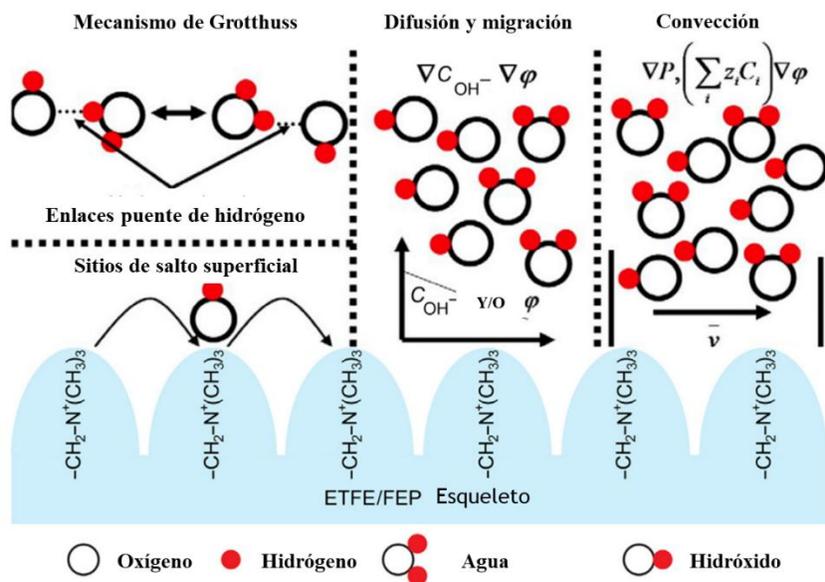


Fig. 6: esquema de diversos mecanismos de transporte de iones OH^- [50].

Mecanismo de Grotthuss: consiste en una molécula con carga, que se transporta a través de moléculas estacionarias (que complementan la carga de la molécula que se transporta) hasta llegar a la posición indicada. Es importante mencionar que el mecanismo de Grotthuss es diferente al de saltos entre grupos funcionales (hopping sites), si bien ambos consideran un transporte mediante enlaces puentes de hidrogeno, el mecanismo de Grotthuss considera las moléculas de agua interactuantes con los grupos funcionales (siendo un mecanismo de transporte facilitado que requiere menor energía que los procesos difusivos. Por otro lado, el mecanismo de hopping sites, es uno de los mecanismos que mayor energía requieren y a su vez, uno de los mecanismos más selectivos que existen, debido a que no considera las moléculas de agua este proceso se asocia con electrolitos de estado sólido, pero también se encuentra presente en QSE con fases cristalinas[51]. El incremento de temperatura genera un cambio en la predominancia de los mecanismos, ya que los enlaces puentes de hidrogeno se expanden hasta posteriormente romperse y ser mecanismos controlados por difusión [52].

La principal aplicación de los GPEs en ZABs se debe al avance tecnológico, así como la búsqueda de dispositivos flexibles, por lo que el uso de GPEs con propiedades de

retención de electrolito no son suficientes, sino que también permitan su uso como separador físico entre ánodo y cátodo. Este tipo de electrolitos, suelen utilizar membranas poliméricas activadas en 6 M de KOH (y aditivos orgánicos) y reciben el nombre de electrolitos cuasi-sólidos (QSEs). Estos electrolitos además de obtener propiedades de los aditivos, promueven la reducción de la HER, evitan los cambios de forma y proporcionan estabilidad electroquímica a los electrodos [53].

Existe una gran controversia en el uso y diseño de QSEs debido a que estos suelen ser confundidos con separadores, comúnmente para esta aplicación se usan membranas porosas que separan a los electrodos y en ocasiones permiten el flujo selectivo de especies [54]. Por otro lado, los QSEs deben tener características específicas como estabilidad química, dimensional y electroquímica en medios altamente corrosivos, además de tener la capacidad de impregnarse de electrolito, gran conductividad iónica y permeabilidad selectiva de iones. Los gradientes de presión hidrostático, de presión de vapor y de potencial eléctrico son algunos de los fenómenos presentes y se verán afectados por las propiedades del QSEs.

Los QSEs han sido clasificados de acuerdo a su morfología [Tabla 1]. Su aplicación en ZABs les ha otorgado otra clasificación de acuerdo a la composición, síntesis y estructura (inversión de fase, electro hilado, porosas modificadas, ion solvatadas, intercambio aniónico e intercambio catiónico) [55].

Tabla 1: Clasificación morfológica de QSEs.

Clasificación		Características	propiedades
Porosas	Macroporosa	Poros mayor a 50nm	Separa solutos mecánicamente debido al tamaño de poro
	Mesoroporosa	50 nm < tamaño de poro > 2 nm	
	Microporosa	2 nm > tamaño de poro	
No porosas		De naturaleza orgánica o inorgánica, sin presencia de poros	El transporte ocurre por mecanismos de solución difusión.

Los QSEs sintetizados por técnicas de electrohilado, poseen propiedades superiores a las sintetizadas mediante casting, como: mayor estabilidad química, dimensional y mecánica, además, pueden ser altamente modificadas mediante su síntesis. La síntesis

por medio de electrohilado permite el control del tamaño de diámetro de las fibras y este puede ser ajustado modificando las propiedades de la solución, condiciones ambientales, presión y potencial eléctrico. Este método ha sido utilizado para síntesis de membranas poliméricas, y recientemente se ha empleado para síntesis de nano fibras de cerámica, metal y material compósito [56].

El uso de (Polivinil alcohol) PVA y (Acido Poli Acrílico) PAA en el desarrollo de QSEs se debe a su bajo costo, su amplio campo de aplicación y a las propiedades que presenta. Algunas propiedades específicas que le permiten desempeñar un buen papel en las ZABs son: poseer grupos -OH, que le permiten ser materiales altamente hidrofílicos y con alta presencia de enlaces puentes de Hidrogeno, confiriéndoles la propiedad de ser membranas de intercambio aniónico, promoviendo la conductividad de iones OH^- [57].

A pesar de ser altamente conductivos, los QSEs carecen de baja resistencia mecánica, por lo que suelen romperse fácilmente. El entrecruzamiento de los grupos funcionales de las cadenas poliméricas ha sido ampliamente utilizado, una de las más conocidas, PVA-PAA, que tiene propiedades como alta conductividad iónica y alta resistencia mecánica que puede ser aumentada a través de la reticulación de los polímeros [58].

La capacidad de absorción del electrolito se encuentra altamente relacionada con el funcionamiento y tiempo de vida útil de batería, se espera que un bajo hinchamiento anisotrópico del QSEs en conjunto con una alta retención de electrolito y buena conductividad iónica permita una mayor eficiencia de la ZAB. Dicho de otra forma, un QSE con baja estabilidad dimensional (alto grado de hinchamiento) promueve una alta absorción de electrolito, en contraparte, a medida que el electrolito se agote la resistencia de la ZAB aumentará debido a una baja o nula interacción entre electrodos [58].

2. 3. 3. Uso de dióxido de Silicio (SiO_2) para la retención de KOH

Debido a la limitada capacidad de electrolito que poseen los QSEs y los procesos que generan el agotamiento de electrolito (principalmente HER y evaporación) se ha propuesto el uso de agente higroscópicos que permitan absorber la humedad del medio o amentar la retención del electrolito [59]. La sílice, uno de los materiales previamente reportados en QSEs compositos [9], posee propiedades que le permiten ser un buen candidato para su uso en el material compositos, ya que tiene un bajo coeficiente de expansión térmico ($7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) por lo que la estructura del material compósito se mantiene estable a los cambios de temperatura [60].

Por otro lado, la morfología de la partícula juega un papel fundamental en las propiedades del material compósito. Las esferas de sílice nano particuladas poseen una gran área superficial y presentan 3 grupos funcionales en su superficie (Hidroxi aislado, hidroxi unido por enlaces puentes de hidrógeno y siloxano), la partícula se caracteriza por ser hidrofílica aunque posee grupos hidrofóbicos (grupos siloxano), su interacción con el agua se encuentra ligada a los grupos funcionales que la componen, ya que la sustitución de los grupos hidroxi por grupos hidrofóbicos propician la hidrofobicidad superficial de la partícula [61]. Comúnmente suelen emplearse partículas esféricas porosas o lisas en aplicaciones higroscópicas, pero algunos estudios de citotoxicidad en membranas celulares muestran que no solo la adherencia está dada por los grupos funcionales, sino también por factores como el tamaño, la forma, la carga neta, y la rigidez [62], por lo que cambios en estos factores podría mejorar la adherencia y el confinamiento de las partículas de sílice en QSEs.

Otro factor importante para el uso de sílice en QSEs son las propiedades eléctricas que presenta, debido a que la sílice es un semiconductor, se ha demostrado que su aplicación en materiales compuestos muestra una reducción en la conductividad siendo inferior a la del polímero por sí solo [63].

3. Diseño y optimización de electrolitos cuasi-sólidos

Para el diseño de QSE eficientes y funcionales que impulsen una comercialización masiva de las baterías flexibles de zinc-aire (FZAB, por sus siglas en inglés), es fundamental abordar dos aspectos clave. Siendo el primero, la irreversibilidad inherente a este sistema, y el segundo, las restricciones derivadas de la incorporación de una membrana polimérica entre los electrodos de la FZAB.

3. 1. Irreversibilidad de las FZAB recargables

Debido a los avances en el diseño y evaluación de las ZABs [Fig. 7], las principales limitaciones reportadas en estos sistemas están relacionadas con los electrolitos acuosos, tanto en configuraciones estáticas como de flujo. En estos diseños, la gran cantidad de KOH 6 M minimiza los problemas asociados al contraelectrodo (electrodo de

zinc) y al electrolito (6 M de KOH + 0.2 M de acetato de zinc), haciendo que sus efectos sean prácticamente despreciables durante los procesos de descarga.

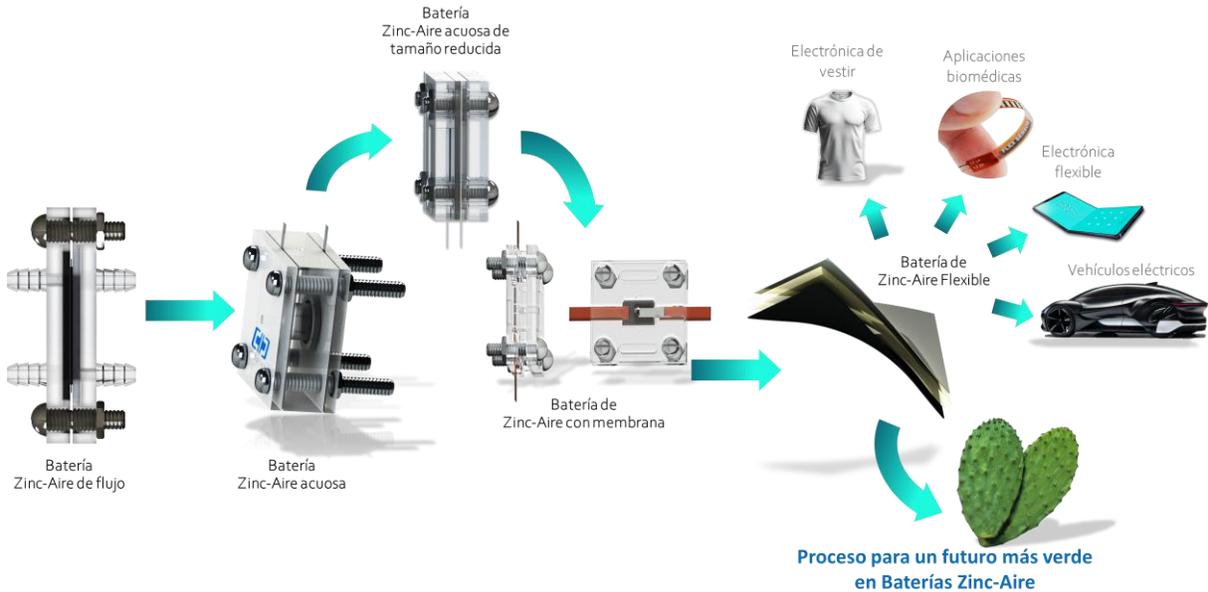
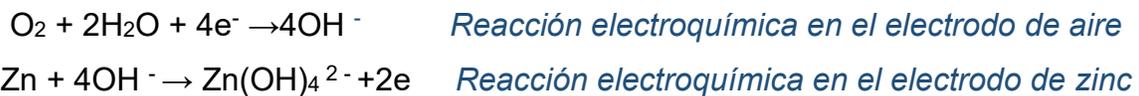


Fig. 7: Evolución y tendencia en el diseño de Baterías de zinc-aire.

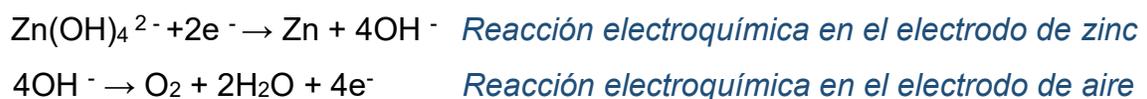
En la descarga de la ZAB, como consecuencia del rápido transporte del ion zincato, $Zn(OH)_4^{2-}$, desde la superficie del electrodo de zinc hasta el seno de la solución, la pasivación del electrodo de zinc se ve prácticamente inhibida.

Reacciones electroquímicas en el proceso de descarga de las ZABs



Sin embargo, este mismo fenómeno también limita los procesos de nucleación del zinc, afectando su deposición durante la recarga, aumentando los potenciales de carga y disminuyendo la eficiencia energética de la ZAB.

Reacciones electroquímicas en el proceso de carga de las ZABs



La irreversibilidad de las baterías de zinc-aire acuosas está principalmente asociada al desgaste de los electrodos, lo que reduce progresivamente los sitios activos y, eventualmente, conduce a una falla súbita del dispositivo. En el caso del electrodo de aire, los procesos de reestructuración superficial, como la aglomeración de material catalítico, junto con fenómenos corrosivos durante la carga, provocan una disminución del área electroactiva [64]. Esto se debe al desprendimiento del material catalítico y a la formación de carbonatos. Durante la descarga, el principal desafío del electrodo de aire es la generación de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , que envenena el electrocatalizador y reduce la eficiencia energética del sistema [65]. No obstante, en las FZABs, estos problemas no suelen ser los de mayor impacto; en su lugar, las principales limitaciones están asociadas al comportamiento del electrolito y del electrodo de zinc.

En las FZABs, la incorporación de un EQS reduce significativamente la cantidad de electrolito y disminuye la distancia entre los electrodos. Esta configuración favorece el proceso químico del ion zincato, $Zn(OH)_4^{2-}$, que, al superar la concentración máxima permitida por el electrolito, conduce a la formación de depósitos de ZnO poco solubles e irreversibles para la nucleación del zinc. Como consecuencia, el electrodo de zinc se inactiva progresivamente, lo que eventualmente provoca la falla del sistema ZAB.



3. 2. Efectos adversos de la incorporación de un EQS en FZABs

Es ampliamente reconocido que la integración de una barrera física, como los QSE, en sistemas electroquímicos conlleva una reducción en la conductividad iónica de los iones OH^- . Como resultado, el rendimiento de las FZABs suele ser inferior al de los sistemas acuosos [66]. Además, la cantidad limitada de electrolito restringe la capacidad específica de las FZABs, lo que se traduce en densidades de corriente más bajas y tiempos de operación significativamente reducidos. Sumado a lo anterior, los problemas de carbonatación se vuelven mayormente relevantes en sistemas que incorporan QSE, siendo un fenómeno derivado de la interacción del electrolito con impurezas presentes en el aire y con los productos de corrosión del carbono. Esta acumulación de carbonatos reduce la conductividad iónica, desactiva los sitios activos en los electrodos e hidrofiliiza el electrodo de aire. Como consecuencia, se acelera la evaporación del electrolito y se

ve comprometida la eficiencia de la interfaz trifásica en el electrodo de aire, afectando negativamente el rendimiento electroquímico del sistema [67].

Para mitigar estas problemáticas, se han desarrollado una gran cantidad de QSEs, en los cuales se implementan recargas mecánicas (recarga de electrolito y sustitución del electrodo de zinc) con el objetivo de prolongar los tiempos de operación y el ciclaje de las FZABs. Adicionalmente, la fabricación de QSE con espesores de varios milímetros (2-6 mm) puede retrasar los efectos de evaporación del electrolito y la pasivación del electrodo de zinc [68]. Sin embargo, esta estrategia con lleva una reducción significativa en la densidad energética volumétrica del sistema. En cualquiera de estos casos, dichas soluciones no representan una alternativa viable para la implementación práctica de las ZABs.

3. 3. Optimización de QSE para FZABs

Como anteriormente se ha mencionado, el mecanismo de Grotthuss es el mecanismo de transporte iónico que menor energía requiere, llegando a superar los procesos difusivos. Es por esto que una optimización química y física del material juegan un papel clave.

Para disminuir la presencia del mecanismo de hopping sites, que requiere mucha energía para llevar a cabo el transporte de iones, se busca reducir la presencia de fases cristalinas en la matriz polimérica del QSE. Existen diversas estrategias para modificar el grado de cristalinidad de los polímeros, una de ellas es mediante la sustitución de cationes de los grupos funcionales del polímero [69], haciendo que el cambio de tamaño de estos cationes distorsione la estructura cristalina del material. Otra alternativa es mediante la incorporación de agentes externos [70], de tal forma que la interacción compósita de los polímeros aumente los efectos de repulsión y atracción. Otra estrategia es mediante el uso de agentes plastificantes [71] que aumenta el espacio libre entre cadenas poliméricas. En cualquiera de los casos, la disminución de la cristalinidad del polímero impacta en la capacidad de absorción de electrolito, las propiedades mecánicas y su desempeño electroquímico.

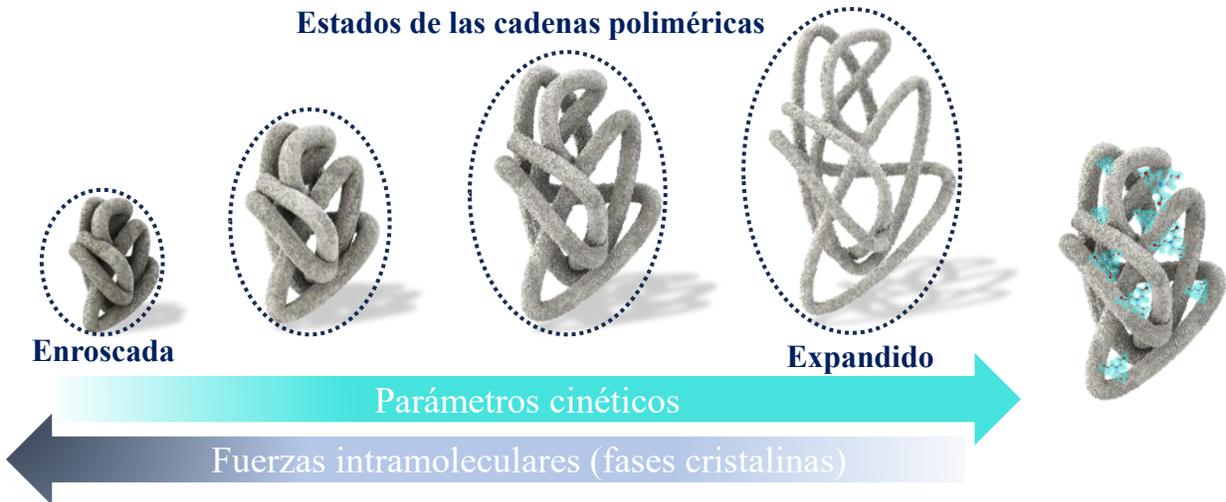


Fig. 8: Esquema representativo de la síntesis de QSE y la formación de las fases amorfas.

En la **Fig. 8** se presenta un esquema gráfico de la reducción de fases cristalinas durante el proceso de síntesis de QSEs partiendo de polímeros ya sintetizados y no de monómeros. En el primer paso se muestra la forma del polímero antes de ser hidratado, resaltando su alto grado de compactación. Posteriormente se presentan 3 pasos asociados con la distorsión de las fases cristalinas y el aumento de espacio libre; para lograr esto, es necesario disminuir las fuerzas intramoleculares (enlaces puentes de hidrogeno) a través de parámetros cinéticos como el tipo de solvente, la temperatura y la agitación. Finalmente, para mantener el espacio libre entre las cadenas poliméricas es necesario añadir un agente externo que evite la formación de fuerzas intramoleculares al evaporar o extraer el solvente, de tal forma que al hidratar el QSE, este permitiría la permeación de una mayor cantidad de electrolito y el transporte iónico se verá favorecido. Otra serie de estrategias para aumentar el espacio libre en la matriz polimérica es mediante la formación de poros, esta puede ser inducida química o físicamente. Mediante el uso de agentes químicos formadores de poros como el óxido de polietileno (PEO, por sus siglas en inglés) o el Polietilenglicol (PEG, por sus siglas en inglés) [72], se forman cavidades de tamaños micrométricos. Mediante el método de síntesis es posible formar cavidades físicamente inducidas, un rápido proceso de solidificación como lo es el método de inversión de fase tiende a generar poros [73] y, el método de electrohilado, debido a la formación de fibras micro y nanométricas que se interconectan entre si presentan la presencia de cavidades [74]. Como resultado del gran tamaño de

los poros, este tipo de modificaciones favorecen el transporte iónico controlado por difusión y debido al aumento del área superficial los procesos de evaporación de electrolito podrían verse favorecidos.

Finalmente, una de las maneras de mejorar la cantidad de electrolito adsorbido y la retención de este, es mediante la adición de aditivos inorgánicos, siendo el de mayor relevancia para este trabajo el SiO_2 . Si bien, la interacción compósita de los aditivos inorgánicos no modifica la superficie ni la estructura de algunos polímeros [75], en otros si la modifica al prolongar los tiempos de evaporación de solvente debido a las propiedades higroscópicas del SiO_2 y, este mismo factor favorece la retención del electrolito. Electroquímicamente en la conductividad iónica mejora al optimizar la concentración de SiO_2 en la matriz polimérica y se asocia a la distorsión de las cadenas poliméricas [76, 77].

II. Justificación

Las baterías de zinc-aire son una tecnología sustentable, segura y con gran capacidad de almacenamiento energético. Sin embargo, para la comercialización de este sistema se requieren modificaciones asociadas al electrolito y al diseño de la batería que puede ser solventada mediante la incorporación de electrolitos de estado cuasi-sólido (QSEs). A pesar de ser ampliamente estudiados los QSEs, estos presentan problemas de retención de electrolito, conductividad iónica reducida y formación de carbonatos, lo que, limita el tiempo de vida útil y las condiciones de operación de la batería.

En esta tesis de maestría se propone la modificación química, estructural e incorporación de SiO₂ en QSEs a base de PVA. Este QSE optimizado será obtenido mediante técnicas avanzadas y escalables (electrohilado y la evaporación de solvente) con la finalidad de obtener baterías de zinc-aire flexibles, ultra delgadas y con una capacidad de almacenamiento energético superior a los sistemas de ion-litio comerciales.

III. Hipótesis

La incorporación de electrolitos cuasi-sólidos optimizados a través de modificadores químicos, estructurales e incorporación de nanopartículas higroscópicas, mejorará la retención y absorción del electrolito, estas optimizaciones favorecerán las interacciones de las interfaces, lo que resultará en un tiempo de vida de la ZAB al menos dos veces mayor, una capacidad de almacenamiento energético superior a 5 mAh cm^{-2} y con la capacidad de operar a densidades de corriente de 10 mA cm^{-2} en sistema flexibles.

IV. Objetivos

Objetivo General

Desarrollar electrolitos cuasi-sólidos a base de PVA optimizando sus propiedades fisicoquímicas mediante modificadores estructurales, químicos y nanoestructurados para su uso en baterías flexibles de zinc-aire.

Objetivos Específicos:

- a) Fabricar una batería de zinc-aire flexible optimizando el diseño para una correcta evaluación y repetibilidad de los resultados.
- b) Elaborar un EQS a base de polímeros sintéticos a través de dos técnicas de síntesis (electrohilado y casting) agregando aditivos.
- c) Sintetizar, caracterizar e incorporar SiO_2 nanoestructurado en QSE optimizados.
- d) Elaborar un EQS con componentes biodegradables, estables en condiciones alcalinas y modificados estructuralmente manteniendo su biodegradabilidad.
- e) Estudiar electroquímica y fisicoquímicamente los efectos del QSE optimizado en la batería flexible de zinc-aire.

V. Metodología

Reactivos

Todos los reactivos químicos se utilizaron tal como se recibieron, sin purificación previa. Alcohol polivinílico (PVA, Mw 146,000-186,000, Sigma Aldrich), ácido poliacrílico (PAA, Mw 450,000, Sigma Aldrich), Poliacrilato de potasio (PAAK, Sigma Aldrich), óxido de polietileno (PEO, Mw 100,000, Sigma Aldrich), trietanolamina (TEA, MEYER, 99%), hidróxido de potasio (KOH, MacronTM, 86%). Se utilizó agua desionizada para la preparación de todas las soluciones, tetraetil ortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich, 99%), salicilato de sodio (Sigma Aldrich, 99.5%).

Síntesis de QSEs a base de polímeros sintéticos elaborados por método de casting

a) Membrana PVA-PAA

Se mezclaron dos soluciones previamente elaboradas, una de PVA y otra de PAA, ambas al 10% peso/volumen, utilizando agua desionizada como solvente. Las soluciones fueron agitadas con ayuda de un agitador magnético durante 24 h para favorecer el entrecruzamiento químico de los polímeros, posteriormente una porción de la mezcla fue vertida y secada para la obtención de una película de 80 μm de espesor aproximadamente. Después se le aplicó un tratamiento térmico a 160 °C durante 1 hora para mejorar la estabilidad química del material.

b) Membrana PVA-PAAK

Se utilizó la misma metodología cambiando la solución de PAA por una de PAAK al 0.85%, debido a que la película sintetizada presentó buena estabilidad química, el tratamiento térmico fue descartado.

c) Membrana PVA-PAAK-PEO

Se implementó la misma metodología de la membrana de PVA-PAAK, adicionando 0.025 g de PEO en la solución de PAAK.

Síntesis de QSE a base de polímeros sintéticos elaborados por método de electrohilado

En todos los casos, las soluciones empleadas fueron elaboradas de la misma forma que por el método de evaporación de solvente y el equipo utilizado para hacer el electrohilado fue un aparato de electrohilado (GIGA IE®) con colector rotatorio.

a) Membrana PVA-PAA E

Las condiciones empleadas en el desarrollo de esta membrana consistieron en un caudal de 3 mL h⁻¹, 20 kV y 2000 rpm en un rango de humedad de 35 a 45%. Posterior al electrohilado, la membrana se sometió a tratamiento térmico a las mismas condiciones que las membranas elaboradas por evaporación de solvente.

b) Membrana PVA-PAAK E

Para la obtención de esta membrana se utilizó un caudal de 9 mL h⁻¹, 20 kV y 3000 rpm. A pesar de que la humedad del ambiente juega un papel muy importante en el desarrollo de esta técnica, no se observó estas dificultades con respecto a la humedad en el desarrollo de esta membrana.

Síntesis de QSE a base de polímeros biodegradables.

Membrana de PVA-mucílago

a) Extracción de mucílago de nopal

Para la extracción del polímero de interés (mucílago), se utilizó como materia prima el nopal *Opuntia ficus-indica* proveniente de Querétaro, México. El proceso inició con la remoción de la cutícula y las espinas del nopal, seguido de una limpieza con agua desionizada. Posteriormente, el nopal limpio se cortó en piezas de aproximadamente 1 × 1 cm y se sometió a un tratamiento térmico utilizando agua desionizada como medio (relación peso-volumen de 1:3) durante 1 hora a 80 °C bajo agitación constante. Los residuos sólidos fueron removidos y, una vez que la solución resultante se enfrió a temperatura ambiente, se mezcló con etanol en una relación de 1:2 bajo agitación continua. El sólido insoluble se separó y se secó a 60 °C.

b) Síntesis de membrana de PVA-mucílago

El QSE se desarrolló utilizando el método de evaporación de solvente. El PVA y el mucílago de nopal se disolvieron en una proporción de 1:0.085, respectivamente, utilizando agua como solvente a 80 °C. Una vez que los polímeros se disolvieron completamente, se añadieron 2 mL de TEA y la solución se agitó continuamente durante 2 horas. Posteriormente, una pequeña porción de la solución se vertió en una caja de Petri plástica y se secó a 60°C durante 4 horas. El polímero resultante se lavó con etanol para eliminar el exceso de TEA no interactuante y se secó nuevamente a 60°C durante 30 minutos.

Síntesis de SiO₂

Para el desarrollo de diferentes morfologías nanoestructuradas de SiO₂ se emplearon metodologías previamente reportadas, todas ellas basadas en el método tradicional de Stöber. las cuales se describen a continuación.

a) Nano esferas lisas de SiO₂

Se preparó una solución de 50 mL de Etanol, 5 mL de agua desionizada y 2 mL de TEOS, la cual fue agitada y expuesta a baño maría a 80 °C. Una vez alcanzada la temperatura, 5 mL de hidróxido de amonio fueron añadidos y se mantuvo la solución em constante agitación durante 1 hora. Transcurrido el tiempo, la mezcla fue diluida con ayuda de acetona y centrifugada a 5000 rpm durante 20 minutos. Los precipitados fueron separados y secados a 60 °C [78].

b) Nano esferas dendríticas de SiO₂

Se preparó una mezcla de 68 mg de TEA y 25 mL de H₂O, la cual fue agitada a 80 °C durante 30 minutos. Posteriormente se añadió 380 mg de CTAB y 168 mg de salicilato de sodio para ser mezclados durante al menos 1 hora. Finalmente se adicionó 4mg de TEOS a la solución y la mezcla se agitó suavemente a 80 °C durante 2 horas. inmediatamente después del tiempo de reacción la mezcla se diluyó con etanol y se centrifugó a 4000 rpm durante 10 minutos. Los precipitados fueron purificados mediante una su exposición a mezcla de HCl y etanol a 60 °C durante 24 horas y mediante tratamiento térmico a 350 °C durante 2 h en atmosfera de aire [79].

Síntesis de QSEs optimizados

a) Membrana PPP TEA

Se prepararon dos soluciones, una de ellas mediante la disolución 1 g de PVA y la otra mediante la disolución de 0.085 g de PAAK y 0.025 g de PEO ambas en 7.5 mL de agua desionizada, una vez preparadas ambas soluciones, se les añadió 1.2 mL de Trietanolamina (TEA) para posteriormente ser mezcladas con ayuda de un agitador magnético durante al menos 2 horas. Finalmente, la membrana fue sintetizada por el método de casting y lavada con etanol para eliminar el exceso de TEA no interactuante.

b) Membranas de PPP TEA -SiO₂

Se empleó la misma síntesis utilizada en la membrana de PPP-TEA, añadido 2% en peso de SiO₂. Los QSEs que incorporan SiO₂ dendrítico o esférico fueron nombrados como PPP TEA D y PPP TEA E, respectivamente.

Caracterización fisicoquímica

Se realizó espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) para el análisis de los grupos funcionales e interacciones presentes en el material compuesto, empleando un módulo ATR acoplado a un espectrómetro FTIR PerkinElmer. Microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) EOL JSM-7401F para el estudio morfológico de los materiales. Difractómetro de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para el estudio de las fases amorfas presentes en el material compuesto. Microscopio óptico (microscopio acoplado a micro-Raman HORIBA XploRA confocal) para el análisis de los cambios estructurales que sufre la membrana al ser hidratada.

a) Absorción de electrolito

Para calcular el KOH uptake ($\%KOH_{uptake}$), se cortaron trozos de membranas de 1 cm^2 y se activaron en KOH 6 M durante 24 horas, el $\%KOH_{uptake}$ se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\%KOH_{uptake} = \frac{m_{humeda} - m_{seco}}{m_{seco}} (100)$$

Donde m_{seco} y m_{humeda} son los pesos de la membrana sin humectar y humectada, respectivamente.

b) Cambio dimensional

Se activaron trozos de membranas de 1 cm^2 en KOH 6 M durante al menos 24 horas y se obtuvieron los siguientes valores:

$$\%\Delta A = \frac{A_f - A_o}{m_o} (100)$$

Donde A_o y A_f son el area de la membrana sin humectar y humectada, respectivamente.

Caracterización electroquímica

a) Pruebas de conductividad iónica (IC, por sus siglas en inglés)

Debido a que algunas de las membranas sintetizadas presentan poca estabilidad en presencia de agua (medio en el que se llevan a cabo pruebas para la determinación de IC), se desarrolló un dispositivo haciendo uso de un mini router CNC 3018 pro [Fig. 9],

este dispositivo consiste en de dos placas de acrílico, utiliza un arreglo de dos electrodos de papel carbón (previamente activados por ignición), así como, tornillos y tuercas para asegurar la correcta interacción de la membrana con los electrodos.

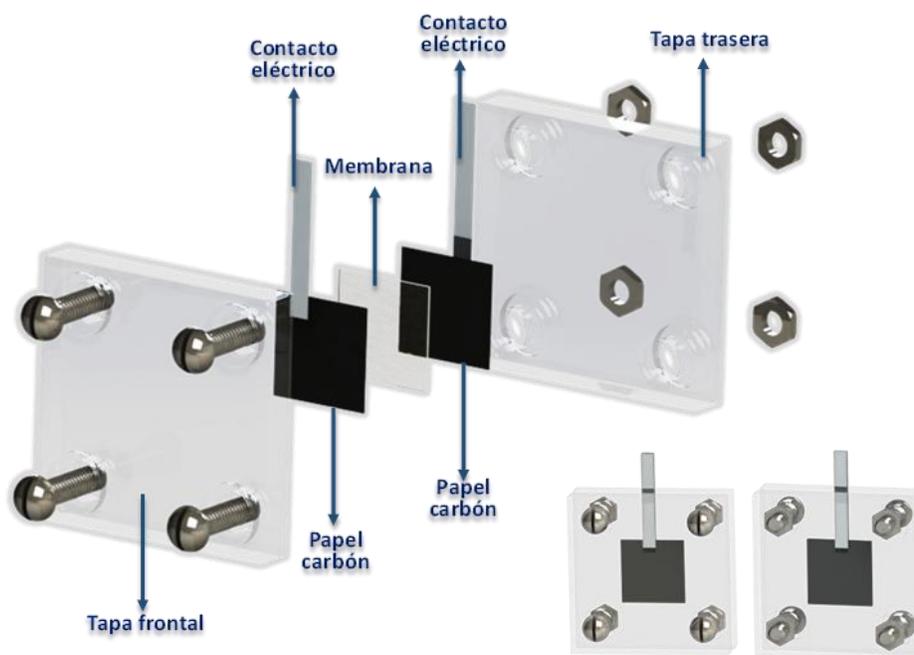


Fig. 9: Diseño de celda empleado para la evaluación de conductividad iónica.

La técnica empleada para medición de IC, fue la voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés), con un barrido de potencial 10 mV s^{-1} y una ventana de potencial de 0.2 V vs el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) o -0.2 V vs OCP. Esta técnica nos da como resultado una línea recta, que mediante el inverso de la pendiente en una gráfica I vs V podemos obtener la resistencia (R).

$$\sigma = \frac{l}{w h R}$$

Donde σ es la IC, l el largo de la membrana, w el espesor de la membrana, h la altura de la membrana y R la resistencia (el primer punto obtenido a altas frecuencias en el diagrama de Nyquist).

b) Pruebas en ZAB

Para las pruebas en ZAB, todas las membranas utilizadas fueron previamente activadas en 6 M de KOH durante al menos 24 horas, se utilizó como material catalítico 1 mg cm^{-2} de carga metálica y un trozo de zinc metálico como electrodo de zinc. Para asegurar un

correcto armado de la batería se empleó la EIS con perturbación de 10 mV vs OCP, en un rango de frecuencias de 100 KHz a 100 Hz. La técnica de Voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) se utilizó para la obtención de las gráficas de densidad de corriente (para la carga y descarga) y densidad de potencia, permitiendo realizar el análisis de las zonas atribuidas al sobrepotencial de activación del material catalítico, zonas atribuidas a las conductividades iónicas y eléctricas, así como las zonas limitadas por la transferencia de masa, las condiciones empleadas fueron las siguientes: barrido de potencial de 5 mV s⁻¹, desde el OCP hasta 0.6 V vs la referencia (en el caso de la descarga) y de OCP a 2.2 V vs la referencia (para el caso de la carga), en todos los casos la prueba fue detenida cuando los procesos fueron limitados por transporte de masa. Los ciclos de carga y descarga, se emplearon para ver la evolución del desempeño de la ZAB con el paso del tiempo (así como de los ciclos) al demandarle una corriente constante para carga y descarga, debido a las propiedades de cada sistema, el valor de la corriente fue variado, pero especificado en cada gráfica, permitiendo un análisis más profundo de las membranas desarrolladas en este trabajo. La capacidad específica se llevó a cabo mediante pruebas galvanostáticas que nos permitieron cuantificar la cantidad de corriente extraída (mA) por tiempo de duración (h) normalizada por el área de contacto de los electrodos (cm²) y realizar un análisis comparativo de los mA h cm⁻² que nos proporciona la batería con diferentes configuraciones y sistemas reportados en la literatura.

c) Pruebas en celdas simétricas

La evaluación de las membranas en celdas simétricas de Zn vs Zn fue llevada a cabo mediante un diseño tipo sándwich usando un trozo de zinc como ánodo y otro como cátodo. Este tipo de pruebas permite evaluar el efecto del QSE desarrollado en el electrodo de zinc. Para evaluar la resistencia a la corrosión se realizaron curvas de Tafel a una velocidad de potencial de 1 mV s⁻¹ en una ventana de potencial de -0.15 V vs OCP hasta 0.15 V vs OCP. La ciclabilidad y cambio de forma fue evaluado mediante ciclos de carga y descarga a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² durante 12 minutos por ciclo. Además, se realizó una descarga a una densidad de corriente a 10 mAcm⁻² para analizar el cambio de estructural presente en los procesos de descarga.

Capítulo I

Síntesis de QSE a base de polímeros sintéticos

VI. Resultados

Capítulo 1: Síntesis de QSE a base de polímeros sintéticos

i. Caracterización fisicoquímica y electroquímica

Con el objetivo de analizar las interacciones entre los grupos funcionales de los EQS sintetizados y evaluar sus propiedades para su aplicación en FZABs, se utilizó la espectroscopía FTIR

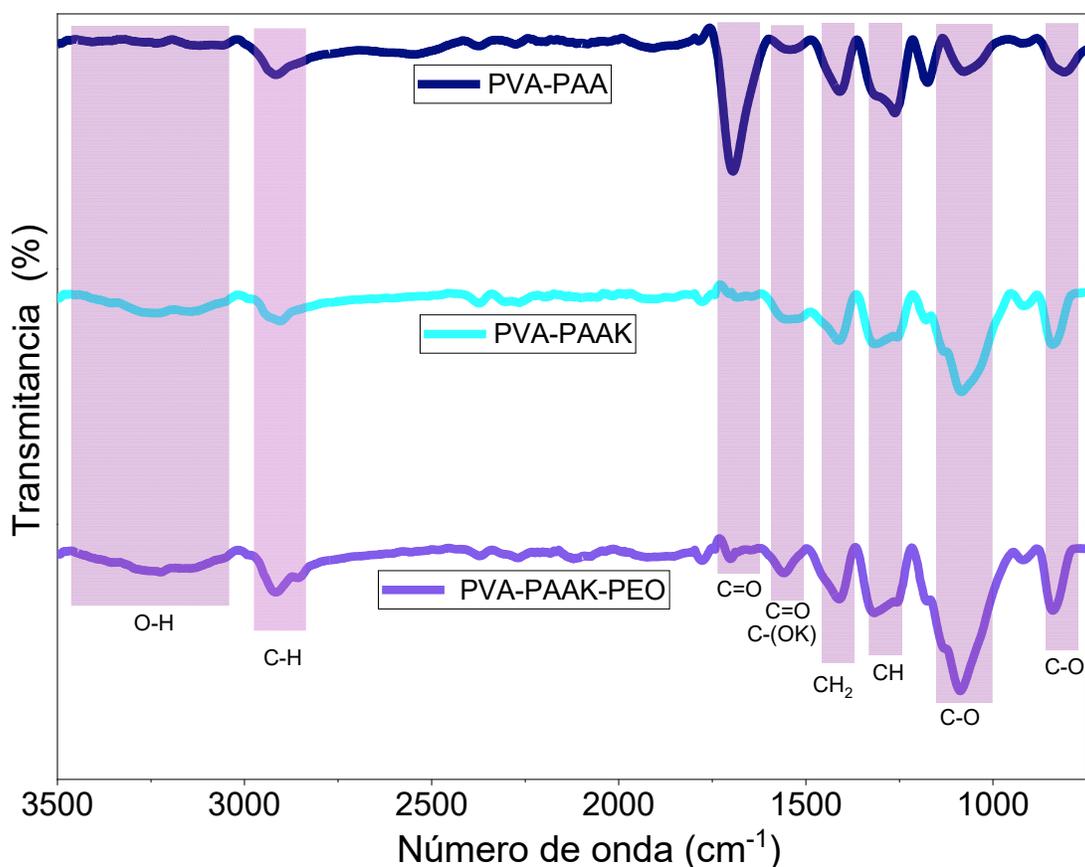


Fig. 10: Espectroscopía FTIR de las membranas elaboradas por el método de evaporación de solvente sin hidratación.

El espectro FTIR del QSE de PVA-PAA [Fig. 10] mostró una baja presencia de los enlaces C-O (1085 y 839 cm^{-1} , característicos de la esterificación del PVA-PAA), lo que, sugiere que la estabilidad en medios alcalinos (6 M de KOH) ocasionada por tratamiento térmico se debe a la reducción de la hidrofobicidad del material compósito (pérdida de grupos OH) y formación de subproductos de degradación y deshidratación (compuestos

anhídridos en el caso del PAA) y no al aumento del entrecruzamiento de las cadenas no interactuantes del PVA y PAA como se muestra en la **Fig. 11** [80–83].

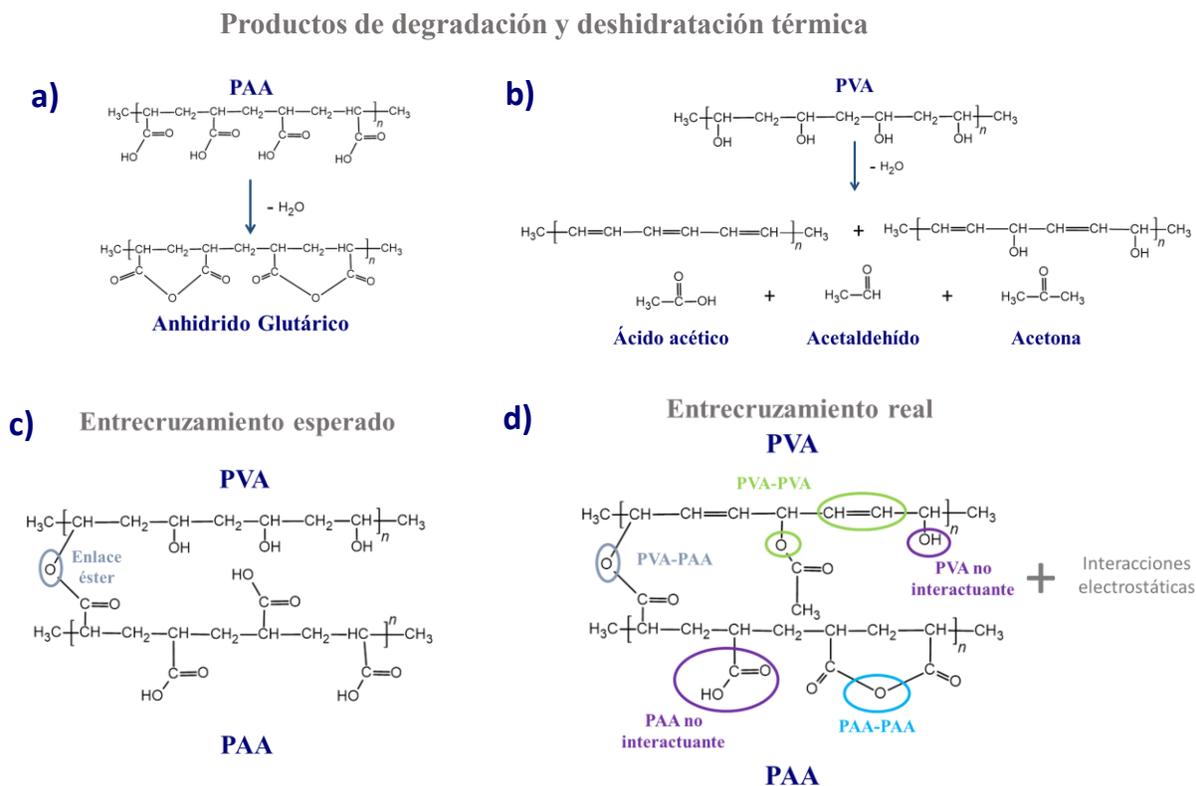


Fig. 11: Esquema representativo de las interacciones presentes en el QSE de PVA-PAA. a) deshidratación del PAA, b) degradación térmica y deshidratación del PVA, c) interacciones esperadas y d) interacciones reales del tratamiento térmico de PVA-PAA.

Por otro lado, las formulaciones propuestas para el desarrollo de las membranas con PAAK no han sido reportadas, por lo que, para el análisis de los espectros FTIR obtenidos se tomaron en cuenta las interacciones presentes entre el PVA-KOH, así como el entrecruzamiento del PVA-PAA neutralizando el PAA con NaOH y los subproductos de descomposición del PVA por hidrólisis alcalina. El espectro FTIR del PVA-PAAK mostró el aumento significativo del enlace éster (C-O-C, en 1085 y 845 cm⁻¹) sugiere un mayor grado de entrecruzamiento del PVA-PAAK, el aumento de la intensidad del pico en 1562 cm⁻¹ se encuentra estrechamente relacionado con la vibración del carboxilato de potasio [C=O-(OK)] que en conjunto con el desplazamiento del enlace carbonilo (1701 cm⁻¹) al usar PAAK presenta la formación de interacciones electrostáticas (C=O- ...K⁺ y

C-O...K⁺) lo que sugiere la interacción electrostática de las cadenas poliméricas de PAAK con los enlaces hidroxilos del PVA, como se muestra en la **Fig. 12** [84, 85].

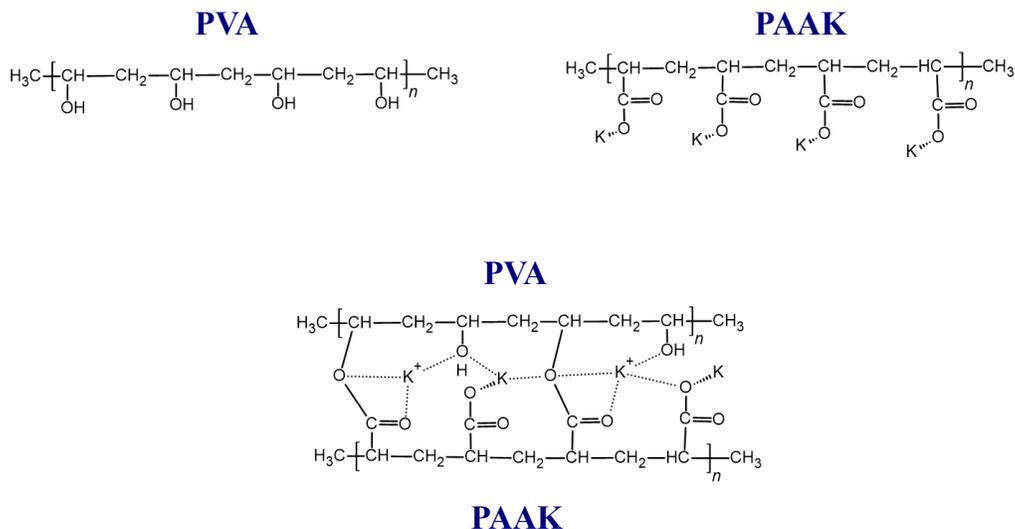
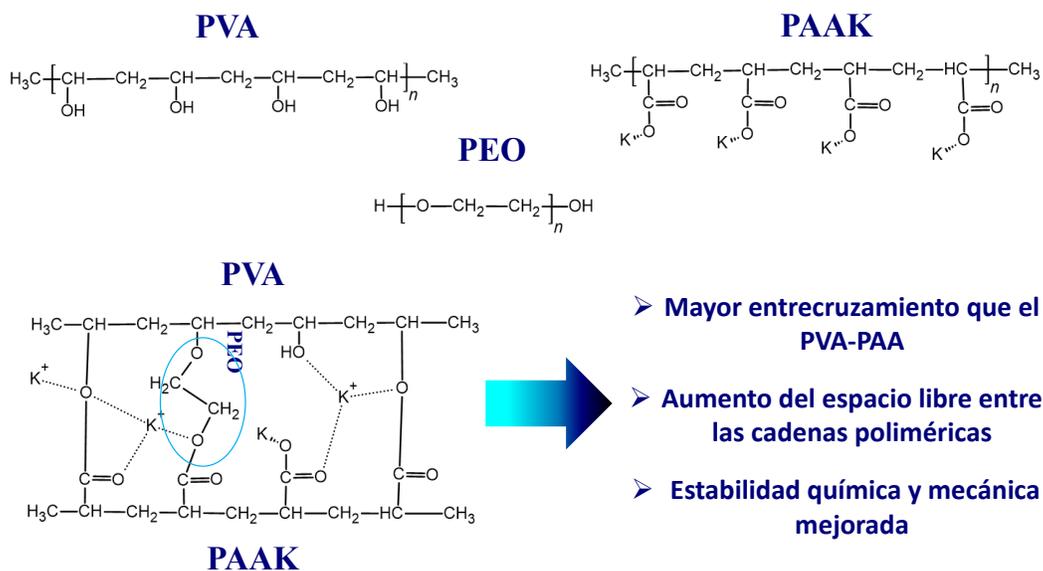


Fig. 12: interacciones presentes en el QSE de PVA-PAAK

El espectro de las membranas PVA-PAAK-PEO además de lo anteriormente descrito en la membrana PVA-PAAK muestra el aumento de las bandas C-O (1085 y 845 cm⁻¹) correspondientes al enlace éster sugieren la interacción de los grupos hidroxilo del PEO con cualquiera de las cadenas de polímeros no enlazadas del PVA o PAAK, actuando como un espaciador entre las cadenas poliméricas y reduciendo los efectos barrera como se muestra en la **Fig. 13**.



- Mayor entrecruzamiento que el PVA-PAA
- Aumento del espacio libre entre las cadenas poliméricas
- Estabilidad química y mecánica mejorada

Fig. 13: Interacciones presentes en el QSE de PVA-PAAK-PEO

El difractograma de rayos X [Fig. 14] reveló una ligera mayor cristalinidad en el PVA-PAAK en comparación con el PVA-PAA, atribuida a un mayor grado de entrecruzamiento como resultado del reacomodo orientacional de las moléculas en el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y subproductos, lo que sugiere una mayor estabilidad mecánica y química para su aplicación en ZABs flexibles. Por otro lado, el QSE basado en PVA-PAAK-PEO presentó una reducción significativa en la cristalinidad, evidenciada por el ensanchamiento de la reflexión de Bragg ubicada a 25° en 2θ . Este efecto se atribuye principalmente al papel del PEO como espaciador entre las cadenas poliméricas de PVA-PAAK, lo que incrementa el tamaño del cristalito y reduce las fases cristalinas, favoreciendo una mayor absorción de electrolito y mitigando los efectos barrera sin comprometer la estabilidad química del QSE en ambientes alcalinos como el 6 M de KOH [86, 87].

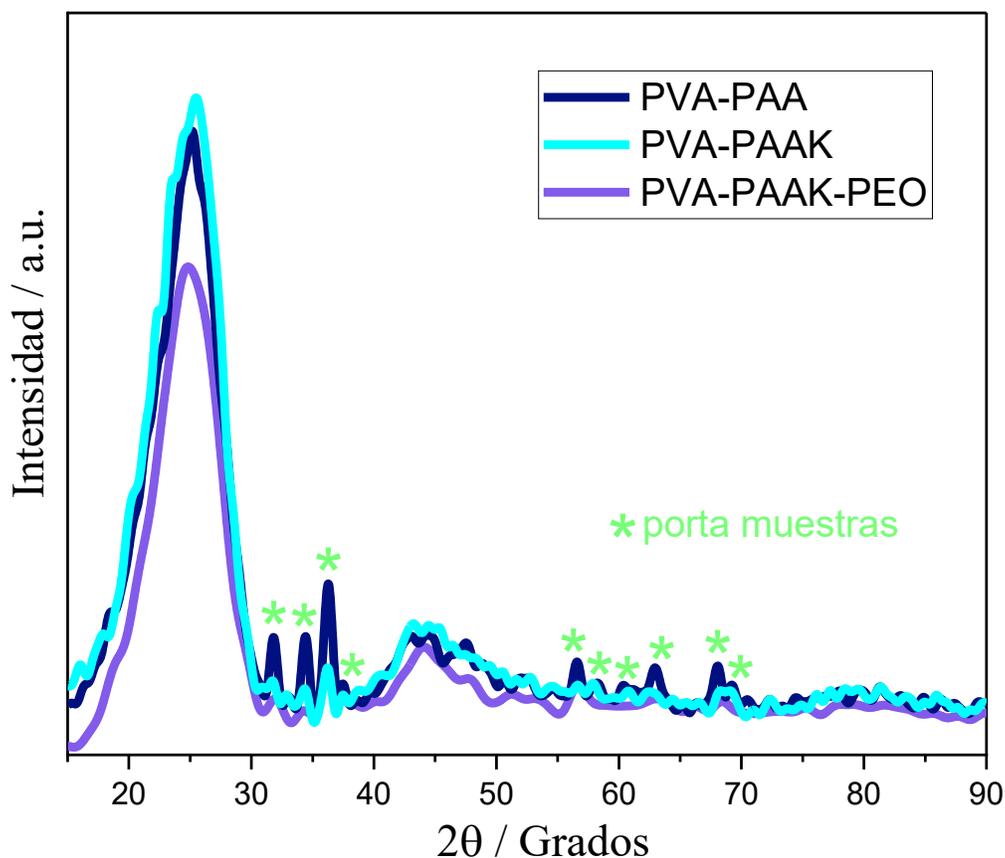


Fig. 14: XRD de los QSE sintetizados por el método de evaporación de solvente.

El análisis morfológico y los cambios estructurales inducidos por el hinchamiento de las membranas se presentan en la **Fig. 15**. En el caso de la membrana de PVA-PAA [**Fig. 15 a**], se confirma la ausencia de textura en estado seco. Además, el cambio morfológico resultante de la variación de volumen por hidratación es prácticamente insignificante, ya que solo se observa la formación de pequeñas cavidades de baja relevancia en comparación con la membrana en su estado seco.

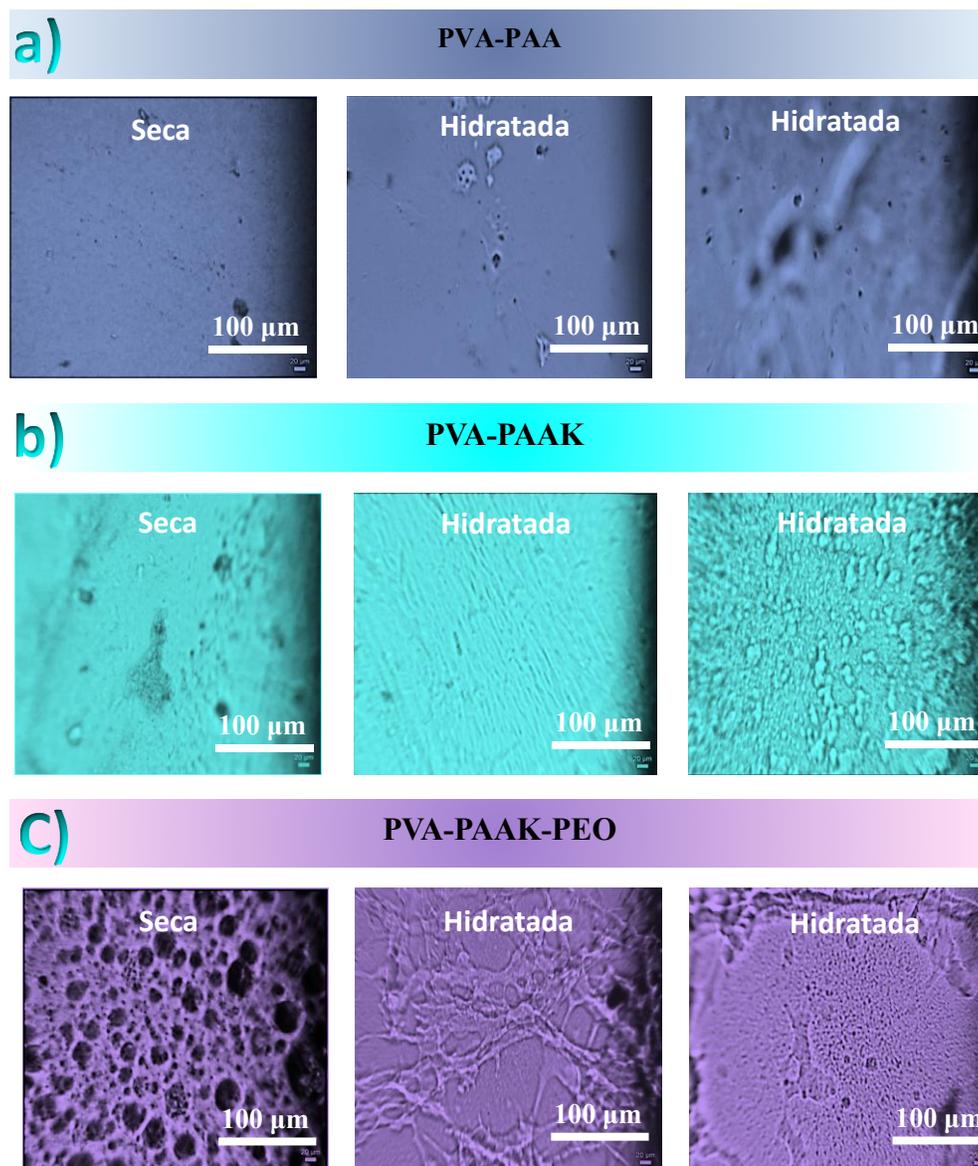


Fig. 15: Micrográficas ópticas de los QSE secos e hidratados. a) PVA-PAA, b) PVA-PAAK y c) PVA-PAAK-PEO.

La membrana seca de PVA-PAAK [**Fig. 15 b**] presentó la formación de cavidades, lo que indica una estructura parcialmente porosa. Tras la hidratación, se evidenció la

aparición de canales y orificios con morfología y tamaño no homogéneos, sugiriendo una reorganización estructural inducida por la absorción de agua.

La incorporación de PEO [Fig. 15 c] provocó un cambio drástico en la morfología de la membrana, evidenciado por la aparición de poros bien definidos, pero con una distribución de tamaño no homogénea. Durante el hinchamiento, se observó una expansión significativa de estos poros, al punto de generar la ruptura de algunas fibras de la membrana. Además, se identificaron regiones con poros extremadamente pequeños, cuya medición resulta imposible con la escala proporcionada en la micrografía.

El %KOHuptake [Fig. 16 a] indicó que las membranas absorben 7.90, 13.48 y 15.12 veces su peso en KOH 6 M para PVA-PAA, PVA-PAAK y PVA-PAAK-PEO, respectivamente. Estos resultados demuestran que la incorporación de polímeros superabsorbentes influye directamente en la cantidad de absorción de electrolito. Asimismo, la presencia de poros y el espacio libre entre las cadenas poliméricas favorecen una mayor absorción de electrolito.

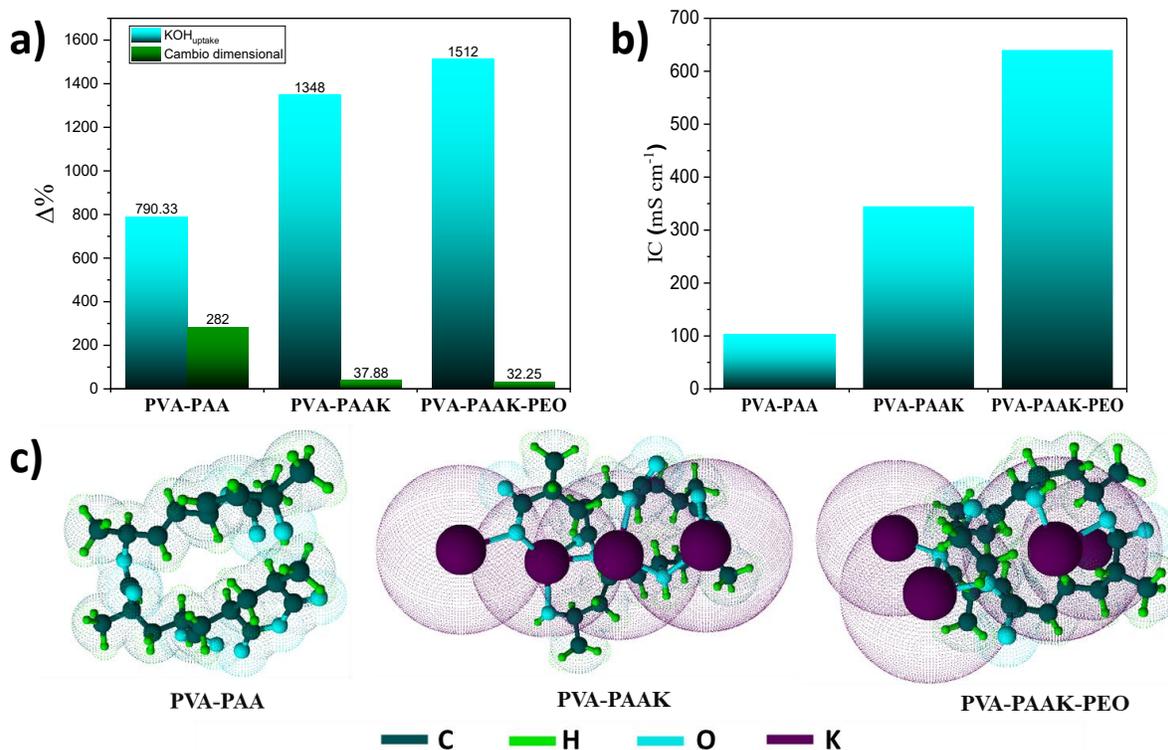


Fig. 16: Pruebas Físicoquímicas y electroquímicas de los QSE activados en KOH. a) Cambios dimensionales y absorción de electrolito, b) conductividad iónica y c) representación gráfica de las interacciones de los grupos funcionales de los QSE y su impacto en sus propiedades físicas y electroquímicas.

ii. Pruebas en ZAB

Idealmente, un EQS debe presentar una alta capacidad de absorción de electrolito mientras mantiene una buena estabilidad mecánica asociada principalmente al cambio dimensional [88]. Las membranas aumentaron su tamaño durante la hidratación **[Fig. 16 a]** en factores de 2.82, 0.37 y 0.32 veces su tamaño original para PVA-PAA, PVA-PAAK y PVA-PAAK-PEO, respectivamente. La alta absorción de electrolito de las membranas que incorporan PAAK y su mínimo cambio dimensional están estrechamente relacionados con el espacio libre disponible generado por la presencia de poros y el grado de entrecruzamiento presente, lo que les permite expandirse sin comprometer su estabilidad dimensional.

El QSE de PVA-PAAK-PEO presentó el mayor valor de conductividad iónica (IC) con 640 mS cm^{-1} , seguida del EQS de PVA-PAAK ($344.83 \text{ mS cm}^{-1}$) y, finalmente, el de PVA-PAA ($102.74 \text{ mS cm}^{-1}$) **[Fig. 16 b]**. La variación en la IC sugiere que un mayor contenido de agua, así como la formación de poros, favorecen el transporte iónico de especies [89], estas mejoras presentes en el QSE de PVA-PAAK-PEO permitieron la obtención de una IC similar a la presentada con KOH 6 M acuoso (670 mS cm^{-1}).

Con la incorporación de PAAK, las condiciones del sistema cambian debido a las propiedades de los polímeros superabsorbentes, cuya principal característica radica en el mecanismo mediante el cual los iones y moléculas ingresan o son liberados dentro de la estructura polimérica. Estos procesos ocurren a través de intercambio iónico, activación de carga, coordinación, enlaces de hidrógeno y encapsulación, con una liberación gradual bajo condiciones externas favorables [90, 91]. Considerando lo anterior, junto con la estabilidad dimensional y la visualización tridimensional de los QSE **[Fig. 16 c]** de las interacciones presentes (respaldadas por FTIR), se puede concluir que existe un cambio en el mecanismo primario de transporte iónico en los EQS. En el caso del PVA-PAA, la difusión es el mecanismo dominante, mientras que en PVA-PAAK y PVA-PAAK-PEO, el mecanismo de Grotthuss adquiere un papel relevante, junto con otros mecanismos como la migración y la difusión. Además, gracias a las propiedades de los polímeros superabsorbentes, el uso de membranas de PVA-PAAK y PVA-PAAK-PEO en ZABs podría contribuir a mitigar problemas asociados con la evaporación del electrolito y la inserción de CO_2 .

Para la evaluación de los distintos EQS sintetizados, se utilizó un diseño de batería [Fig. 17] previamente reportada [92], lo que permitió garantizar la adecuada caracterización y reproducibilidad de los resultados obtenidos. Como ánodo, se empleó un trozo de zinc metálico, mientras que el electrodo de aire consistió en un electrocatalizador de Pt-IrO₂ (1 mg cm⁻² de carga metálica) depositado sobre Cigracet mediante la técnica de rociado.

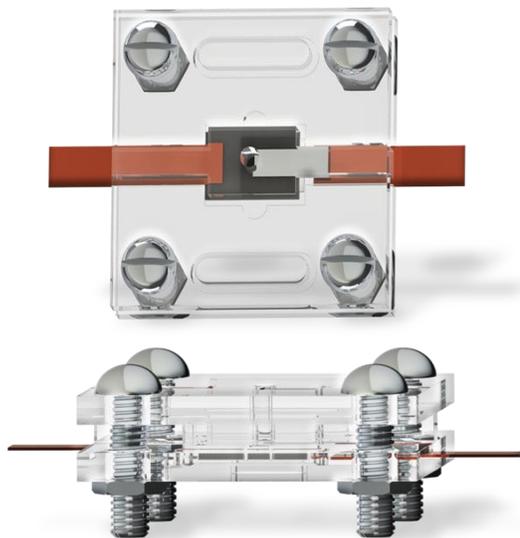


Fig. 17: Diseño de ZAB rígida que emplea QSE.

Las curvas de densidad de potencia y densidad de poder [Fig. 18] mostraron que todos los EQS presentaron un sobrepotencial de activación superior a 266 mV, dado que el potencial termodinámico de la reacción es de 1.66 V [93]. Los sobrepotenciales de activación obtenidos fueron de 267, 268 y 271 mV para los sistemas con PVA-PAA, PVA-PAAK y PVA-PAAK-PEO, respectivamente.

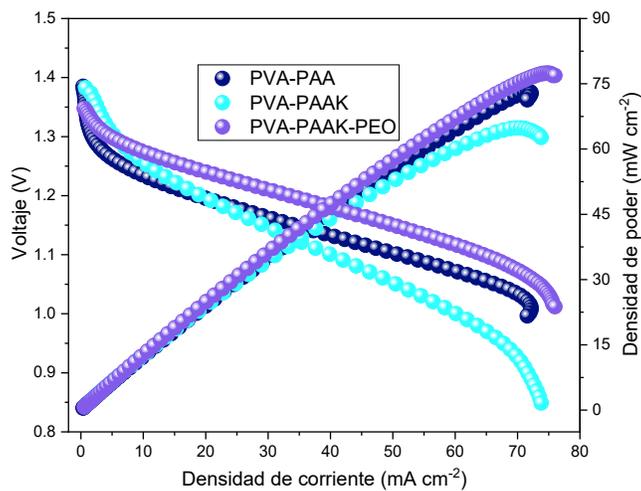


Fig. 18: gráficas de densidad de corriente y densidad de poder.

En la región de control mixto, entre la zona de activación y la zona óhmica, el PVA-PAA mostró características típicas de un material resistivo, mientras que los EQS de PVA-PAAK y PVA-PAAK-PEO exhibieron menor resistencia, lo que permitió alcanzar mayores densidades de corriente a sobrepotenciales más bajos en comparación con el sistema basado en PVA-PAA. Este comportamiento se atribuye principalmente al cambio en el mecanismo de transporte iónico en los QSE lo que permite disminuir los potenciales en los procesos faradaicos.

En la región óhmica, inicialmente, los EQS de PVA-PAAK y PVA-PAAK-PEO demostraron un mejor desempeño en comparación con el PVA-PAA. Sin embargo, al aumentar el sobrepotencial (alrededor de 1.2 V en la operación de la ZAB), el sistema con PVA-PAAK experimentó un incremento en la resistencia interna, lo que afectó su rendimiento. En la región de transporte de masa, todos los EQS mostraron un desempeño similar, con variaciones de aproximadamente 5 mA cm^{-2} . La gráfica de densidad de potencia frente a densidad de corriente confirmó estos resultados, evidenciando que el EQS de PVA-PAAK-PEO promovió la mayor densidad de potencia en todos los casos. Por otro lado, la ZAB con EQS de PVA-PAAK solo superó el rendimiento del sistema basado en PVA-PAA a densidades de potencia inferiores a 20 mW cm^{-2} @ 1.1 V.

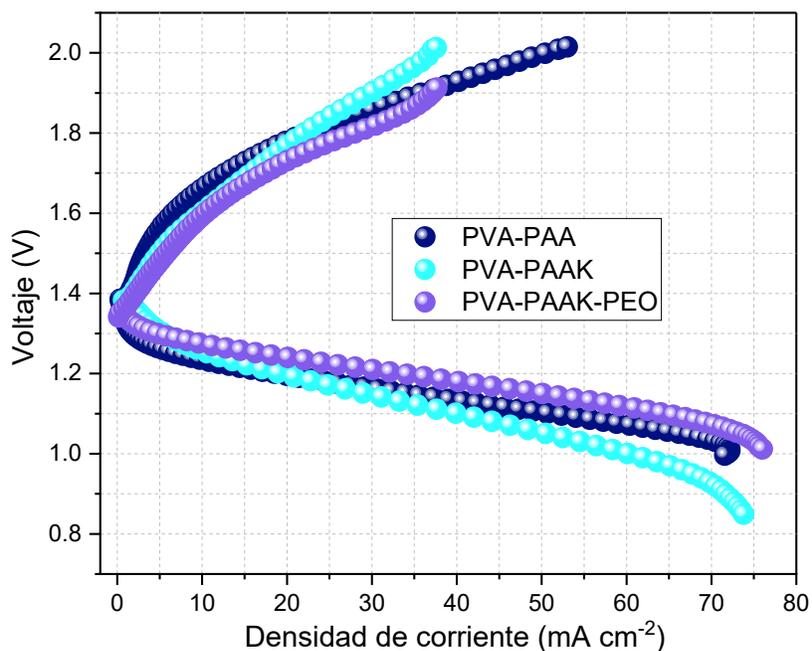


Fig. 19: LSV de los procesos de carga y descarga de la ZAB.

En la **[Fig. 19]** se presentan las curvas de polarización de la ZAB en sus modos de operación galvánico (suministro de energía eléctrica) y electrolítico (consumo de energía eléctrica). En el sistema electrolítico, que describe los procesos durante la carga de la ZAB, se observaron comportamientos similares a los reportados previamente en el sistema galvánico **[Fig. 18]**, con la excepción de la región limitada por el transporte de masa. En esta zona, el EQS de PVA-PAA mostró el mejor desempeño, lo que supone una mayor capacidad para trabajar a mayores densidades de corriente durante la carga, favoreciendo la nucleación masiva del zinc disuelto en el electrolito. Sin embargo, un aumento de la densidad de corriente puede suponer una mayor concentración de ZnO disuelto en las cercanías al electrodo de zinc, promoviendo la pasivación del electrodo. Asimismo, la gráfica permite estimar que las membranas de PVA-PAAK y PVA-PAAK-PEO reducen la brecha entre el potencial de carga y descarga dentro del rango de densidades de corriente operativas de la ZAB.

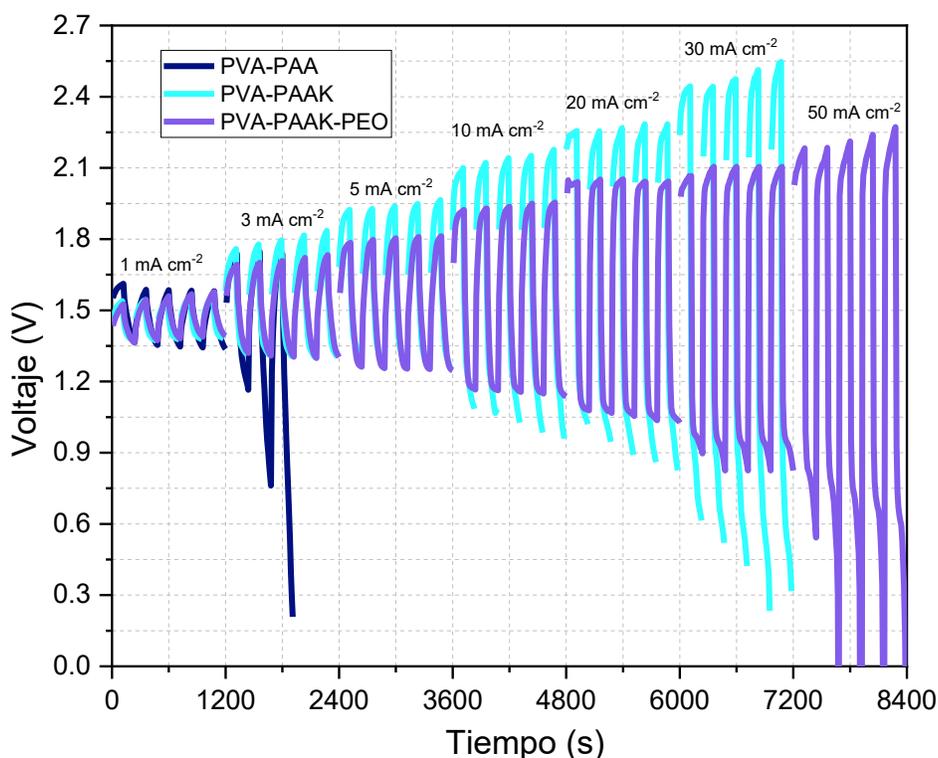


Fig. 20: Ciclos de carga y descarga a diferentes densidades de corriente

Para un análisis más detallado de las propiedades de los EQS, se realizaron ciclos de carga y descarga cortos a distintas densidades de corriente **[Fig. 20]**. Conforme a lo esperado, y acorde con los resultados previos, la incorporación de PAAK promovió una mayor eficiencia en la batería, reduciendo la brecha de potencial a densidades de

corriente de 1 mA cm^{-2} y aumentando la corriente máxima de operación a 20 mA cm^{-2} . En contraste, el EQS de PVA-PAA solo permitió ser evaluado a densidades de corriente menores a 3 mA cm^{-2} . Por otro lado, la adición de PEO al EQS de PVA-PAAK mejoró aún más el desempeño electroquímico, disminuyendo la brecha de potencial y permitiendo densidades de corriente de carga de hasta 50 mA cm^{-2} y de descarga de 30 mA cm^{-2} .

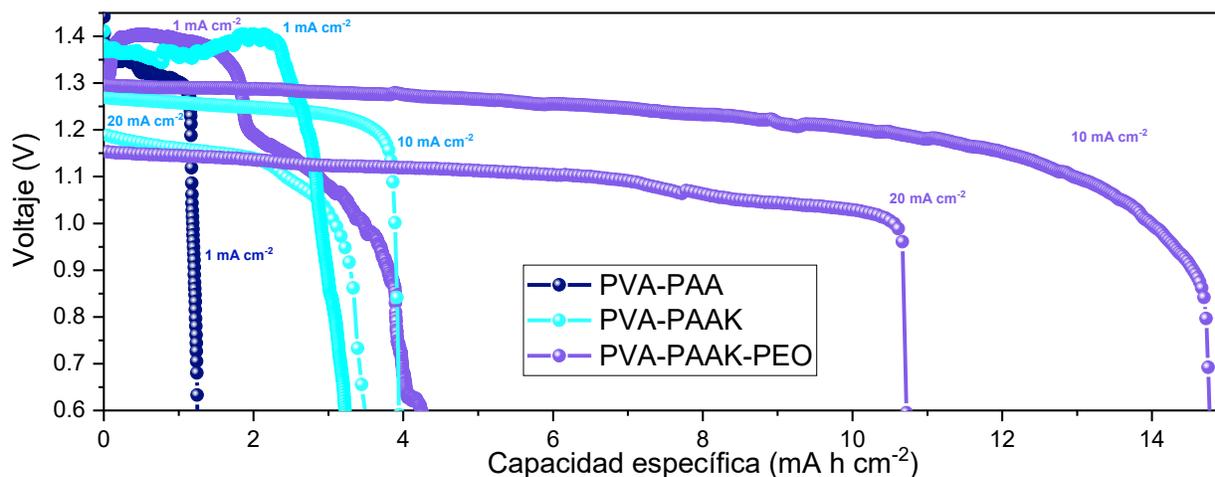


Fig. 21: Capacidad específica de los QSE a diferentes densidades de corriente.

Para obtener la capacidad de corriente que nos pueden proveer estos sistemas en un determinado tiempo, se llevaron a cabo pruebas de capacidad específica a distintas densidades de corriente de descarga, con excepción del EQS de PVA-PAA, cuya evaluación se limitó a 1 mA cm^{-2} [Fig. 20a]. Debido a su baja estabilidad, el PVA-PAA presentó un valor de capacidad específica de $1.25 \text{ mA h cm}^{-2}$.

En contraste, la membrana de PVA-PAAK mostró un incremento significativo en capacidad específica a la misma densidad de corriente, alcanzando un valor de 4.25 mAh cm^{-2} a 10 mA cm^{-2} , más de tres veces superior al de PVA-PAA. Sin embargo, a mayores densidades de corriente, el sistema presentó limitaciones en el transporte de especies o efectos de pasivación en el electrodo de zinc lo que disminuyó la capacidad específica de este sistema. El QSE con PEO, mostró un aumento significativo de la capacidad específica, obteniendo un valor de $14.7 \text{ mA h cm}^{-2}$ para la mejor configuración operando a 10 mA cm^{-2} .

Debido a la gran exposición del sistema alcalino al aire presente en el diseño rígido, se optó por desarrollar un sistema flexible que minimizara dicha exposición, reduciendo así

la evaporación del electrolito y la absorción de CO_2 sin restringir el ingreso de oxígeno necesario para los procesos de ORR en la ZAB. Este diseño se basó en un ensamblaje tipo sándwich utilizando dos secciones de cinta Kapton, una de las cuales fue perforada previamente con una jeringa de insulina para permitir la difusión de oxígeno a través del electrodo de aire. Además, para garantizar una adecuada interacción entre los componentes de la ZAB, se emplearon sujetadores mecánicos (clips de oficina). Debido a que la mayoría de las FZABs reportadas en la literatura presentan la evaluación del ciclaje de la batería bajo una demanda de 2 mA cm^{-2} durante 10 minutos por ciclo [94], se decidió evaluar el EQS de PVA-PAAK-PEO bajo estas condiciones para una mejor comparación [Fig. 22]. La FZAB presentó un potencial una eficiencia energética de 72.83% en el ciclo 8, ciclo en el que los potenciales de carga y descarga se estabilizaron. En el ciclo 215, debido a los efectos que aumentan la resistencia de la ZAB como la evaporación de evaporación del electrolito, saturación de ZnO, formación de carbonatos y degradación de los electrodos, los potenciales de carga y descarga aumentaron disminuyendo la eficiencia energética a 60.86% después de 35 horas, y la batería dejó de funcionar a las 38 horas.

iii. Pruebas en FZAB

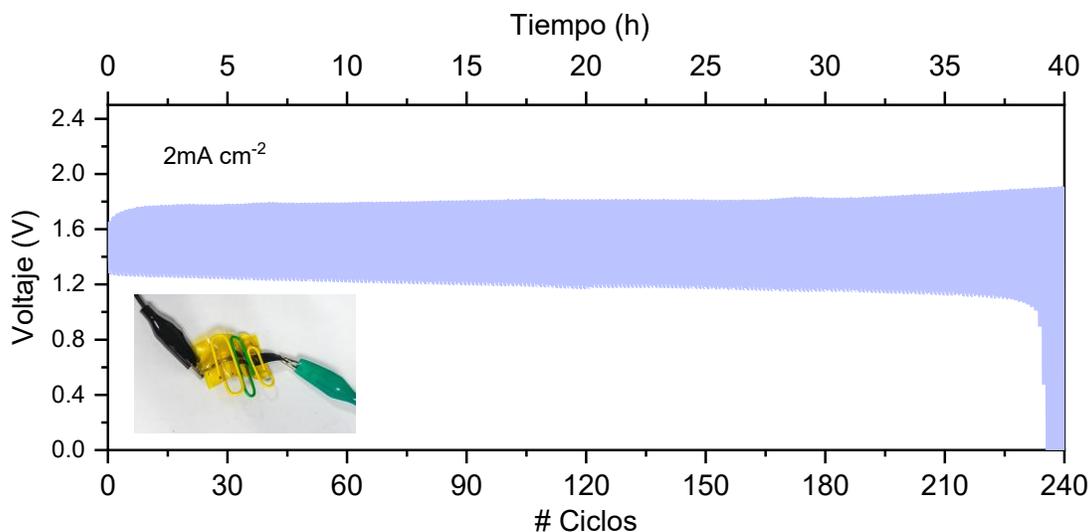


Fig. 22: Ciclos de carga/descarga a 2 mA cm^{-2} , 10 minutos por ciclo.

Al finalizar la prueba de ciclos de carga y descarga, se detectó la presencia de electrolito en el sistema, lo que motivó la realización de un análisis electroquímico postmortem para identificar la causa principal del fallo de la FZAB, descartando el agotamiento de electrolito. A través de polarizaciones lineales en sentido anódico, se observó un

incremento en la densidad de corriente de 40 mA cm^{-2} [Fig. 23 a] en comparación con la LSV previa al ciclado de la ZAB [Fig. 23 b], lo que sugiere una mayor concentración de ZnO disuelto susceptible a la deposición electroquímica. Dado que la segunda LSV posterior al fallo mostró un comportamiento similar a la primera, se infiere que la FZAB presenta limitaciones en la reversibilidad del electrodo de zinc, es decir, no todo el zinc disuelto vuelve a ser redepositado. Este fenómeno fue confirmado mediante EIS, donde se evidenció un aumento en la resistencia interna de la ZAB al término de los ciclos de carga y descarga [Fig. 23 c] con respecto a la EIS previa al ciclaje [Fig. 23 d], así como una reducción de la resistencia del sistema tras la aplicación de polarizaciones lineales anódicas.

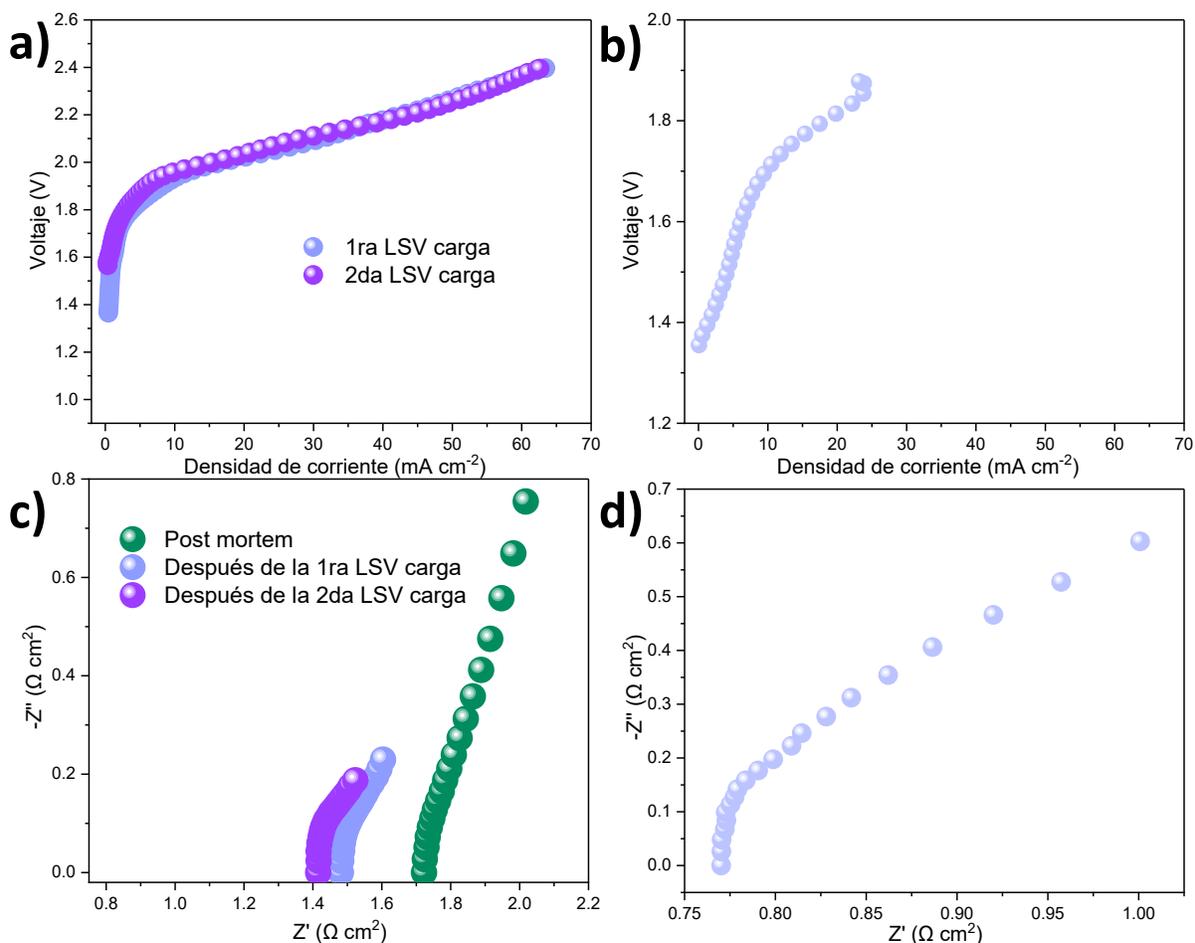


Fig. 23: Análisis electroquímico postmortem de la FZAB. LSVs en sentido anódico a) después de los procesos de carga y b) antes del ciclado de la FZAB. Muestreo de EIS c) después de los procesos de carga y d) antes de la prueba de Ciclos de carga/descarga.

iv. Conclusiones parciales

La incorporación de polímeros superabsorbentes en junto con las modificaciones morfológicas en los EQS incrementó 523 % la conductividad iónica y 91.39 % la absorción de electrolito del PVA-PAAK-PEO, en comparación con el PVA-PAA. Estas mejoras permitieron lograr una eficiencia energética inicial de la FZAB del 72.83 %, con la capacidad de demandarle al sistema hasta 30 mA cm⁻² durante la descarga y hasta 50 mA cm⁻² en la carga, así como una capacidad específica de 14.7 mA h cm⁻² (10.8 veces más que el PVA-PAA). Debido a las mejoras que presentó el QSE de PVA-PAAK-PEO, la FZAB obtuvo un ciclaje 235 ciclos (38 h), obteniendo un comportamiento superior a múltiples sistemas reportados en un tamaño reducido (hasta 10 veces menor) teniendo como principal limitante la ciclabilidad del electrodo de zinc y no la evaporación de electrolito.

Capítulo II

Elaboración de QSE mediante la técnica de electrohilado

Capítulo 2: Elaboración de QSE mediante la técnica de electrohilado

i. Caracterización fisicoquímica y electroquímica

A través del análisis morfológico mediante micrografías SEM y ópticas de los QSE elaborados mediante la técnica de electrohilado a base de PVA-PAA [Fig. 24 a y b], se puede observar la presencia de sitios de unión entre las fibras poliméricas de PVA-PAA, así como la presencia de material no disuelto. Este fenómeno está directamente relacionado con el contenido de PAA, la solubilidad del PVA en el solvente y la velocidad de flujo durante la síntesis de la membrana [95, 96]. La formación de estos sitios de unión no solo se limita a las interacciones dentro del mismo plano de las fibras, sino que también incluye interacciones entre capas, lo que mejora la estabilidad mecánica anisotrópica y favorece el desarrollo de microporos [Fig. 24 b’]. Estos microporos están asociados con un aumento en la conductividad iónica de OH^- y una mayor capacidad de absorción de electrolito como resultado de una mayor cantidad de espacio libre en el QSE [97].

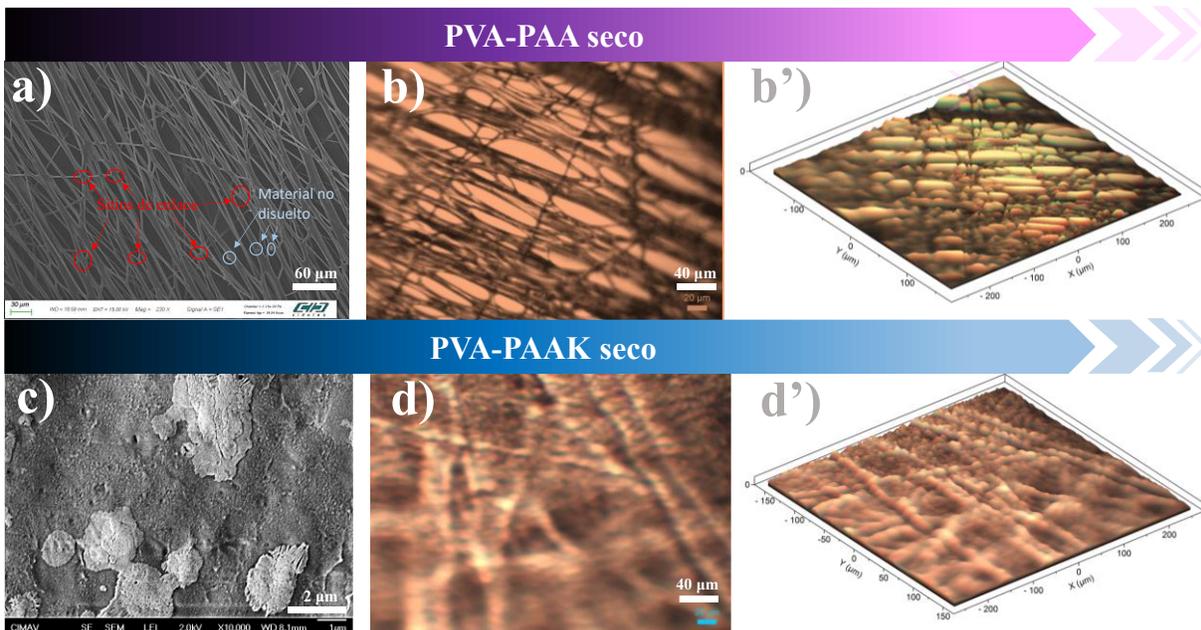


Fig. 24: Micrografías SEM de los QSE sintetizados mediante electrohilado a base de a) PVA-PAA y b) PVA-PAAK secos.

Por otro lado, la micrografía SEM de la membrana de PVA-PAAK [Fig. 24 c] no mostró la formación de fibras poliméricas debido a la alta solubilidad y retención de solvente del PAAK, lo que dificulta la evaporación rápida para la formación de fibras micrométricas [98]. No obstante, se observan poros no uniformes de menos de 1 µm, junto con la presencia de material no interactuante compuesto por K, C y O [Fig. 25]. A través de la

micrografía óptica [Fig. 24 d], se identificaron fibras características del método de electrohilado utilizado en la fabricación de la membrana. El perfil de profundidad de esta misma región [Fig. 24 d'] ofrece una vista más detallada de las fibras de tamaño micrométrico.

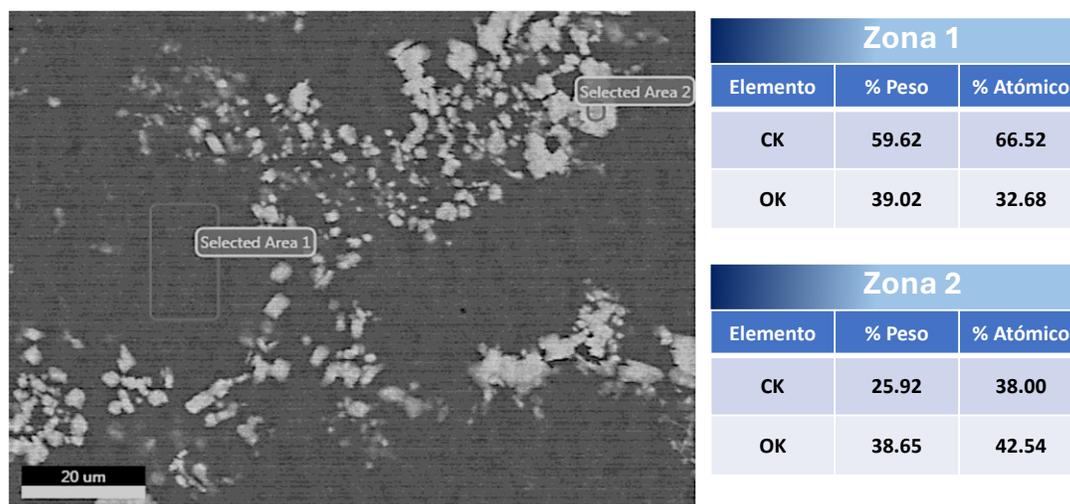


Fig. 25: Análisis EDS del QSE de PVA-PAAK

Para un análisis más detallado de los cambios morfológicos y estructurales en los QSE activados en KOH 6 M para su uso en ZABs reveló que las microfibras poliméricas de PVA-PAA [Fig. 26 a y a'] experimentaron una hinchazón significativa, lo que obstruyó la presencia de canales y favoreció los efectos barrera, dificultando el transporte de iones OH^- debido a la desaparición de microporos.

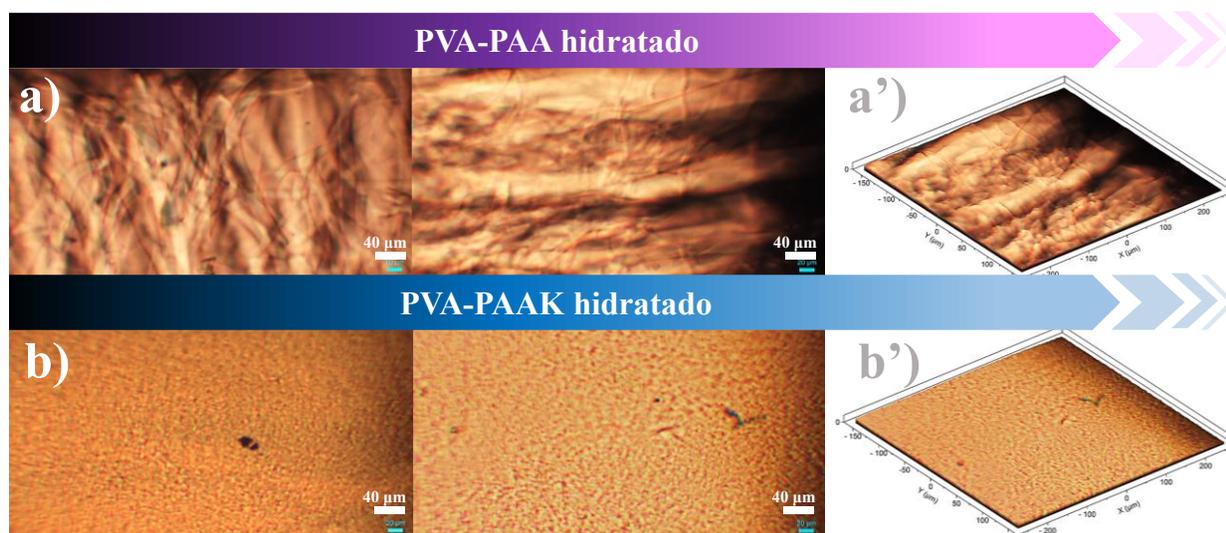


Fig. 26: Micrografías ópticas de los QSE hidratados en 6 M de KOH a) PVA-PAA y b) PVA-PAAK.

En contraste, las membranas activadas de PVA-PAAK [Fig. 26 b y b'] muestran la ausencia de las microfibras observadas en la Fig. 24 d. A pesar de la hinchazón y el cambio de volumen en la membrana, los microporos y algunos defectos superficiales bien definidos permanecen visibles. Asimismo, se observó la desaparición de los aglomerados, que podrían haber contribuido al aumento de la porosidad, este fenómeno se atribuye al espacio libre generado por su disolución o difusión en la solución de KOH 6 M.

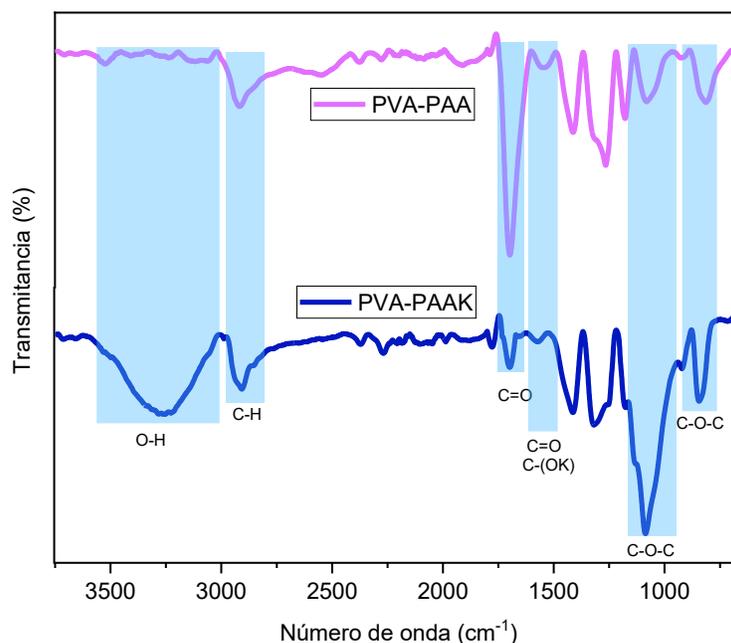


Fig. 27: FTIR de los QSE elaborados mediante la técnica de electrohilado.

La espectroscopia FTIR [Fig. 27] confirmó la ausencia de la banda característica del agua (OH, 3245 cm^{-1}) en la membrana de PVA-PAA, atribuida al tratamiento térmico durante el cual este material sufre deshidratación y degradación térmica, proceso ya discutido en el capítulo anterior. Este proceso reduce su hidrofiliidad y mejora su estabilidad química en medios corrosivos como el KOH 6 M [84], estas interacciones alcanzan un grado máximo de reticulación del 14% en condiciones óptimas [83, 99].

En contraste, la membrana de PVA-PAAK presenta una banda OH intensa (3257 cm^{-1}), lo que indica una mayor hidrofiliidad y capacidad de absorción de agua. La banda C-H (2915 cm^{-1}) refleja interacciones intramoleculares dentro del PVA, sin evidencia de degradación térmica, ya que esta formulación no fue sometida a tratamiento térmico. Las bandas C-O-C ($838\text{ y }1080\text{ cm}^{-1}$), características de los enlaces éster entre los grupos funcionales de PVA y PAAK, son más intensas que en la membrana de PVA-PAA, lo que

respalda su estabilidad química en medios corrosivos como KOH 6 M sin necesidad de tratamiento térmico. La banda en 1552 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de C=O y C-K, está directamente asociada a vibraciones de carboxilato de potasio [C=O-(OK)], lo que indica la presencia de interacciones electrostáticas entre este grupo y los grupos hidroxilo del PVA ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{K}^+$ y $\text{C}-\text{O} \cdots \text{K}^+$) [84].

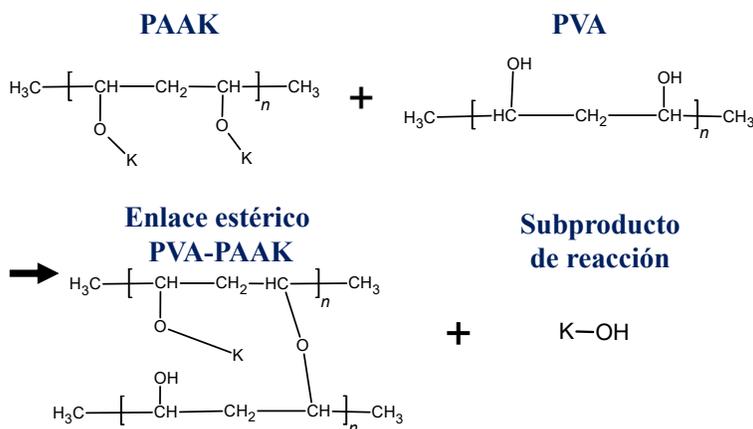


Fig. 28: interacciones entre las cadenas poliméricas de PVA y PAAK, así como sus subproductos de reacción.

Cabe destacar que, con base en el análisis elemental [Fig. 25], se puede inferir que el material no disuelto en la superficie de la membrana se debe a interacciones covalentes entre el PVA y el PAAK, lo que conduce a la liberación de KOH [Fig. 28].

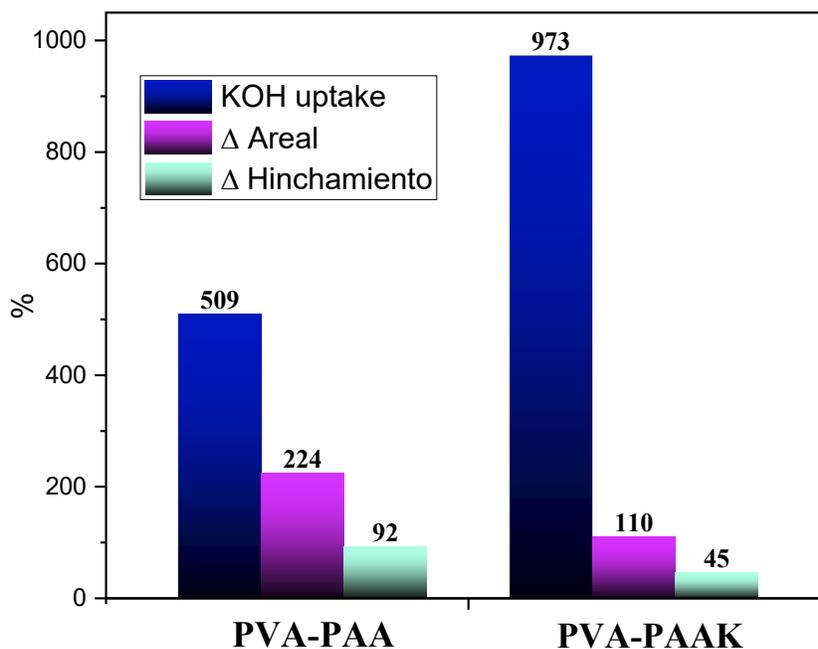


Fig. 29: Propiedades los QSE elaborados por electrohilado al hidratarse en 6 M de KOH.

El factor de hinchamiento anisotrópico en conjunto con el cambio dimensional que experimentan los QSE debido a la absorción de moléculas del electrolito (absorción de KOH) son propiedades determinantes para un buen desempeño en FZABs [100], ya que se busca que los QSEs adsorban una cantidad significativa de electrolito sin comprometer la estabilidad mecánica. Un alto grado de hinchamiento, combinado con un cambio volumétrico, puede aumentar la resistencia a la transferencia de carga a medida que el EQS se deshidrata, reduciendo el contacto entre el electrodo y el electrolito [101].

Para el QSE de PVA-PAA, se obtuvo un valor de KOH uptake de 509 %, sin embargo, el cambio areal (224 %) y el hinchamiento (92 %) sugieren una estabilidad limitada ante esfuerzos de flexión experimentados en las FZABs, además de un posible incremento en la resistencia conforme ocurre la evaporación del electrolito. En contraste, la membrana de PVA-PAAK, debido a la incorporación del polímero superabsorbente (PAAK), logró un aumento significativo en el KOH uptake (973 %), superando en más del 400 % el valor de la membrana de PVA-PAA, mientras mantenía una mejor estabilidad dimensional, con solo un 110.25 % de cambio areal y un 45% de hinchamiento, lo que representa una reducción del 114 % y 47 %, respectivamente, en comparación con la membrana de PVA-PAA.

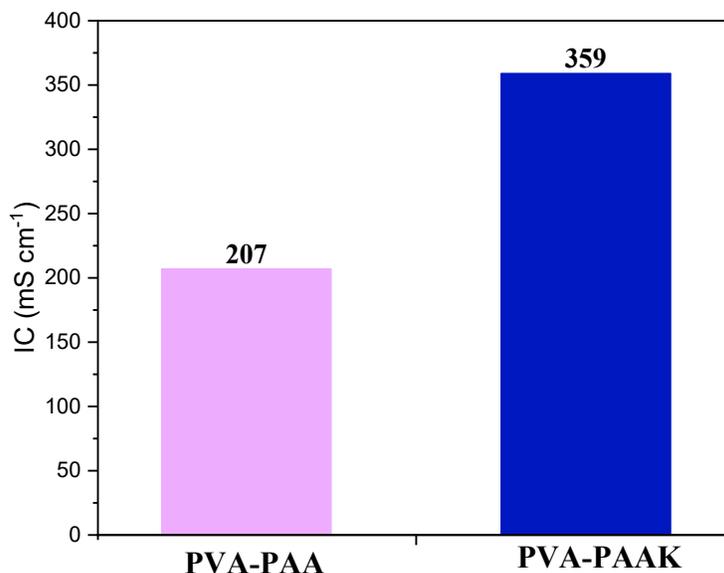


Fig. 30: Conductividad iónica (IC) de los QSE elaborados mediante la técnica de electrohilado.

La conductividad iónica a través del plano, medida mediante el método de polarización, mostró valores de 207 y 359 mS cm⁻¹ para las membranas de PVA-PAA y PVA-PAAK,

respectivamente. Estos valores directamente relacionados con la presencia de grupos funcionales, la porosidad y la capacidad de absorción de electrolito suponen una mejora en el desempeño de las FZABs al incorporar el QSE de PVA-PAAK. A pesar de que las membranas secas de PVA-PAA exhiben alta porosidad, su conductividad iónica disminuye al hidratarse debido al bloqueo de los poros, lo que limita su función como canales de transporte iónico. En contraste, la membrana de PVA-PAAK mantiene estos canales a pesar de su elevada capacidad de absorción y presenta sitios específicos que favorecen el transporte iónico, alcanzando valores de conductividad comparables a los del electrolito acuoso [101].

En comparación con los QSE elaborados mediante el método de casting, se observó que los valores de conductividad iónica del PVA-PAAK se mantienen prácticamente inalterables al utilizar el método de electrohilado y el de casting. Adicionalmente, la banda asociada a la presencia de carboxilatos de potasio (1552 cm^{-1}) disminuye con el método de electrohilado, en comparación con el método de casting, sugiriendo un mayor entrecruzamiento del PVA con el PAAK y la pérdida de grupos de poliacrilato de potasio. Esto último, demuestra que la baja conductividad del PVA-PAAK electrohilado, con respecto al PVA-PAAK-PEO, se debe a la pérdida de grupos funcionales superficiales que facilitan el transporte iónico.

ii. Pruebas en ZAB

Para una correcta comparación de los resultados obtenidos, se decidió utilizar el diseño de ZAB rígido presentado en la **Fig. 17**, empleando Pt-IrO₂ como electrocatalizador con una carga metálica de 1 mg cm^{-2} .

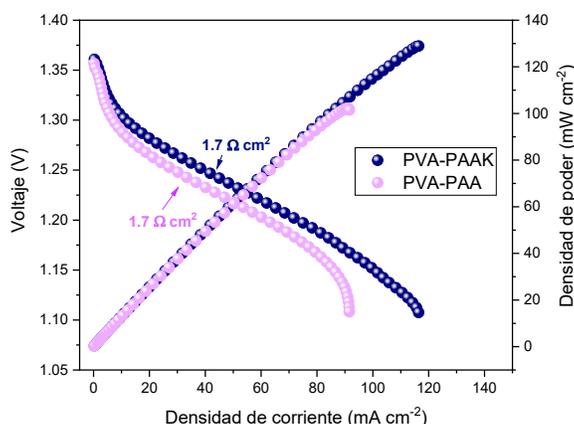


Fig. 31: Curvas de densidad de poder para los QSE elaborados mediante la técnica de electrohilado.

Las pruebas de polarización lineal realizadas en los QSE de PVA-PAA y PVA-PAAK [Fig. 31], mostraron un OCP de 1.37 V para ambos sistemas. El QSE de PVA-PAAK presentó una reducción de sobrepotencial de 20 mV en la región mixta entre las zonas de control por activación y óhmicas en comparación con la membrana de PVA-PAA, con valores de 1.32 y 1.30 V, respectivamente.

En la zona de control óhmico, ambas membranas presentaron una pendiente idéntica, resultando en una resistencia de $1.7 \Omega \text{ cm}^2$. Por otro lado, la densidad de potencia y la densidad de corriente en la región controlada por el transporte de masa fueron superiores en la membrana de PVA-PAAK, alcanzando 116 mA cm^{-2} a 1.1 V y una densidad de potencia de 129 mW cm^{-2} a 1.1 V. Aunque ambas membranas alcanzan su densidad de potencia máxima al mismo potencial (1.1 V), la diferencia radica en la mayor densidad de corriente obtenida con la membrana de PVA-PAAK, lo que indica una mejor interacción interfacial entre el electrodo y el electrolito [102].

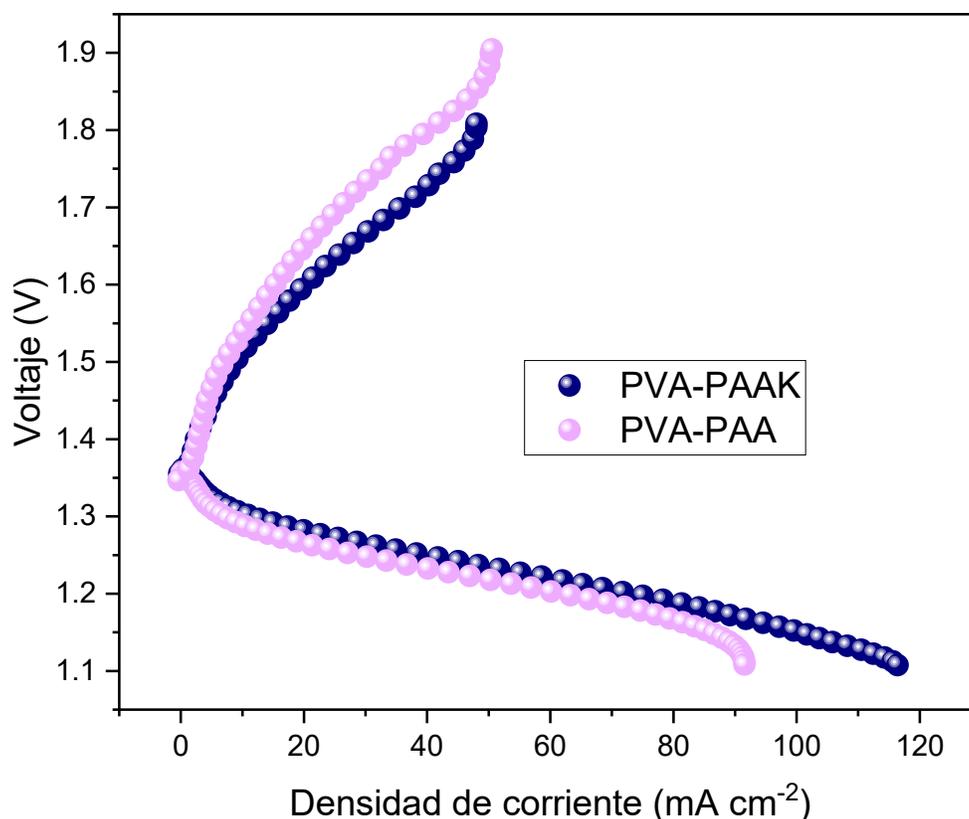


Fig. 32: Polarizaciones lineales en sentido catódico y anódico para el análisis de los procesos de carga y descarga de los QSE elaborados mediante electrohilado.

Las LSV en sentido anódico **[Fig. 32]**, presentan procesos de adsorción de átomos de zinc y nucleación controlada que comienzan a pequeños sobrepotenciales con respecto al OCP, teniendo una mayor presencia este efecto en el sistema que incorpora el QSE de PVA-PAAK. Alrededor de 1.5 V, ambos sistemas muestran un cambio en el pendiente atribuido a la nucleación masiva de zinc [103], con corrientes limitadas por el transporte de masa de 47.93 mA cm⁻² a 1.81 V y 50.39 mA cm⁻² a 1.9 V, valores considerablemente inferiores al potencial (2 V) en el cual la corrosión del zinc y del carbono, se vuelven significativas [104].

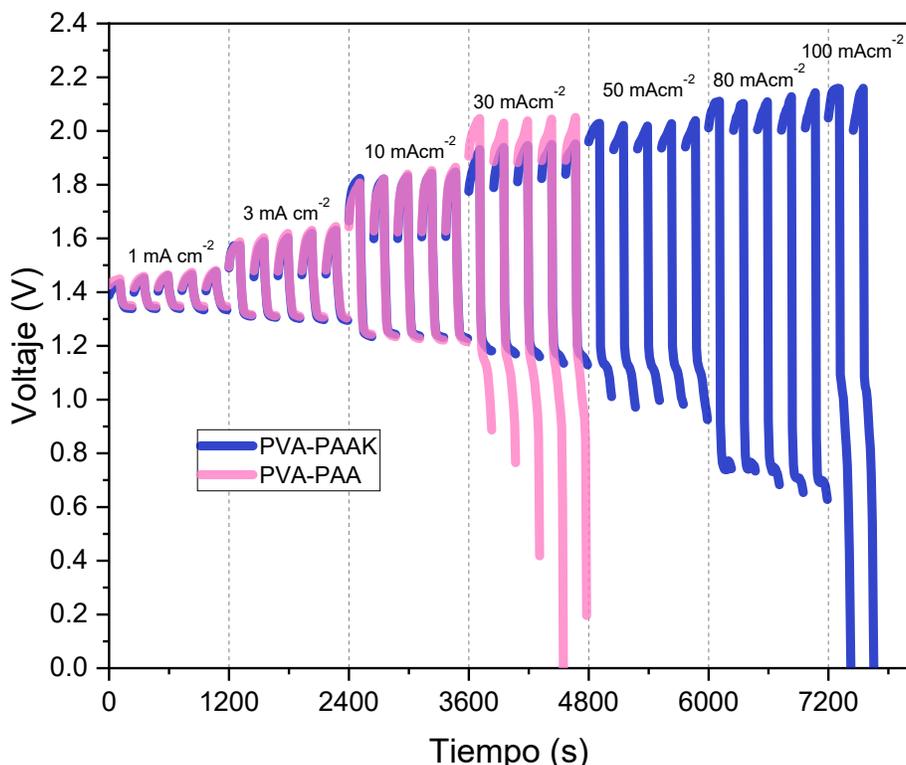


Fig. 33: Ciclos cortos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente.

Para evaluar la capacidad que presentan estos QSE para proveer altas densidades de corriente durante periodos reducidos o bajas densidad de corriente durante tiempos prolongados, e incluso su capacidad para ser cargadas rápidamente sin perder funcionalidad, se decidió realizar ciclos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente **[Fig. 33]**. A una densidad de corriente de 1 mA cm⁻², ambos sistemas presentaron potenciales de carga y descarga similares. Sin embargo, a 30 mA cm⁻², la membrana de PVA-PAA falló abruptamente, mientras que la membrana de PVA-PAAK mostró un rendimiento optimo hasta 80 mA cm⁻², con una falla registrada a 100 mA cm⁻². Estos resultados respaldan los obtenidos en los análisis de polarización lineal.

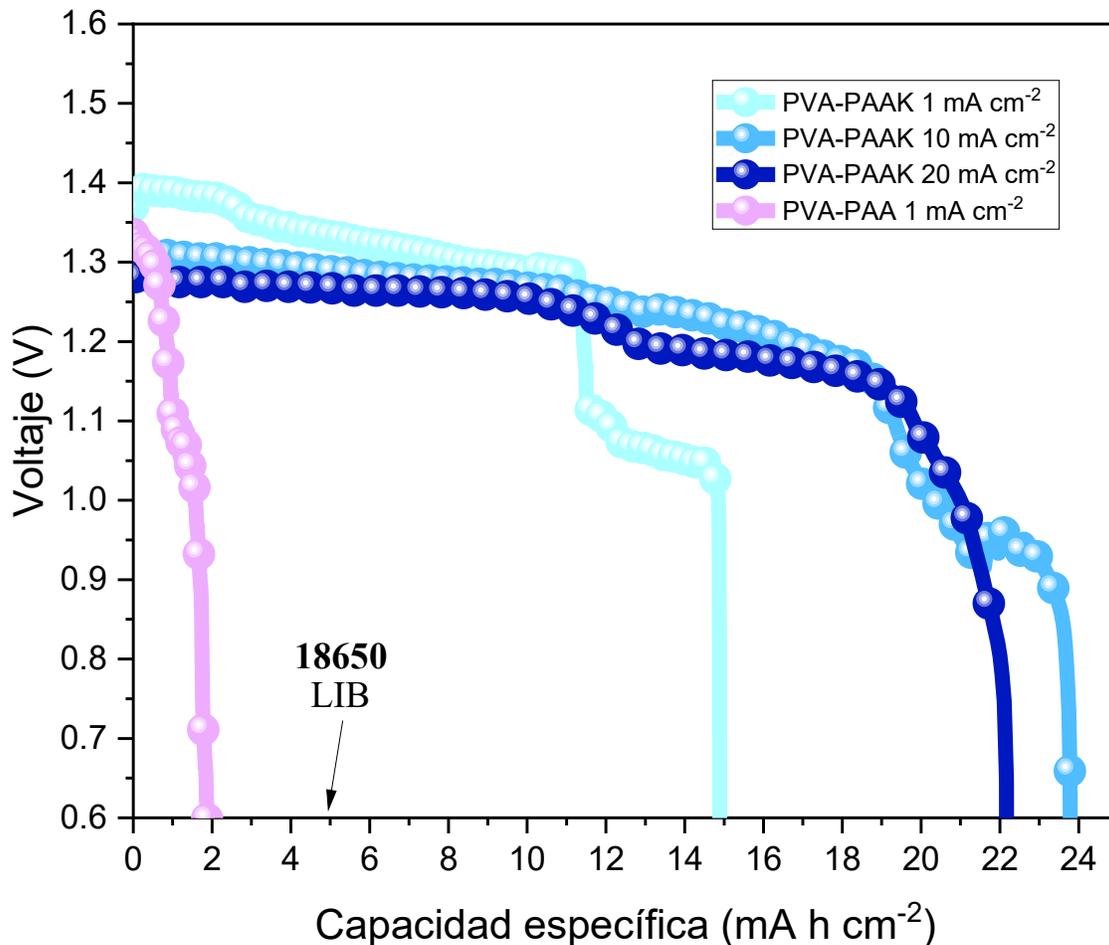


Fig. 34: Capacidad específica de ZABs que operan con QSE elaborados mediante electrohilado a diferentes densidades de corriente

La capacidad específica areal (AC) [Fig. 34] se midió a diferentes densidades de corriente, excepto para la membrana de PVA-PAA, que mostró una baja estabilidad y falló abruptamente en minutos a densidades de corriente más altas. Sin embargo, esta presentó una AC de $1.85 \text{ mA h cm}^{-2}$, superando algunos sistemas de baterías de litio rígidas y flexibles reportados [105, 106]. La membrana de PVA-PAAK alcanzó un valor alto de AC de $23.76 \text{ mA h cm}^{-2}$ a 10 mA cm^{-2} , lo que es 3.72 veces mayor que los sistemas de litio optimizados, como la batería 18650 utilizada en vehículos eléctricos, que tiene una AC de 5 mA h cm^{-2} [107]. Estos valores demuestran que la incorporación del QSE de PVA-PAAK promueve una mayor eficiencia volumétrica en un tamaño reducido, lo que supone una mejora para la masificación de las ZABs.

iii. Pruebas en FZABs

Dado que uno de los objetivos de este trabajo es contribuir al conocimiento científico y promover la masificación de las ZABs, se optó por evaluar el QSE de PVA-PAAK en un sistema flexible, incorporando un electrocatalizador libre de metales nobles. Esto se debe a que el uso de mezclas de Pt e IrO₂ resulta económicamente inviable [108], y las problemáticas inherentes al aumento en los sobrepotenciales que poseen los electrocatalizadores a base de óxidos de metales de transición [109], representan uno de los desafíos que puede ser mitigado mediante el desarrollo de QSE.

Debido a lo anteriormente relacionado, se decidió evaluar el QSE de PVA-PAAK utilizando un electrocatalizador nanoparticulado de CoMn₂O₄ con una carga metálica de 1 mg cm⁻². Para esta prueba, se mejoró el diseño de la celda **[Fig. 35]**, lo que permitió una evaluación más precisa y la repetibilidad de los resultados, eliminando la necesidad de sujetadores mecánicos (clips) y favoreciendo una mejor interacción entre los componentes de la FZAB.

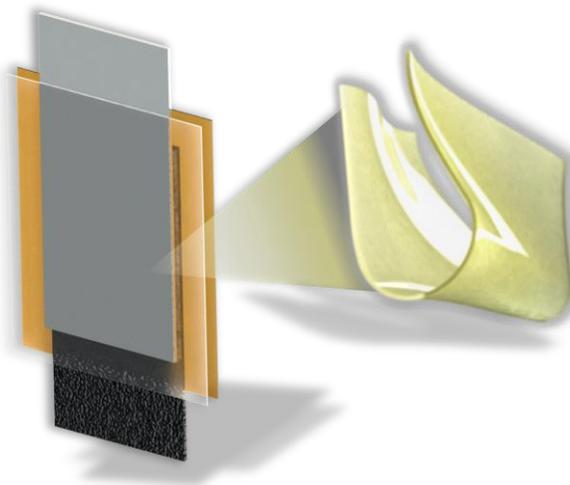


Fig. 35: Diseño de FZAB empleado para la evaluación del QSE de PVA-PAAK elaborado mediante electrohilado.

Para comprender las propiedades del electrocatalizador a base de óxidos de metales de transición y los efectos esperados en comparación con las pruebas en ZABs rígidas, se realizaron pruebas en media celda para evaluar la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER) del electrocatalizador de CoMn₂O₄, utilizando Pt-IrO₂ como material de referencia **[Fig. 36]**.

Como era de esperarse, debido a la baja conductividad de los óxidos de metales de transición, se observó un aumento en los sobrepotenciales necesarios para llevar a cabo las reacciones farádicas. Esto sugiere que su aplicación en ZABs podría reducir la eficiencia energética y favorecer la presencia reacciones indeseadas en el sistema.

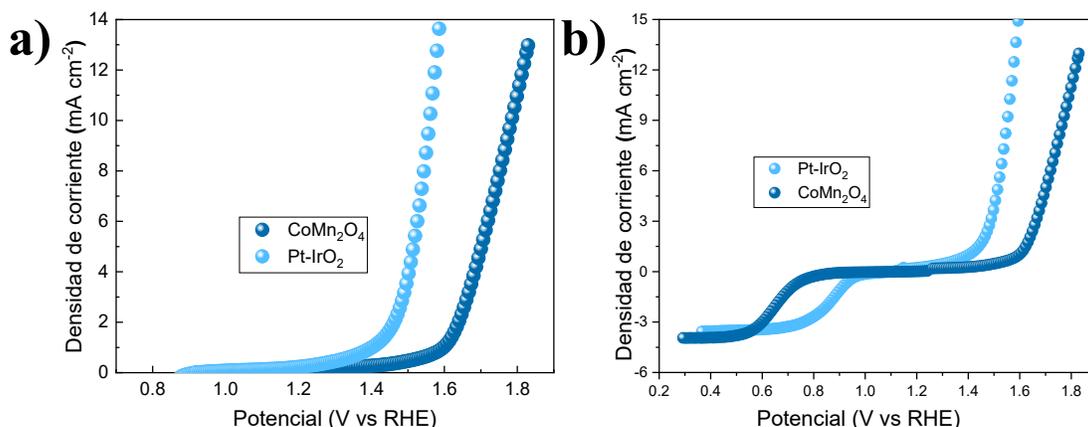


Fig. 36: Pruebas en media celda para las reacciones de Oxígeno. a) OER y b) gap entre ORR y OER.

La curva de densidad de potencia [Fig. 37] mostró una reducción en la densidad de potencia y densidad de corriente de 33.92 mW cm⁻² y 12.7 mA cm⁻², respectivamente, en comparación con el sistema basado en Pt-IrO₂. Además, la menor pendiente en la región óhmica, que incrementa la resistencia en un 41.17 %, sugiere un desempeño inferior respecto al uso de metales nobles. Sin embargo, estos resultados indican que el electrocatalizador sigue siendo una alternativa viable para el desarrollo de ZABs funcionales y de bajo costo [110].

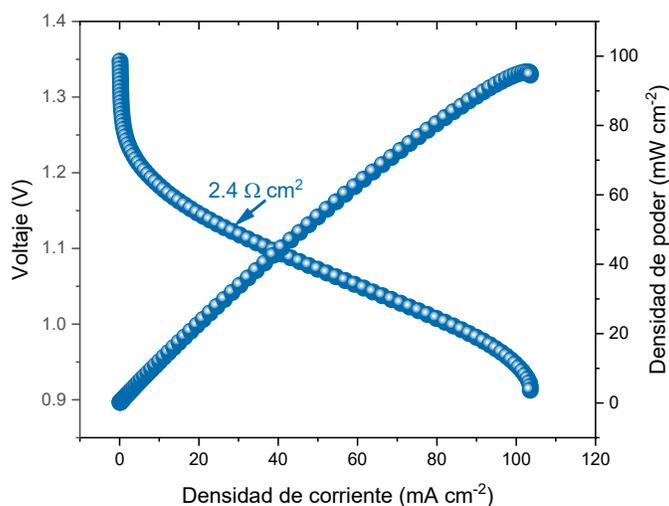


Fig. 37: Curvas de densidad de potencia empelando QSE elaborados mediante electrohilado y electrocatalizador de CoMn₂O₄.

Durante los procesos de carga, se observó que la nucleación y la OER ocurren a voltajes superiores a 1.9 V, permitiendo una densidad de corriente de 6.88 mA cm^{-2} a voltajes inferiores a 2 V. Sin embargo, la densidad de corriente máxima obtenida fue de 70.56 mA cm^{-2} a 2.24 V, lo que sugiere que esta corriente farádica no solo corresponde a la OER, sino también a la corrosión del electrodo de aire. Este fenómeno induce la formación de CO_2 , lo que eventualmente provoca el envenenamiento del sistema y una reducción drástica de su desempeño.

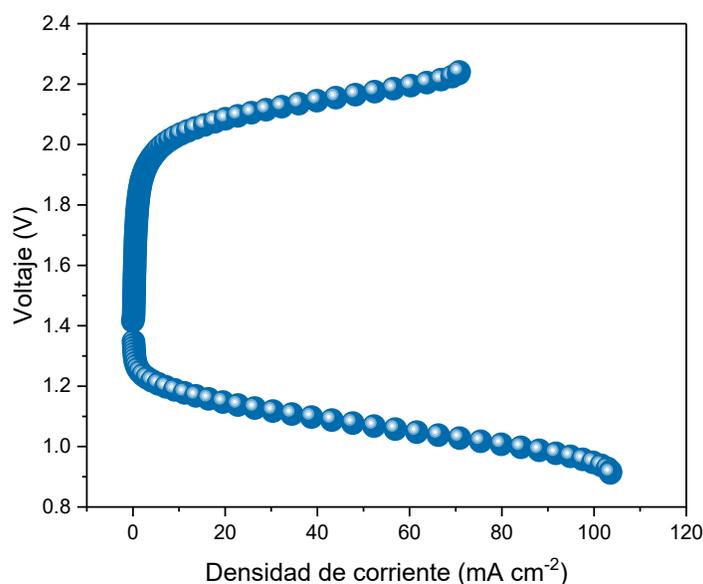


Fig. 38: Polarizaciones lineales para el análisis de los procesos de carga/descarga de la FZAB que opera con el QSE de PVA-PAAK y electrocatalizador de CoMn_2O_4 .

Para el análisis del ciclaje de la FZAB [Fig. 39], se utilizaron las mismas condiciones previamente aplicadas a los QSE fabricados mediante el método de casting. Como resultado de las propiedades del sistema discutidas anteriormente, se obtuvo una eficiencia energética inicial del 58.91 %. No obstante, debido a los altos potenciales de carga (superiores a 2.04 V), la FZAB presentó una ciclabilidad limitada a 147 ciclos. La principal restricción en la durabilidad del sistema se atribuye a la inestabilidad del electrodo de aire, la cual prevalece sobre la reversibilidad del electrodo de zinc y el agotamiento del electrolito en el QSE.

Es importante destacar que, si bien se observó una disminución considerable en la ciclabilidad de la FZAB, los potenciales de carga y descarga se mantuvieron constantes hasta aproximadamente 120 ciclos. Posteriormente, procesos asociados a la interacción de CO_2 con el sistema, como el aumento de la resistencia del electrolito, la inactivación

de los sitios activos y la hidrofiliación del electrodo de aire, adquirieron una relevancia significativa, afectando el rendimiento del sistema.

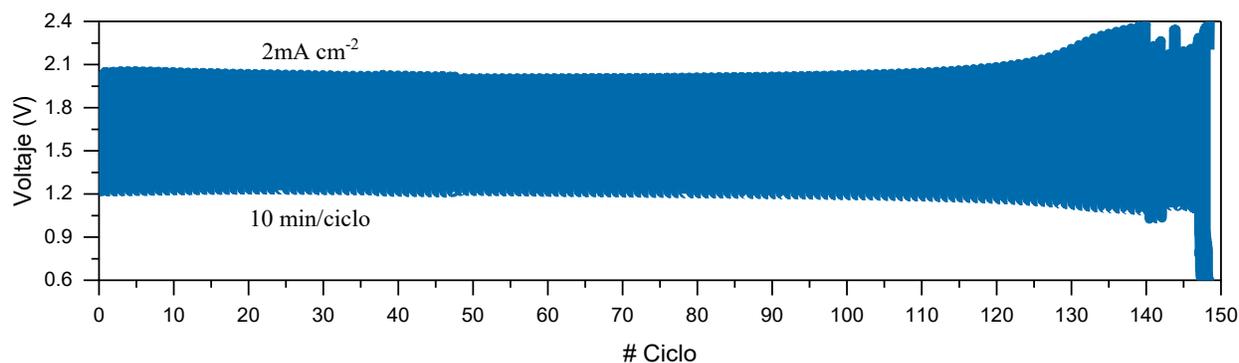


Fig. 39: Ciclos de carga/descarga a 2mA cm^{-2} , 10 min por ciclo.

El análisis postmortem del QSE confirmó lo previamente descrito, evidenciando la presencia de electrolito y una coloración marrón característica de la corrosión del carbón [Fig. 40 a]. El espectro Raman obtenido a partir de la disolución de los sólidos depositados en el QSE se muestra en la Fig. 40 b, confirmando la formación de carbonato de potasio (bandas de 109 a 316 cm^{-1}) como resultado de la neutralización del KOH mediante carbonatación [111]. Además, la alta intensidad de la banda H-B del CO_2 (a 1260 cm^{-1}) y la ausencia de otras bandas típicamente asociadas con esta molécula sugieren la presencia de CO_2 en una concentración elevada [112].

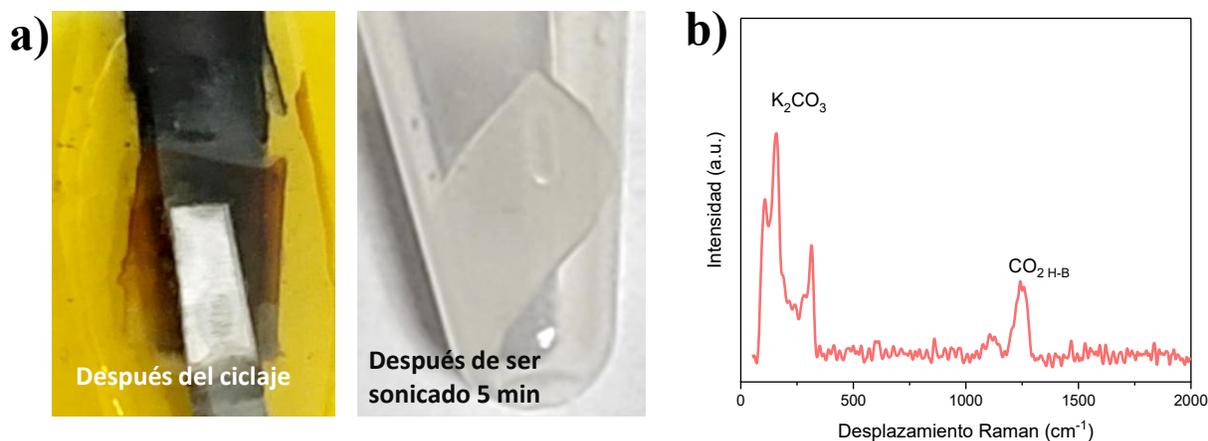


Fig. 40: Análisis postmortem del QSE. a) imágenes del QSE después del ciclaje y b) Espectroscopía Raman de los sólidos disueltos en el QSE.

Por otro lado, el análisis postmortem del electrocatalizador [Fig. 41] permitió observar la presencia de depósitos compactos en la superficie del electrodo sugiriendo la inactivación de los sitios activos, mientras que la formación de cavidades circulares bien definidas indica la corrosión del electrodo de aire bajo las condiciones operativas de la FZAB. El mapeo elemental y el análisis EDS confirmaron que la composición química de los depósitos está principalmente asociada con la formación de carbonato de potasio debido a la interacción entre el CO_2 y el KOH , así como con la presencia de óxidos de zinc, lo que sugiere la migración de partículas de zinc hacia el electrodo de aire. Además, la distribución de Mn y Co en el electrocatalizador se vio afectada tras la prueba, volviéndose menos homogénea y mostrando posible aglomeración de Mn [113].

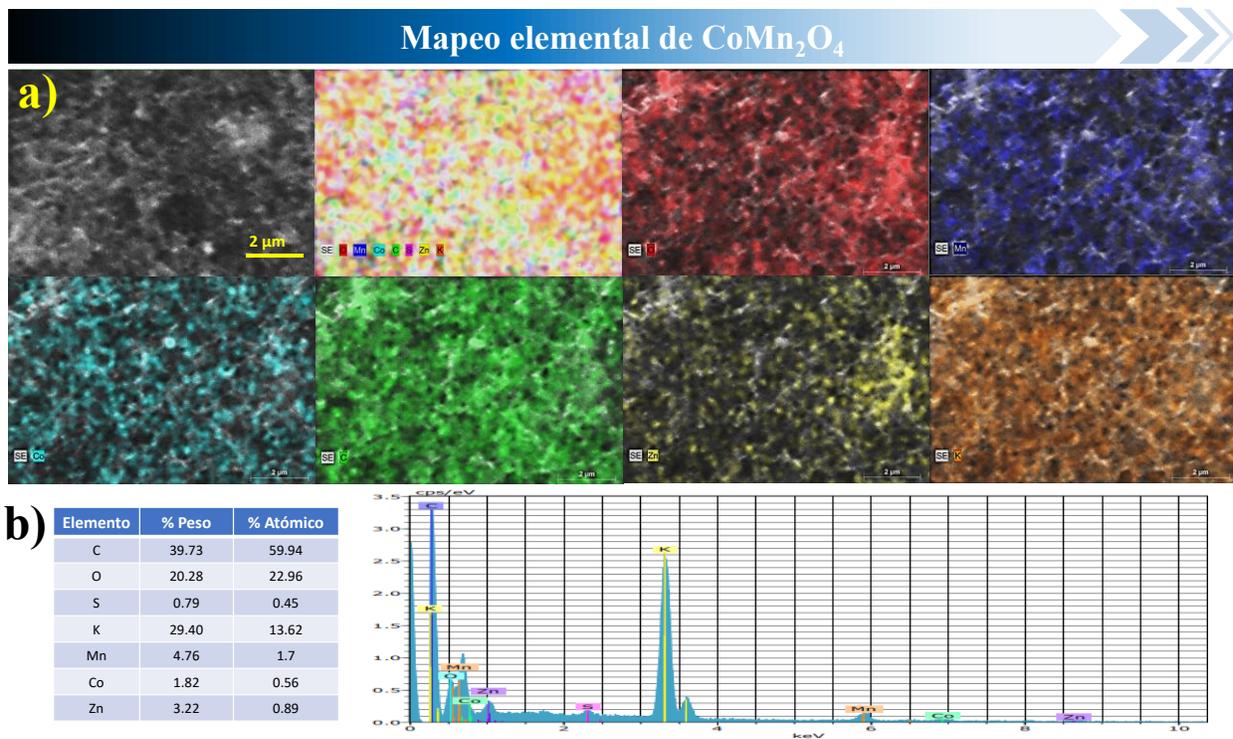


Fig. 41: Análisis postmortem del electrocatalizador de CoMn_2O_4 . a) Mapeo elemental y b) Análisis EDS.

Después de someter a ciclos de carga/descarga al electrodo de zinc, este mostró un crecimiento dendrítico en forma de rosetas, resultado del apilamiento durante múltiples ciclos de nucleación y los potenciales de carga de la FZAB [114]. Sin embargo, debido al pequeño tamaño de las formaciones dendríticas, que miden solo unos pocos micrómetros, estas no se consideran relevantes para la falla de la FZAB [115]. Además, el mapeo químico y el análisis EDS [Fig. 42] revelaron la formación de depósitos de

carbonato de potasio, con concentraciones de potasio 14 veces menores que las encontradas en el electrodo de aire, lo que sugiere la capacidad del QSE para absorber CO_2 . Asimismo, la concentración de zinc y la presencia de regiones con zinc sin oxígeno indican la disponibilidad de sitios activos para la oxidación, descartando la pasivación del electrodo de zinc.

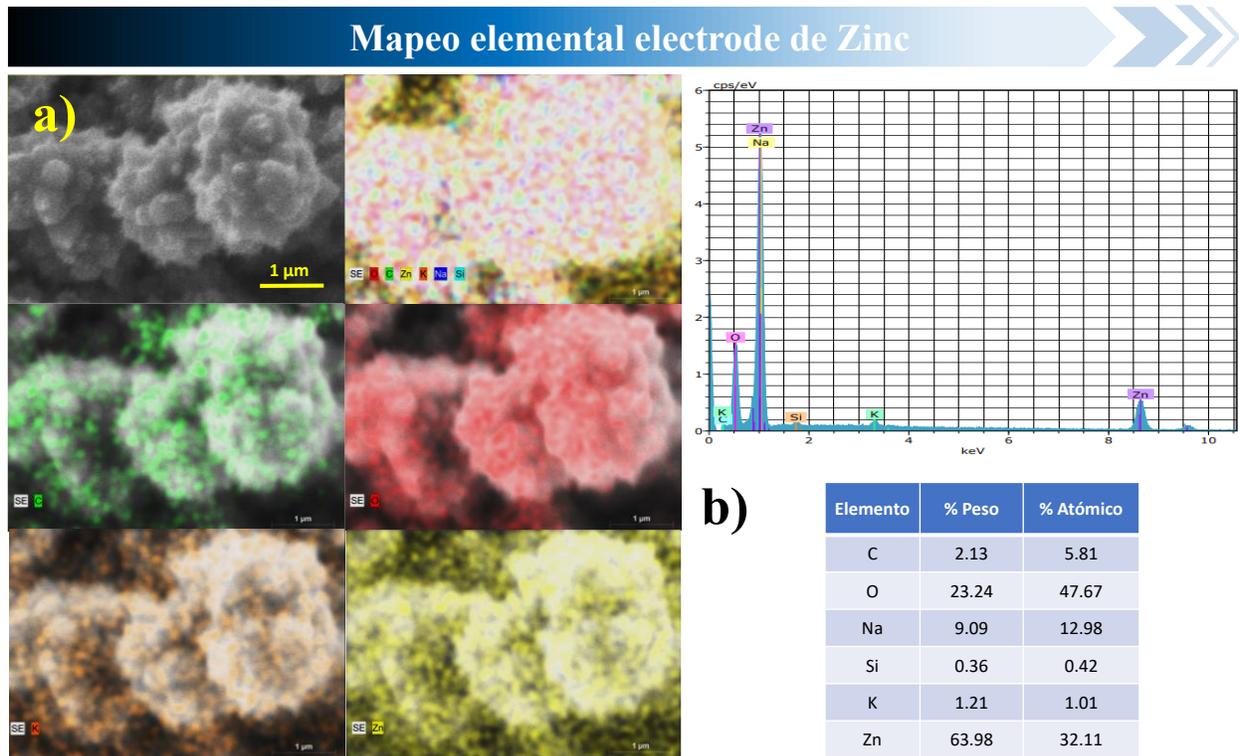


Fig. 42: Análisis postmortem del electrodo de zinc. a) Mapeo elemental y b) Análisis EDS.

iv. Conclusiones parciales

Los EQS electrohilados de PVA-PAAK redujeron las resistencias internas de la ZAB, lo que permitió alcanzar una mayor densidad de corriente límite a menores sobrepotenciales. Además, posibilitaron una operación estable con densidades de corriente de hasta 80 mA cm^{-2} en descarga y 100 mA cm^{-2} en carga sin comprometer la funcionalidad del sistema, utilizando un electrocatalizador de Pt-IrO₂. La eficiencia de la ZAB al incorporar óxidos de metales de transición fue del 58.91 %, logrando una ciclabilidad de 147 ciclos debido a la excelente estabilidad del QSE de PVA-PAAK y su capacidad para mitigar la formación de CO₂ derivada de la degradación del electrodo de aire. En términos de capacidad específica, este QSE presentó un desempeño notable, alcanzando una capacidad 12 veces mayor que el QSE de PVA-PAA y 3.72 veces superior a la de las baterías de ion-litio 18650. En conclusión, la incorporación del QSE de PVA-PAAK en FZABs representa una mejora significativa en la eficiencia de la ZAB y un avance significativo en los sistemas de almacenamiento energético. Sin embargo, aún existen áreas de oportunidad para optimizar su desempeño con óxidos de metales de transición y así facilitar la masificación de las FZABs.

Capítulo III

Desarrollo de QSE a base de polímeros biodegradables

Capítulo 3: Desarrollo de QSE a base de polímeros biodegradables

Una de las bondades que presentan las ZABs con respecto a los sistemas a base de litio es su bajo impacto ambiental, sin embargo, para el desarrollo de QSE este enfoque no ha sido priorizado, llegándose a utilizar reactivos como glutaraldehído [116], sales cuaternarias [117] y polímeros con grupos nitrogenados como amidas [118] para promover la estabilidad química y conductividad iónica del QSE sin importar su impacto ambiental. Por este motivo, este capítulo tuvo como objetivo el desarrollo de un EQS biodegradable, con el fin de comparar un sistema sintético con otro que incorpora polímeros naturales altamente funcionalizados para su aplicación en FZABs manteniendo su biodegradabilidad y bajo impacto ambiental.

i. Caracterización fisicoquímica y electroquímica

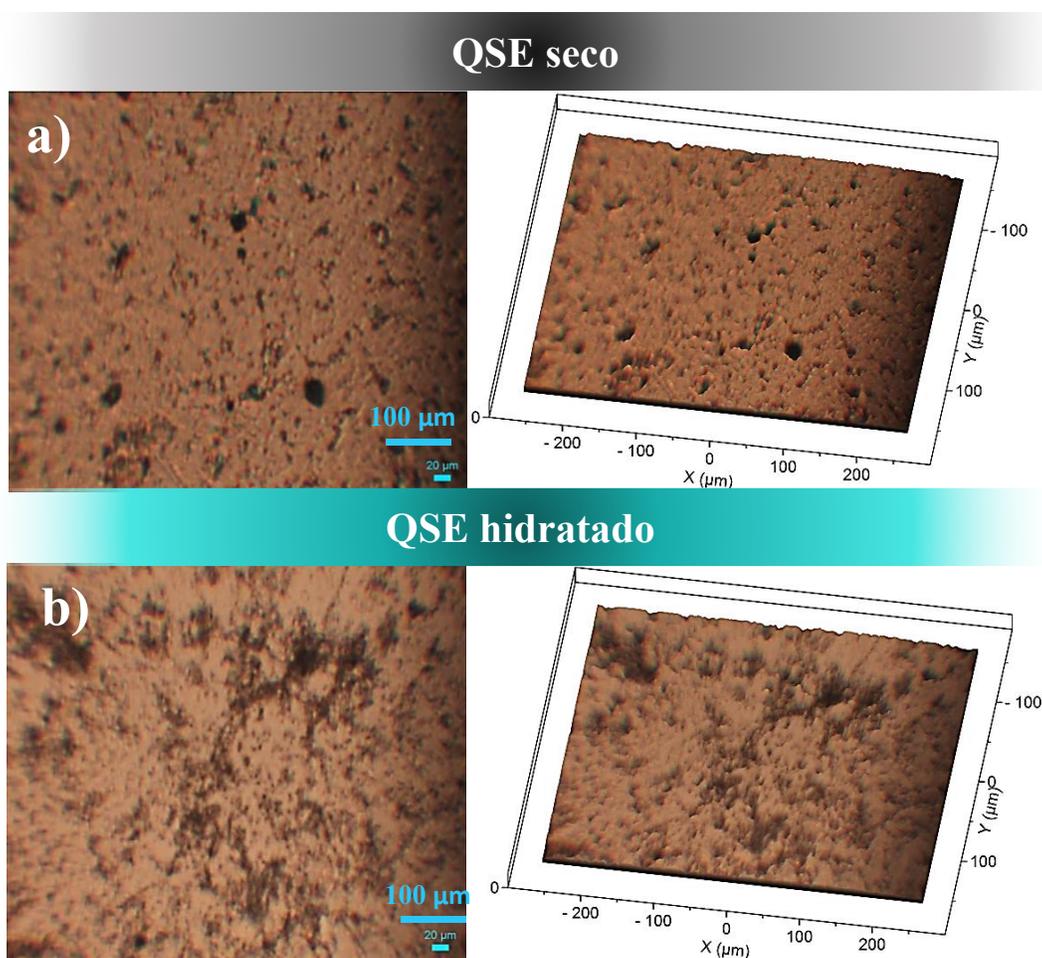


Fig. 43: Análisis morfológico y estructural del QSE de PVA-mucílago a) Seco y b) Hidratado en 6 M de KOH.

El análisis morfológico del QSE de PVA-mucílago evidenció la presencia de poros en su estructura polimérica [Fig. 43 a]. Dado que no se emplearon agentes químicos para la generación de poros, dicha morfología se atribuyó principalmente al proceso de síntesis de la membrana. En este proceso, la eliminación de TEA, al no generar interacciones significativas, permitió el paso de etanol, lo que indujo una inversión de fase y favoreció la formación de una estructura rígida con poros físicamente inducidos por la interacción del QSE con el etanol. Por otra parte, la hidratación del QSE en KOH 6 M provocó el hinchamiento de la matriz polimérica, modificando tanto el tamaño como la morfología de los poros [Fig. 43 b]. No obstante, se mantuvo la presencia de espacios libres necesarios para facilitar los procesos de transporte iónico al ser evaluado en una FZAB.

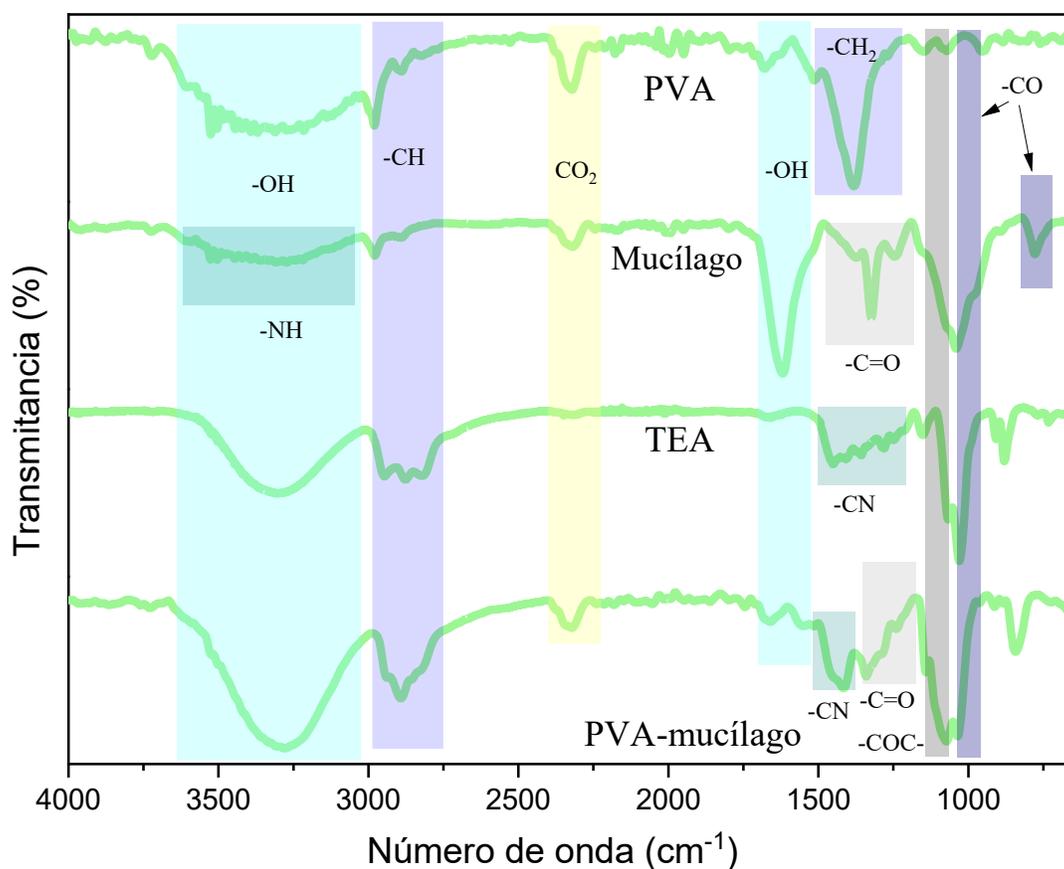


Fig. 44: Espectro FTIR del QSE de PVA-mucílago y sus componentes por separado.

Para comprender las interacciones presentes en el QSE desarrollado, se empleó la espectroscopia FTIR [Fig. 44]. Las intensidades de las bandas características de los componentes individuales (PVA, mucílago y TEA) sugirieron la formación de enlaces covalentes o interacciones de Van der Waals en el QSE. El espectro FTIR del PVA mostró grupos -OH fuertes (3000 a 3600 cm^{-1}), indicativos de hidrofiliidad o presencia

de agua. La banda en 1685 cm^{-1} se asoció con la formación de enlaces -OH que involucran moléculas de agua, sugiriendo un bajo contenido de agua, pero una presencia significativa de grupos -OH en el PVA. Las bandas en 2978 y 1376 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento CH y CH_2 dentro de la cadena principal del PVA [119, 120], mientras que la banda en 2330 cm^{-1} implica exposición del PVA a la atmósfera, atribuida principalmente a la presencia de CO_2 [121].

En el espectro FTIR del mucílago extraído del nopal, la banda de 3000 a 3600 cm^{-1} indica no solo la presencia de grupos -OH, sino también de grupos -NH [122]. La banda en 1616 cm^{-1} sugiere una presencia significativa de enlaces de hidrógeno entre moléculas, grupos nitrogenados e hidroxilos. Las bandas en 2978 y 2882 cm^{-1} son características de vibraciones asimétricas de CH y CH_2 en la cadena principal de los compuestos del mucílago. La banda en 1318 cm^{-1} es indicativa de grupos carboxílicos que, junto con la banda en 1078 cm^{-1} , representan enlaces estéricos entre grupos hidroxilo y carboxílicos en los componentes del mucílago [123]. Además, las bandas en 778 y 1032 cm^{-1} , características de vibraciones moleculares -CO, confirman la presencia de polisacáridos y azúcares [122, 124].

El espectro de la TEA, además de algunas bandas previamente mencionadas, evidencia la presencia de enlaces -NC en 1451 cm^{-1} . Asimismo, debido a los tres grupos metileno en su estructura molecular, aparecen tres intensidades distintas en 2944.6 , 2879 y 2813 cm^{-1} [125, 126].

En el QSE de PVA-mucílago, el incremento en la intensidad a 1085 cm^{-1} , atribuido a la formación de enlaces éster, sugiere interacciones covalentes entre los grupos carboxílicos (del mucílago) y los grupos hidroxilo (presentes en el PVA y la TEA). Además, la significativa intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones moleculares de la TEA, junto con la disminución de la intensidad de la banda en 1661 cm^{-1} , asociada con la formación de enlaces puentes de hidrógeno con moléculas de agua, sugieren una considerable presencia de moléculas de TEA interactuando dentro del QSE mediante enlaces puentes de hidrógeno. Dado el menor peso molecular de la TEA en comparación con el PVA ($89,000\text{ g mol}^{-1}$) y el mucílago (que varía de 2.25 a $4.30 \times 10^6\text{ g mol}^{-1}$) [127], la TEA desempeña un papel crítico en el QSE, ya que reduce las interacciones entre los grupos funcionales del mismo polímero, exponiendo más grupos funcionales y aumentando el espacio libre entre las cadenas poliméricas, actuado como

un espaciador, mitigando los efectos de barrera y mejorando el transporte iónico cuando se utiliza en FZABs [128].

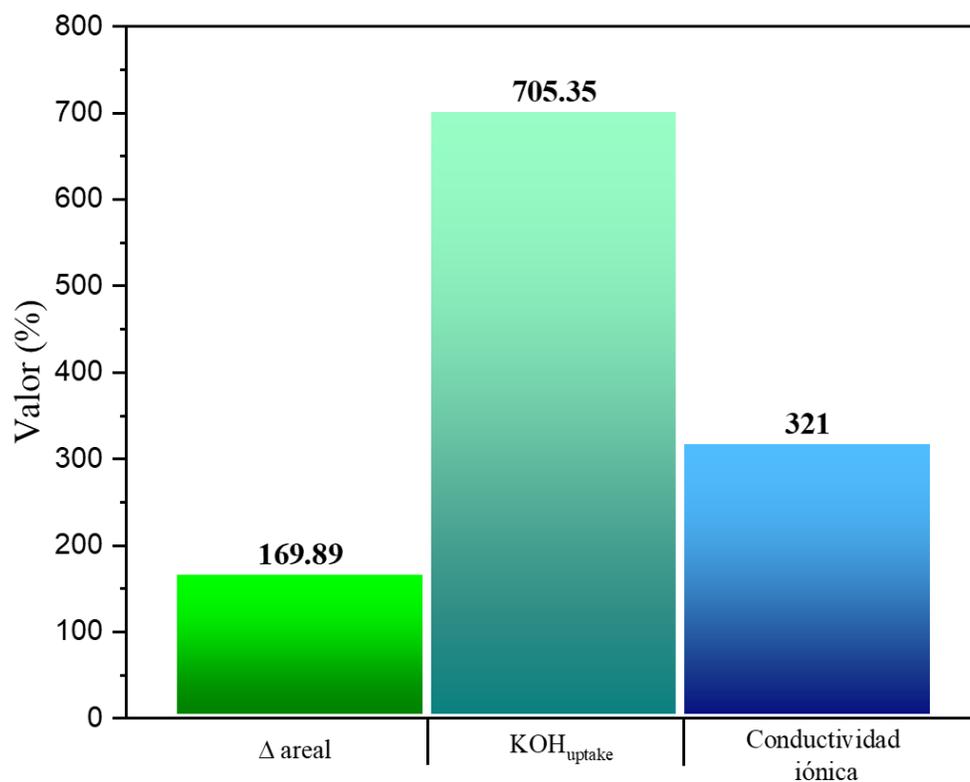


Fig. 45: Propiedades del QSE de PVA-mucílago al ser activado en KOH.

El análisis de las propiedades y cambios que experimenta el QSE desarrollado al ser activado en KOH se presentan en la **Fig. 45**, donde se evaluó el cambio dimensional y la capacidad de absorción de electrolito después de sumergirlo en 6 M KOH. Debido a la excelente sinergia entre la cadena principal de PVA, el polímero absorbente (mucílago, capaz de adsorber 100 veces su peso en agua) y la estructura porosa que facilita la expansión del polímero en el espacio libre disponible, los valores de cambio dimensional y absorción de KOH fueron de 169% y 705%, respectivamente. Aunque el KOH 6 M exhibe una conductividad iónica (CI) de 600 mS cm⁻¹ [129], el QSE de PVA-mucílago mostró una CI de 321 mS cm⁻¹, lo que es hasta 10 veces más alto que otros QSE biodegradables reportados [130, 131]. Esta reducción en la CI se atribuye principalmente a la resistencia por la presencia de la membrana y al aumento de la viscosidad causado por las interacciones entre las moléculas de trietanolamina y el electrolito [132].

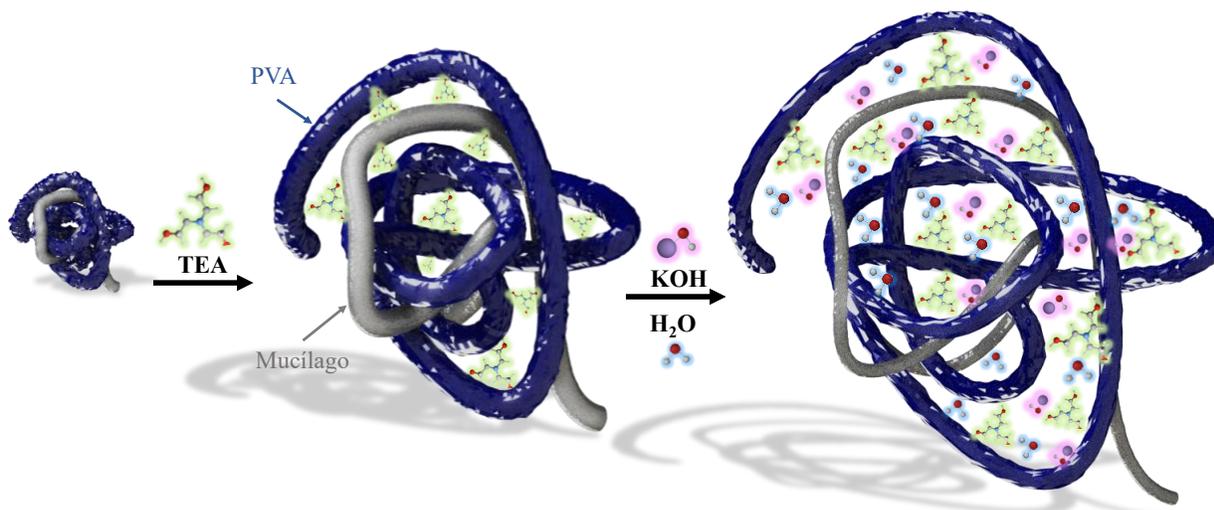


Fig. 46: Correlación de las propiedades del QSE de PVA-mucílago, con los resultados del FTIR y la microscopía óptica.

Para visualizar de manera clara las modificaciones estructurales y la función de los componentes en el QSE de PVA-mucílago, se elaboró un esquema representativo (empleando SolidWorks) que ilustra las interacciones entre los grupos funcionales, respaldadas por el análisis FTIR. Dicho esquema también muestra su influencia en la morfología del material y en su capacidad de absorción del electrolito **[Fig. 46]**

El primer aspecto a considerar en el análisis del esquema es que, en la síntesis de todos los QSE desarrollados en esta tesis, se evitó el uso de monómeros, en su lugar, se emplearon polímeros extraídos (en el caso del mucílago de nopal) o sintetizados previamente. Debido al gran tamaño y peso molecular de estos polímeros, existen impedimentos estéricos que protegen sus grupos funcionales e impiden su interacción con cadenas poliméricas externas. Aunque esta característica favorece la obtención de QSE con alto grado de estabilidad química y mecánica, también limita su capacidad de absorción del electrolito.

Para mitigar este efecto, se incorporó un agente espaciador, en este caso, TEA. Debido a su menor tamaño molecular, esta molécula puede interactuar con los grupos funcionales de los polímeros cuando los impedimentos estéricos se reducen por efectos cinéticos. Durante el proceso de casting, la TEA permanece interactuante con los grupos funcionales, lo que incrementa el volumen libre entre las cadenas poliméricas. Esta modificación estructural altera la organización cristalina de los polímeros, modificando sus propiedades mecánicas y químicas, así como su capacidad de adsorción del electrolito.

Al hidratar el QSE con TEA, el efecto espaciador previamente inducido favorece una mayor absorción de electrolito y su interacción con los polímeros. Además, la presencia de poros contribuye a aumentar el volumen libre, permitiendo la expansión del polímero sin comprometer su estabilidad dimensional.

ii. Pruebas en FZAB (N-CNT)

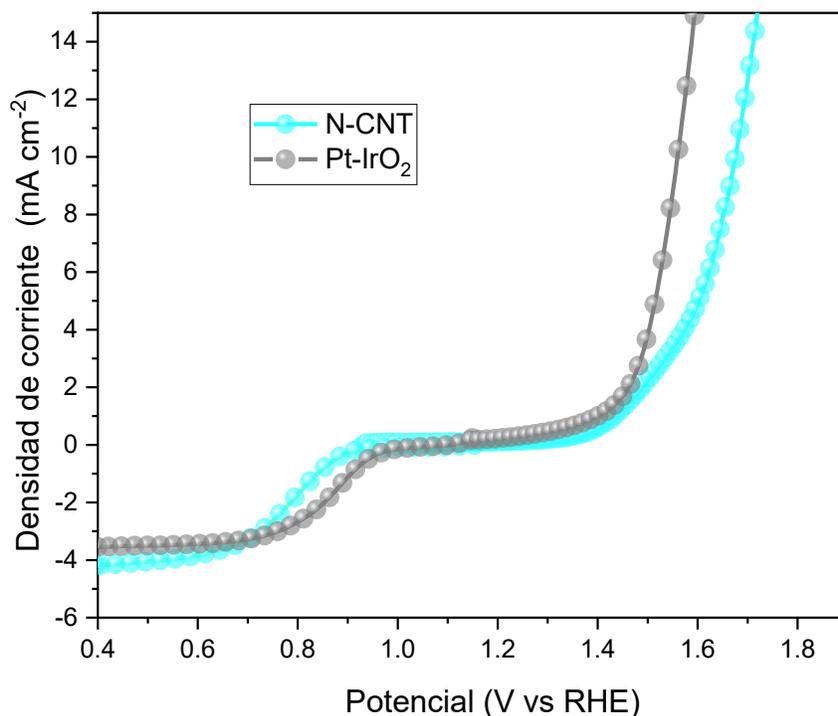


Fig. 47: ORR y OER del electrocatalizador de N-CNT.

Debido al enfoque ecológico en el desarrollo del QSE de PVA-mucílago, se seleccionó un electrocatalizador que tuvo como finalidad la preservación del criterio sustentable. Por ello, se optó por nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y Manganeso (N-CNTs), disminuyendo así posibles impactos ambientales adversos. Este material mostró sobrepotenciales de media onda para la ORR y OER de 77.3 mV y 93.3 mV, respectivamente, en comparación con el sistema de referencia Pt-IrO₂ [Fig. 47]. Estos resultados sugieren potenciales de carga y descarga bastante similares a los del Pt-IrO₂ disminuyendo ligeramente la eficiencia energética de la FZAB.

Cabe destacar que el principal desafío de este electrocatalizador radica en los procesos de OER, ya que, aunque es capaz de evolucionar O₂, la corriente anódica también se

asocia con la corrosión del carbono. Este fenómeno puede desencadenar múltiples problemáticas en las ZABs, comprometiendo su estabilidad y rendimiento a largo plazo.

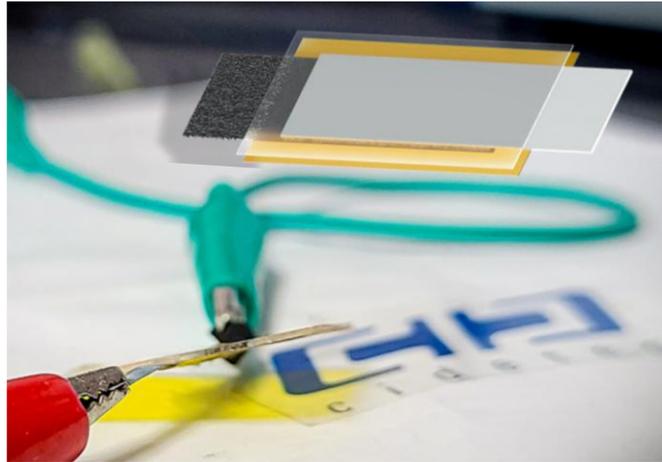


Fig. 48: Diseño de FZAB empleado.

El diseño de la FZAB se ilustra en la **Fig. 48**, destacando su grosor reducido y la adecuada interacción entre sus componentes evitando el uso de dispositivos mecánicos, como clips. Si bien, este diseño fue el empleado en la anterior prueba debido a las bondades que ofrece, se debe mencionar que las cubiertas (cinta kapton y cinta de acrilato) son los únicos componentes, que suponen un riesgo para el medio ambiente debido a su naturaleza poco biodegradable.

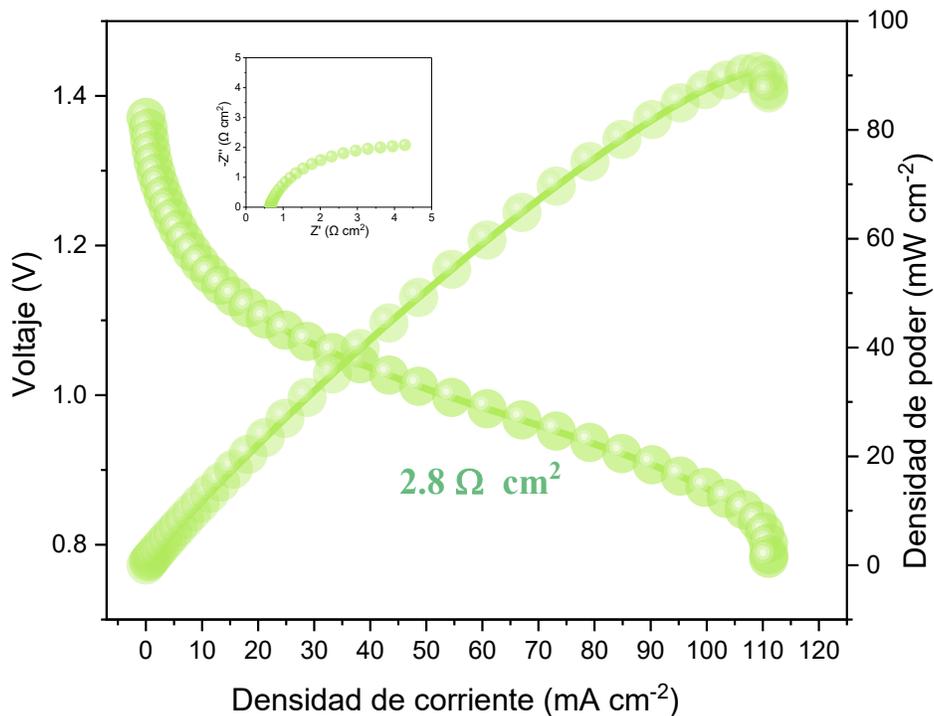


Fig. 49: Curva de densidad de potencia y diagrama de Nyquist.

A través del análisis de polarización lineal catódica [Fig. 49], se obtuvo una densidad de corriente máxima de $111.17 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0.77 V y una densidad de potencia máxima de 91.50 mW cm^{-2} a 0.83 V . La región óhmica mostró una resistencia superficial areal (ASR) de $2.8 \Omega \text{ cm}^2$. En comparación con el sistema que incorpora el QSE de PVA-PAAK electrohilado y óxidos de metales de transición, este sistema presentó un incremento del 16.67% en la ASR. Sin embargo, en términos de densidad de corriente y potencia máxima, ambos sistemas exhibieron un comportamiento similar, lo que sugiere un desempeño adecuado para su aplicación en baterías primarias.

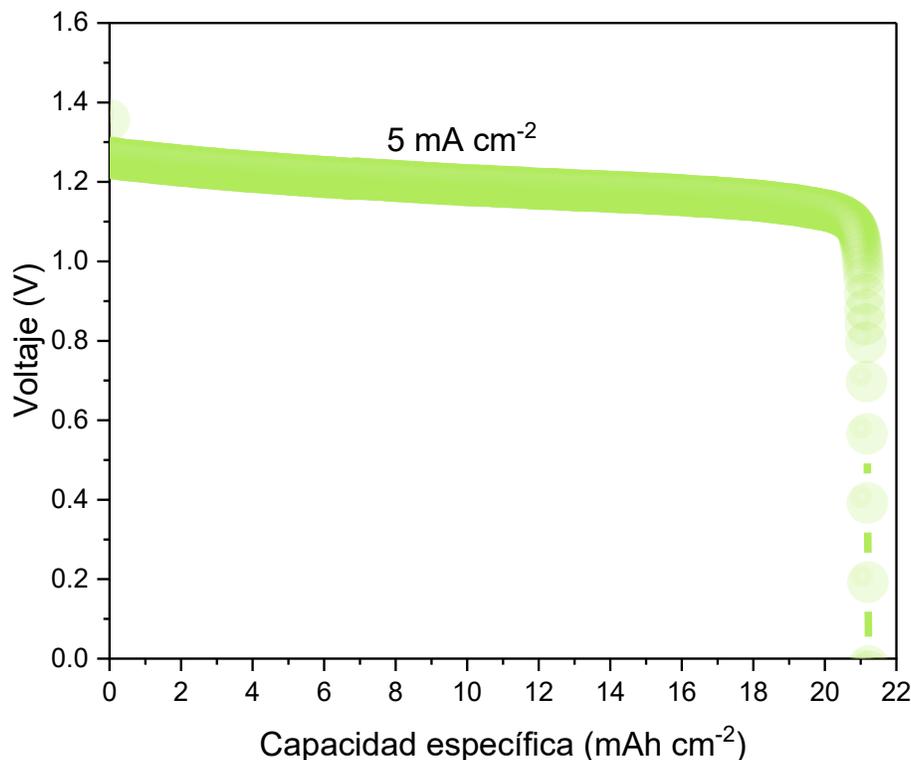


Fig. 50: Capacidad específica areal.

Bajo una demanda constante de 5 mA cm^{-2} , se obtuvo una capacidad areal (AC) de $21.21 \text{ mAh cm}^{-2}$ [Fig. 50]. Este resultado se atribuye principalmente a la capacidad de acomplejación del Zn^{2+} con la trietanolamina presente en el QSE de PVA-mucílago, lo que permitió mitigar de manera efectiva la pasivación del electrodo de zinc y alargar su vida útil como batería primaria [133], haciéndola comparable con sistemas que incorporan QSE sintéticos con poros inducidos químicamente y físicamente. El potencial de descarga de la FZAB fue de 1.25 V , disminuyendo gradualmente a 1.12 V después de 4.25 horas, como resultado de la reducción en la conductividad iónica asociada con la disolución gradual de ZnO [134].

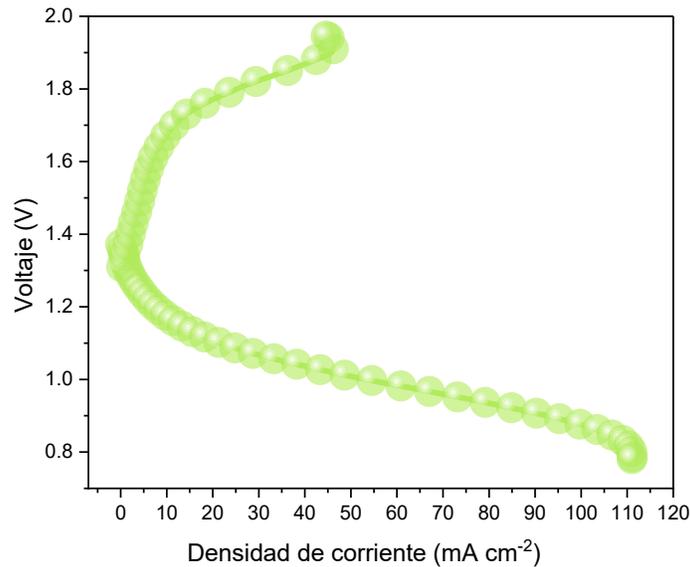


Fig. 51: LSVs para análisis de los procesos de carga/descarga en la FZBA.

Mediante la polarización lineal en sentido anódico los procesos de carga fueron analizados [Fig. 51], la FZAB mostró una notable capacidad para mejorar la nucleación de zinc, alcanzando una densidad de corriente máxima de 47.74 mA cm^{-2} a 1.91 V . En este potencial, la evolución de hidrógeno (HER) y la corrosión del carbono no representan problemas significativos para el ciclaje de la batería [135]. A sobrepotenciales ligeramente por encima del potencial de equilibrio, las corrientes se atribuyen principalmente a la adsorción de iones y la nucleación controlada del zinc disuelto en el electrolito [136, 137]. Al superar 1.7 V , se observó un cambio abrupto en la pendiente, correspondiente a una nucleación masiva y descontrolada de zinc [138].

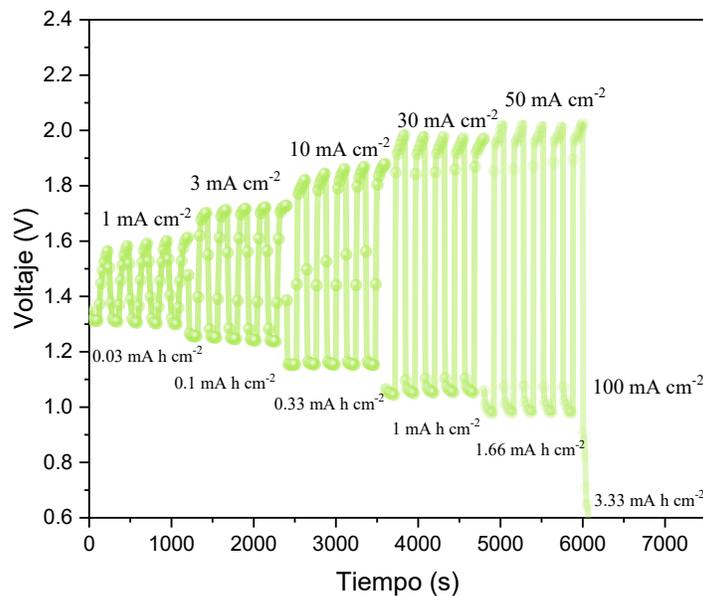


Fig. 52: Ciclos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente.

Para evaluar la estabilidad y capacidad del sistema frente a demandas de alta densidad de corriente en periodos cortos o bajas densidades en tiempos prolongados, se realizaron ciclos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente [Fig. 52]. Los resultados mostraron que el sistema puede sostener una densidad de corriente de hasta 50 mA cm^{-2} , alcanzando una capacidad de descarga de 1.66 mAh cm^{-2} durante 2 minutos sin comprometer su funcionalidad.

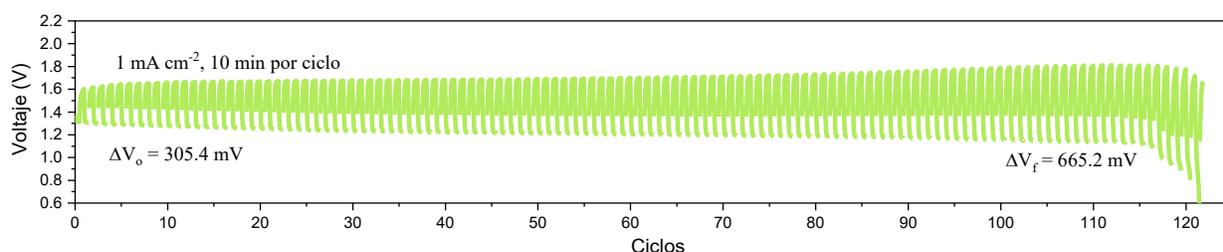


Fig. 53: Ciclos de carga/descarga a 1 mA cm^{-2} .

Los ciclos de carga/descarga a $0.083 \text{ mAh cm}^{-2}$ [Fig. 53] mostraron una eficiencia energética (round-trip) del 81.21%, con un ΔV inicial de 305.4 mV. Tras 122 ciclos, la batería experimentó un fallo abrupto propiciando la muerte de la FZAB, previo a este suceso el round-trip disminuyó a 62.96% y el ΔV aumentó a 665.2 mV, lo que refleja una disminución del 18.25% en la eficiencia energética.

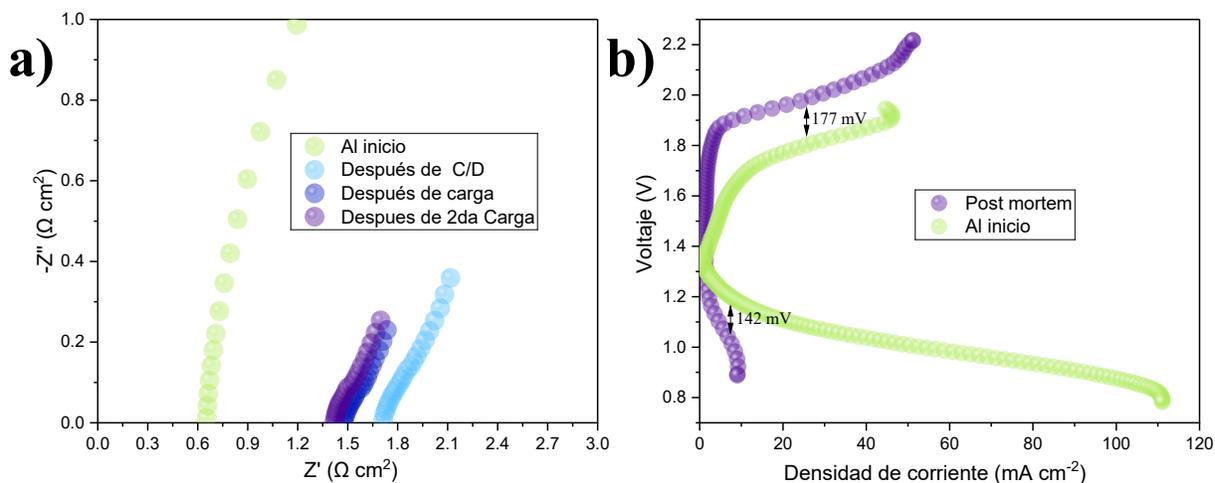


Fig. 54: Análisis electroquímico postmortem.

El análisis electroquímico post mortem indicó un incremento del 163.07% en la resistencia de la ZAB al final de los ciclos de carga/descarga, alcanzando un valor de $1.71 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ [Fig. 54a]. Para descartar que la falla de la FZAB estuviera relacionada con la baja reversibilidad del zinc, se realizaron pruebas galvanostáticas a una densidad de corriente de 5 mA cm^{-2} durante 10 minutos. Durante este proceso, el óxido de zinc

disuelto en el electrolito se redepositó, lo que resultó en una disminución de la resistencia de solo $0.29 \Omega \text{ cm}^2$, equivalente al 0.1695% del valor de la resistencia antes de las cargas.

Las pruebas de polarización lineal en procesos de carga/descarga [Fig. 54b] presentaron un incremento en el potencial requerido para alcanzar la mitad de la corriente máxima, con valores de 142 mV en descarga y 177 mV en carga. Aunque la corriente límite durante la carga no presentó una disminución significativa, el sobrepotencial necesario para llevar a cabo la reacción aumentó considerablemente, acompañado de una reducción en la eficiencia del proceso de reducción de oxígeno.

Se observó que la densidad de corriente máxima en descarga se redujo a 9.02 mA cm^{-2} , lo que equivale al 8.11% de la densidad de corriente registrada antes de los ciclos de carga/descarga. Este análisis post mortem confirmó que una fracción del zinc disuelto en el electrolito no se redeposita en su forma metálica, lo que provoca un incremento en las resistencias internas de la FZAB [139] en conjunto con la degradación del electrodo de aire, lo que resultó en una disminución en la eficiencia del electrocatalizador como resultado de la pérdida de sitios activos ocasionada por el deterioro del electrodo [140].

iii. Pruebas en FZAB (CoMn_2O_4)

Debido a las limitaciones observadas con el electrocatalizador de N-CNT, se optó por un electrocatalizador de CoMn_2O_4 , priorizando la estabilidad y eficiencia del electrocatalizador sobre su impacto ambiental para evaluar adecuadamente los efectos del QSE de PVA-mucílago en FZABs.

El análisis de densidad de potencia [Fig. 55a] mostró una densidad de corriente máxima de $189.13 \text{ mA cm}^{-2}$ y una densidad de potencia máxima de $154.75 \text{ mW cm}^{-2}$, ambas a 0.8 V, con un ASR de $1.5 \Omega \text{ cm}^2$, lo que sugiere una mejor interacción entre los componentes del sistema, reduciendo $1.3 \Omega \text{ cm}^2$ la ASR obtenida con el electrocatalizador de N-CNT. Por otro lado, en la polarización anódica [Fig. 55b] se obtuvo una densidad de corriente máxima de 97.57 mA cm^{-2} a 2.17 V. Al comparar con un electrolito acuoso de referencia (6 M de KOH + 0.2M de acetato de zinc), se observó un incremento de 74.39 mA cm^{-2} en la densidad de corriente de carga a 2.17 V, mientras que, en la descarga, la densidad de corriente aumentó $139.23 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0.8 V (un aumento 279.01%).

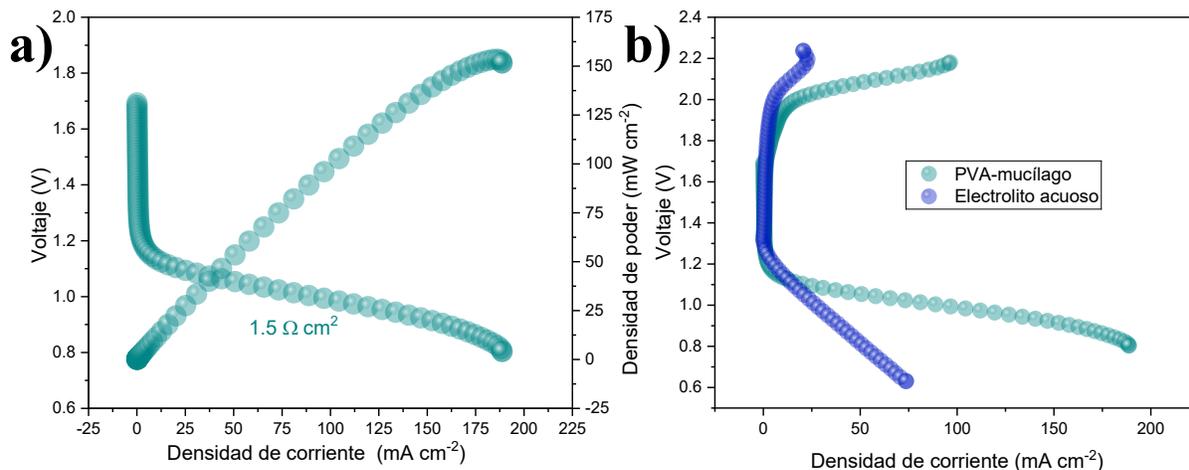


Fig. 55: a) Gráficas de densidad de potencia y b) polarizaciones lineales.

Como resultado de la alta densidad de corriente obtenida, la FZAB fue evaluada a 20 mA cm^{-2} con una capacidad de descarga de $1.667 \text{ mAh cm}^{-2}$ [Fig. 56]. La eficiencia energética inicial fue de 54.97% presentando una reducción de solo 3.38% después de 30 ciclos. No obstante, en el ciclo 50, se observó un incremento significativo en el potencial de carga, lo que redujo la eficiencia energética del sistema a 32.83%.

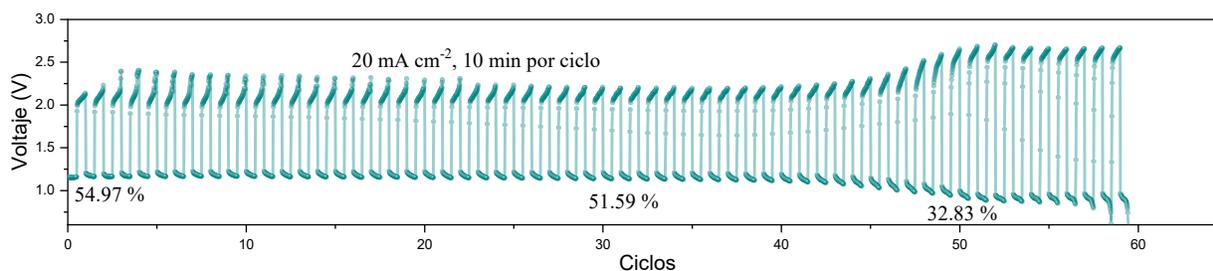


Fig. 56: Ciclos de carga/descarga a 20 mA cm^{-2} .

Con el propósito de realizar una comparación más precisa con otros sistemas reportados y bajo las cuales se analizaron los QSE sintético, se evaluó el desempeño de la FZAB a 2 mA cm^{-2} con una capacidad de descarga de $0.1667 \text{ mAh cm}^{-2}$ [Fig. 57a]. Como resultado se obtuvo una eficiencia energética inicial del 69.03%, con un potencial de carga de 1.81 V, lo que contribuyó a mitigar significativamente los problemas asociados con la degradación de los electrodos. Durante los ciclos 270 y 430, se realizó un muestreo de la resistencia interna de la FZAB [Fig. 57b] y se realizaron estudios de polarización lineal [Fig. 57c] para monitorear la degradación de los componentes del sistema. Los resultados mostraron un incremento en las resistencias internas, acompañado de una disminución en las densidades de corriente máxima de carga y descarga, lo que sugiere una reestructuración del electrodo de aire que reduce la

cantidad de sitios activos disponibles para la catálisis. Además, se observó una disminución en los sobrepotenciales de descarga, corroborada por un incremento en la eficiencia energética de la FZAB a lo largo del tiempo, con aumentos de 0.13% y 0.18% en los ciclos 270 y 430, respectivamente, en comparación con el primer ciclo. Este comportamiento sugiere una interacción sinérgica entre la trietanolamina incorporada en el QSE de PVA-mucílago y el electrocatalizador [141, 142]. Como resultado de las modificaciones en el electrolito, la FZAB con el electrocatalizador de CoMn_2O_4 exhibió una excelente ciclabilidad, manteniéndose funcional durante 520 ciclos, siendo la evaporación del electrolito el principal factor limitante.

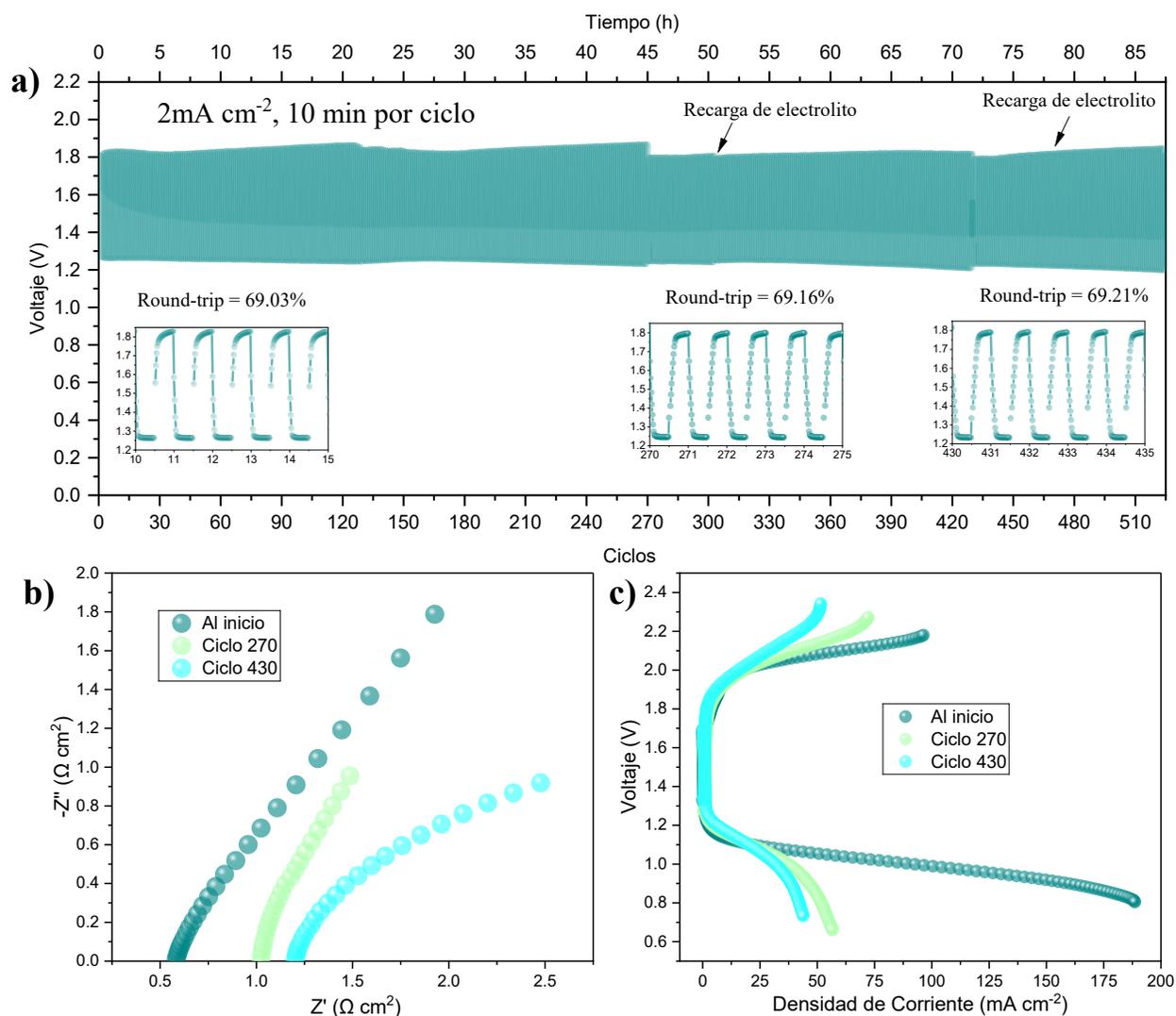


Fig. 57: Pruebas de ciclabilidad y reversibilidad de la FZAB. a) Ciclos de carga/descarga a 2 mA cm^{-2} , b) EIS y c) LSVs.

iv. Pruebas en celdas simétricas

El efecto del QSE sobre el electrodo de zinc fue evaluado empleando celdas simétricas de Zn || Zn, ya que este tipo de pruebas, aíslan los procesos del electrodo de zinc de las problemáticas asociadas al electrodo de aire y la carbonatación.

Como resultado de las pruebas de corrosión [Fig. 58], se demostró que a pesar del alto grado absorción de electrolito que presenta el QSE de PVA-mucílago este posee propiedades que promueven la resistencia a la corrosión, ya que presenta un potencial de corrosión (E_{corr}) de -20.16 mV vs Zn^{+2} , 3.93 mV menos que al emplear un QSE de PVA-PAA. En la literatura se ha reportado el uso de extractos vegetales [143, 144] y de la TEA [145] para evitar la corrosión de superficies metálicas, por lo que la disminución del E_{corr} puede estar asociada con la presencia de ambos compuestos, pero debido a la gran cantidad de TEA esta podría poseer un mayor impacto para la protección a la corrosión y el auto descarga del zinc al ser evaluado en una FZAB.

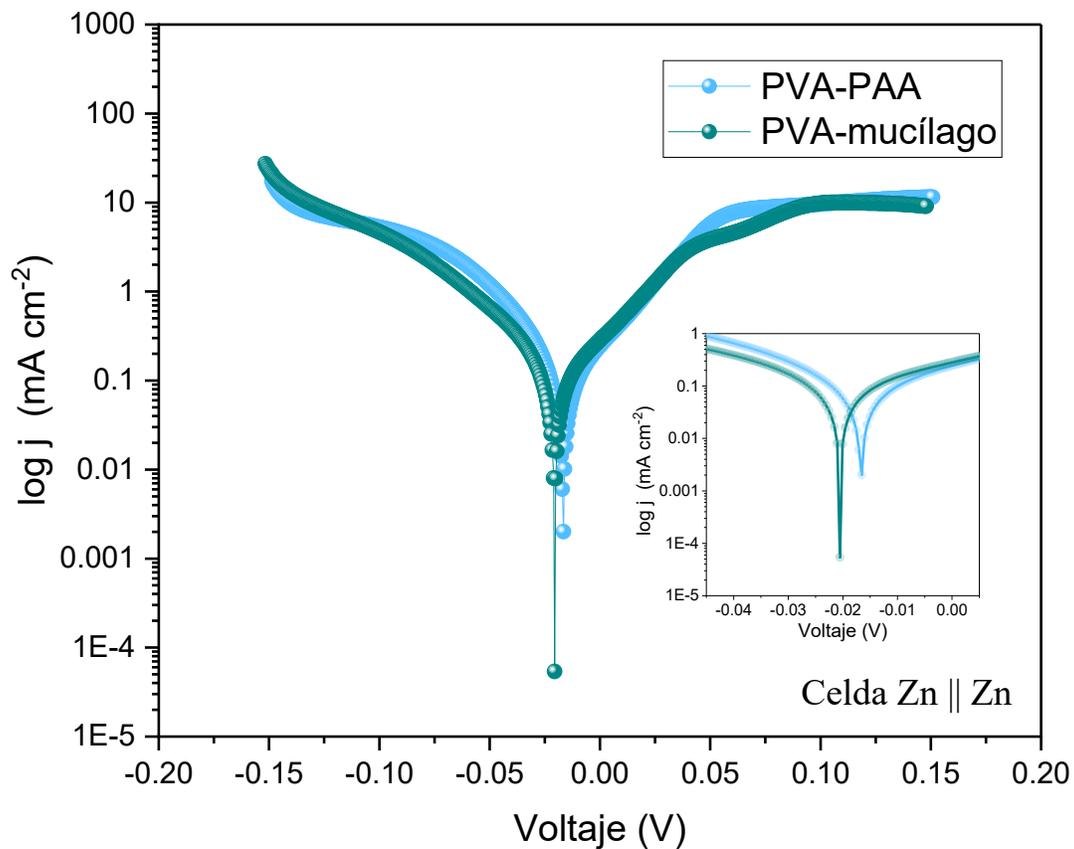


Fig. 58: Pruebas de corrosión mediante curvas de Tafel.

Mediante ciclos de carga/descarga a 10 mA cm^{-2} a 1 mAh [Fig. 59] se obtuvo una ciclabilidad de 181 y 79 ciclos para los QSE de PVA-mucílago y PVA-PAA, respectivamente. En conjunto con una mejor estabilidad y reducción del gap entre el potencial de carga y potencial de descarga, el QSE de PVA-mucílago sugiere un mejor transporte de iones Zn^{+2} y reversibilidad electroquímica eficiente en el electrodo de zinc.

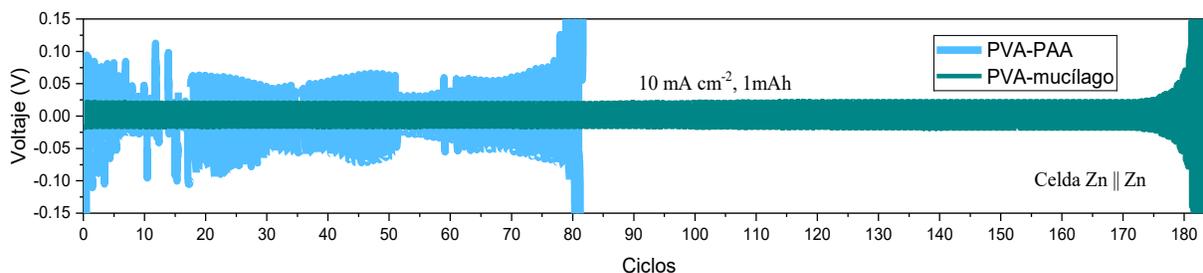


Fig. 59: Ciclos de carga/descarga en celda simétrica.

La estructura química de la TEA presenta zonas polares (grupos hidroxilo) y apolares (grupos etilo y amina), por lo que el acomodo orientacional de los grupos funcionales sobre los iones de zinc y la superficie de los electrodos promueve las mejoras anteriormente descritas. En la literatura se ha reportado ampliamente el uso de la TEA como agente acomplejante de los metales [146, 147] lo que aumenta el grado de solubilidad y reversibilidad del complejo Zn-TEA, en comparación con el ion $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$ [148]. Por otro lado los grupos hidroxilo de la TEA, tienden a orientarse hacia la superficie de los electrodos exponiendo los grupos etilos, repeliendo las moléculas de agua, lo que optimiza la interfase de los electrodos [149]. Como resultado de la interacción reducida de moléculas de agua con los electrodos, se promueve la protección a la corrosión por HER del electrodo de zinc y para el caso del electrocatalizador, se optimiza la difusión de Oxígeno en la trifase. La interacción de la TEA con los componentes del electrocatalizador (soporte carbonoso y metales de transición) aumentan la cantidad de sitios activos y la reactividad de estos, mediante la interacción del N y grupos OH^- , mejorando los procesos de ORR y OER [150, 151]. Mediante la restructuración superficial del electrocatalizador al ser sometida a polarizaciones anódicas en presencia de TEA se favorece la formación de complejos de metales de transición (TMOs, por sus siglas en inglés) coordinados mediante interacciones covalentes, más reactivos que los oxo-hidróxidos de TMOs formados en medios básicos [150].

v. Conclusiones parciales

El QSE biodegradable obtuvo un mejor desempeño en batería con respecto a los QSE sintéticos. Como resultado de la incorporación del QSE biodegradable la eficiencia de la FZAB aumento considerablemente obteniendo 279.01 % más densidad de corriente en la descarga y 338.13 % más densidad de corriente en la carga con respecto a un electrolito acuoso (6 M de KOH) empleando el mismo electrocatalizador.

Las mejoras presentes en el QSE biodegradable se atribuyeron a la incorporación de TEA teniendo un impacto considerable en la mejora de la reactividad del electrocatalizador, la reversibilidad del electrodo de zinc, mitigación de la pasivación y optimización de las interfaces de los electrodos. Sin embargo, en comparación al electrolito sintético presentó una peor retención de electrolito y una reducción en la conductividad iónica, por lo que, el efecto sinérgico de la TEA y los polímeros sintéticos super adsorbentes podría suponer una excelente alternativa para el desarrollo de QSE.

Capítulo IV

Efectos de la morfología de SiO₂ nanoestructurado en QSE optimizados

Capítulo 4: Efectos de la morfología de SiO₂ nanoestructurado en QSE optimizados

Hasta ahora, todos los QSE desarrollados en este trabajo se han centrado en las modificaciones químicas y estructurales, lo que aumentó el tiempo de vida útil, la eficiencia y el rendimiento de las ZABs. Una de las mejoras ya reportadas es el uso de nanopartículas de SiO₂ en sistemas poco optimizados, como EQS de PVA y PVA-PAA, teniendo como principal resultado, el aumento de tiempo de vida útil de la ZAB atribuido principalmente al efecto higroscópico del SiO₂. El enfoque principal de este capítulo consiste en estudiar los efectos de diferentes nanoestructuras de SiO₂ en el desempeño de QSE optimizados, permitiendo identificar efectos no evidentes en sistemas convencionales a base de PVA y PVA-PAA.

i. Caracterización fisicoquímica y electroquímica

Para una correcta comparación entre las diferentes nanoestructuras de SiO₂ se sintetizaron 2 tipos nanoestructuras esféricas, lisas y dendríticas, teniendo como principal parámetro de comparación la morfología, por lo que se priorizó minimizar los efectos atribuidos al tamaño de partícula.

Las microscopías SEM de las nanopartículas (NPs) lisas presentaron, en su mayoría, una morfología esférica [Fig. 60a], con una distribución de tamaño de entre 90 - 220 nm, con 148.22 nm como tamaño promedio de NP [Fig. 60b]. Para el caso de las NPs dendríticas, se observó la presencia de estructuras con defectos morfológicos, característicos del crecimiento dendrítico, corroborando la obtención de la morfología esperada [Fig. 60c]. Como resultado de la naturaleza poco conductora de las NPs de SiO₂ en conjunto con los defectos morfológicos del crecimiento dendrítico, se dificultó la obtención de micrografías nítidas para un análisis exhaustivo del tamaño de partícula, siendo el número de muestras para este análisis considerablemente menor al de las NPs esféricas, obteniendo una distribución de tamaño de 130 - 200 nm con un tamaño promedio de partícula de 170.32 nm [Fig. 60c]. Si bien, el tamaño entre las NP's esféricas y dendríticas difiere solo un 13% (22.1 nm) esto no presenta un impedimento para una correcta evaluación al ser incorporadas en QSE optimizados.

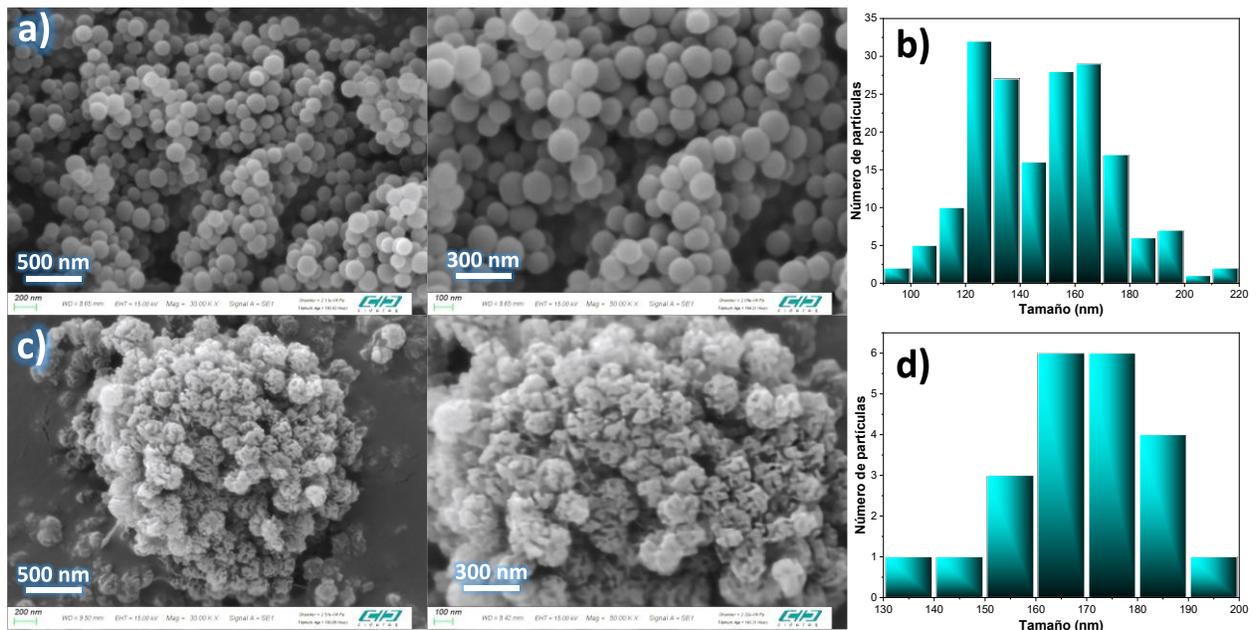


Fig. 60: Análisis morfológico del SiO₂ nanoestructurado. Micrografías SEM y distribución de tamaño de partícula para SiO₂ a), b) esférico y c), d) dendrítico.

Debido a los resultados obtenidos en los capítulos anteriores se decidió utilizar un nuevo QSE de PPP-TEA (PVA-PAAK-PEO con TEA) como material de referencia. Este QSE supone una alta conductividad iónica similar a la del KOH 6 M, con las propiedades de reactividad y mejoramiento de los procesos químicos y electroquímicos en ZABs observados en el capítulo anterior.

Las micrografías SEM del QSE del PPP-TEA revelaron la presencia de poros de tamaño micrométrico, defectos superficiales bien definidos y fibras de tamaño micrométricas [Fig. 61a]. La presencia de los poros, no solo es atribuida al uso de agentes químicos formadores de poros como el PEO, sino también, al proceso de remoción de la TEA no interactuante. Este mismo proceso, también favorece la formación de microfibras y defectos superficiales.

Por otro lado, el QSE de PPP-TEA E (con SiO₂ esférico 2% en peso) [Fig. 61b] evidenció la ausencia de microfibras visibles, la presencia de poros y defectos superficiales de menor tamaño y en menor proporción que los presentados en el QSE de PPP-TEA, estos efectos se encuentran directamente relacionados con una más lenta liberación de la TEA no interactuante y la presencia de material no interactuante. A mayores aumentos es posible observar la presencia de poros internos en la matriz polimérica, heterogéneos en tamaño, atribuidos principalmente a la incorporación de SiO₂.

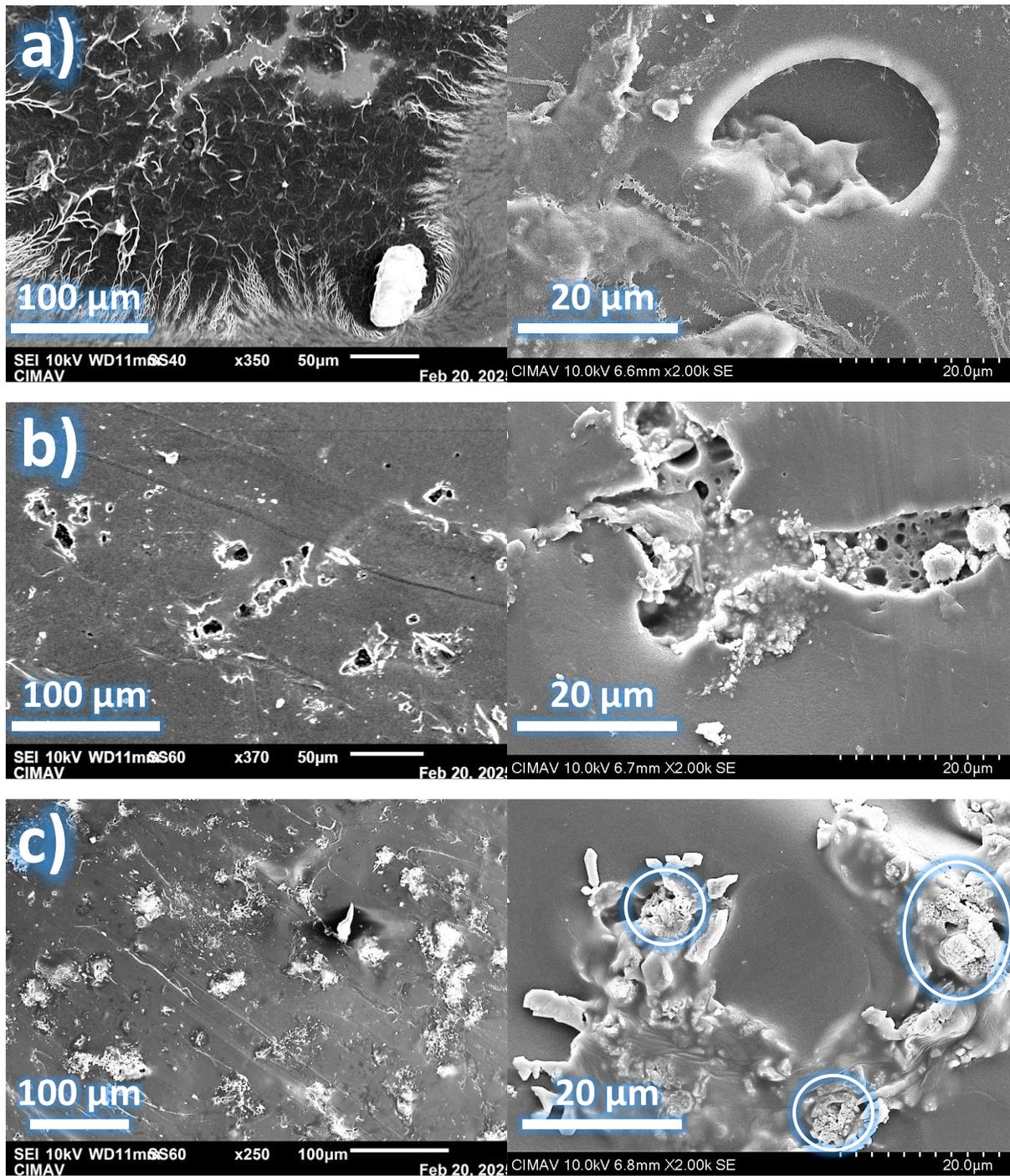


Fig. 61: Micrográficas SEM de QSE de a) PPP-TEA, b) PPP-TEA E y c) PPP-TEA D.

Al incorporar el SiO₂ dendrítico en QSE de PPP-TEA (PPP-TEA D) se evidenció la disminución en el tamaño y presencia de poros con respecto al QSE de PPP-TEA E [Fig. 61c]. A mayores aumentos, se observó la presencia de poros internos en la matriz polimérica, junto con poros sumamente reducidos en tamaño no evidentes en ninguno de los otros QSE sintetizados. Sugiriendo que el efecto higroscópico de las NPs de SiO₂ modifica los procesos de liberación de la TEA y de secado de los QSE, repercutiendo en

el tamaño de poro, los defectos superficiales y la estructura interna de la matriz polimérica.

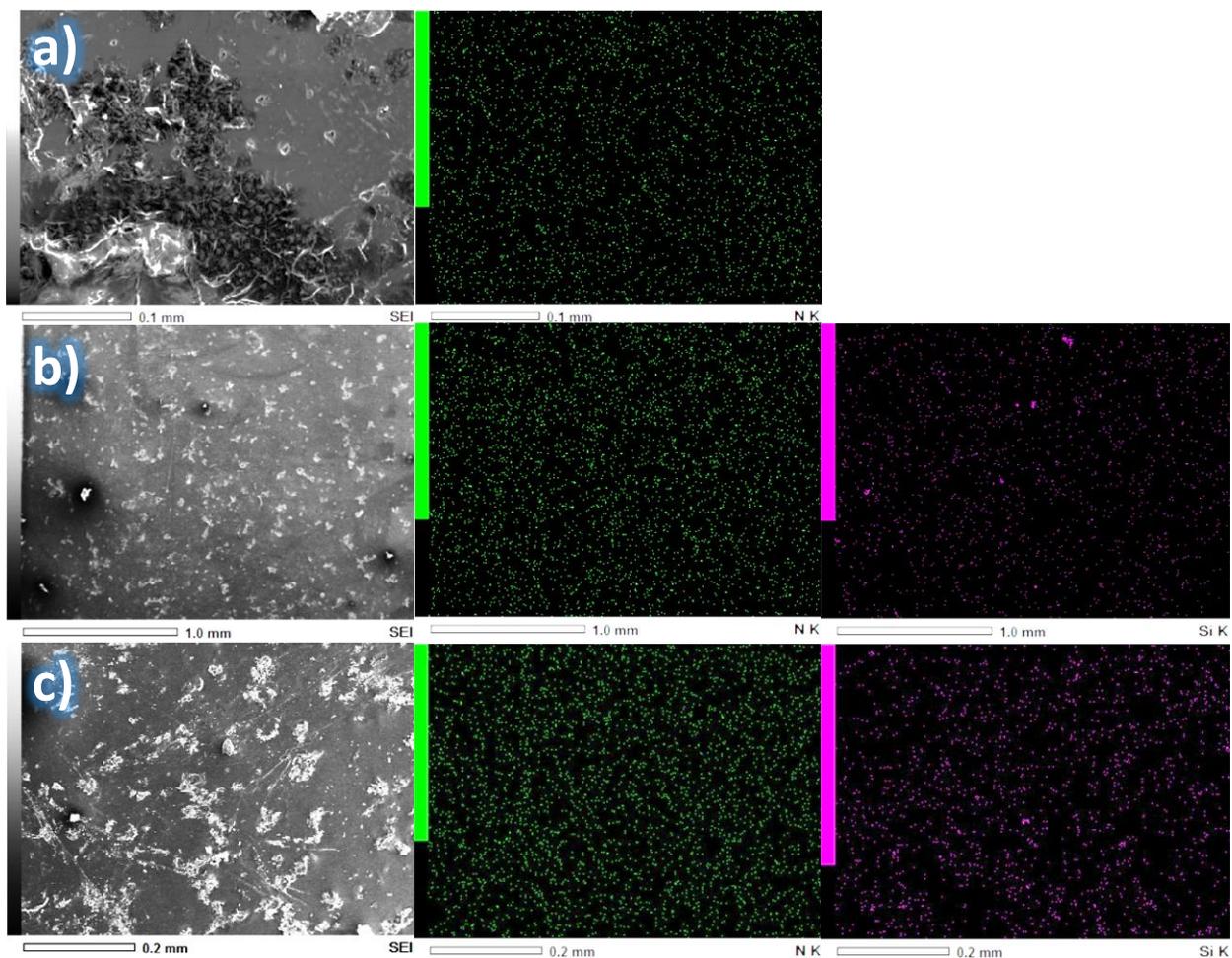


Fig. 62: Mapeo elemental de los elementos de interés (N y Si) en QSE de a) PPP-TEA, b) PPP-TEA E y c) PPP-TEA D.

Pese a los múltiples lavados para la remoción de la TEA no interactuante, es posible observar mediante mapeo elemental [Fig. 62] del N, que la TEA se encuentra bien distribuida en los QSE, aunque con una mayor presencia en los sistemas que incorporan SiO₂. A su vez, la distribución del SiO₂ en los QSE de PPP-TEA E y PPP-TEA D mostró una buena dispersión de las NPs, con una mayor presencia de aglomeraciones al incorporar SiO₂ esférico.

Para conocer el cambio morfológico inducido por el proceso de hidratación de los QSE, se tomaron microscopias ópticas de los materiales antes y después de su inmersión en 6 M de KOH [Fig. 63]. Para los 3 QSE secos se observó la presencia de poros superficiales de tamaño micrométrico, con un mayor tamaño para el PPP-TEA D, PPP-

TEA y PPP-TEA, respectivamente. Al ser hidratados, se observó que el QSE de PPP-TEA, presenta una expansión volumétrica, reduciendo el espacio libre y el tamaño de los poros. Tanto el PPP-TEA E como el PPP-TEA D mostraron una estabilidad mecánica superior al PPP-TEA, permitiendo adsorber electrolito sin comprometer el volumen libre en la matriz polimérica.

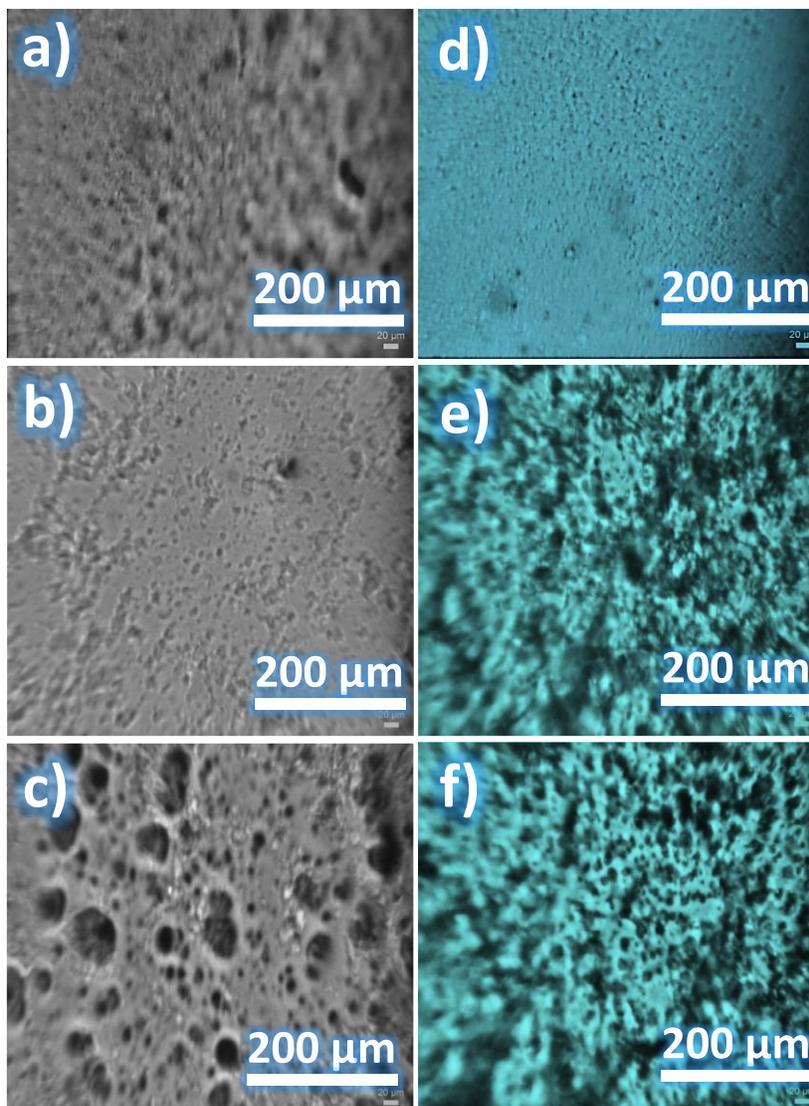


Fig. 63: Micrografías ópticas de los QSE secos e hidratados en KOH 6 M. a) y d) PPP-TEA, b) y e) PPP-TEA E, c) y f) PPP-TEA D.

Las interacciones entre los grupos funcionales del QSE de PPP (PVA-PAAK-PEO) y la TEA fueron analizadas mediante espectroscopia FTIR, para lo cual, se analizaron los componentes por separado y el QSE desarrollado de PPP-TEA [Fig. 64].

El espectro FTIR del PPP mostro el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del PVA-PAAK-PEO mediante interacciones covalentes a través del enlace estérico (C-O-

C, en 1085 y 845 cm^{-1}), la presencia de la banda 1562 cm^{-1} característica de las vibraciones moleculares del carboxilato de potasio $[\text{C}=\text{O}-(\text{OK})]$ demuestra la presencia de grupos funcionales no interactuantes del PAAK, el desplazamiento del enlace carbonilo (1701 cm^{-1}) supone interacciones electrostáticas ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{K}^+$ y $\text{C}-\text{O} \cdots \text{K}^+$) lo que sugiere la interacción de cadenas poliméricas de PAAK con los enlaces hidroxilos del PVA[84, 85].

El espectro de la TEA, evidencia la presencia de enlaces $-\text{NC}$ en 1451 cm^{-1} , característicos de la molécula de TEA. Asimismo, debido a los tres grupos etileno en su estructura molecular, aparecen tres intensidades distintas en 2944.6, 2879 y 2813 cm^{-1} [125, 126].

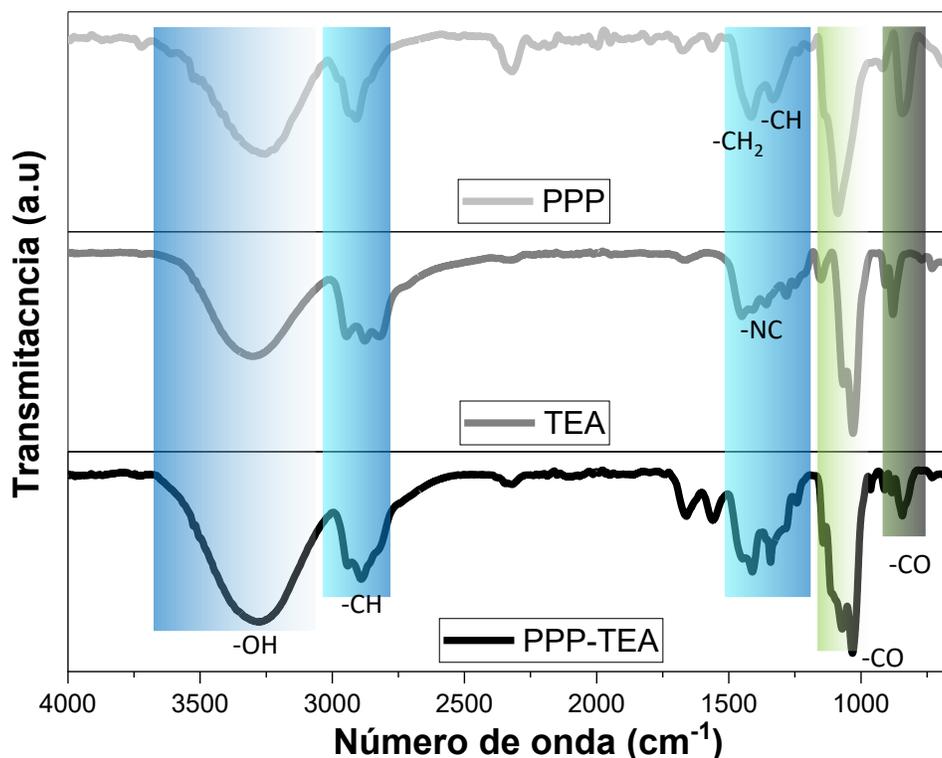


Fig. 64: Espectroscopía FTIR de a) QSE de PPP, b) TEA y c) PPP-TEA.

En el QSE de PPP-TEA, es posible observar el solapamiento de bandas características del PPP y TEA, tanto para los grupos etilenos en 2944.6, 2879 y 2813 cm^{-1} , como de los grupos $-\text{NC}$ (1451 cm^{-1} de la TEA), $-\text{CH}$ y CH_2 (1414 y 1332 cm^{-1} del PPP). Debido a la baja presencia de grupos acrilatos libres en las cadenas poliméricas del PAAK y la nula interacción covalente entre grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) sugiere una gran interacción de la TEA y los grupos funcionales del PVA, PAAK y PEO mediante enlaces puente de hidrogeno, fungiendo principalmente como agente espaciador [128]. A su vez, el aumento en la

intensidad de la banda de -OH (3000 a 3600 cm^{-1}) aumenta el factor hidrofílico del PPP como resultado de la adición de TEA haciéndolo inestable al hidratarse en agua desionizada.

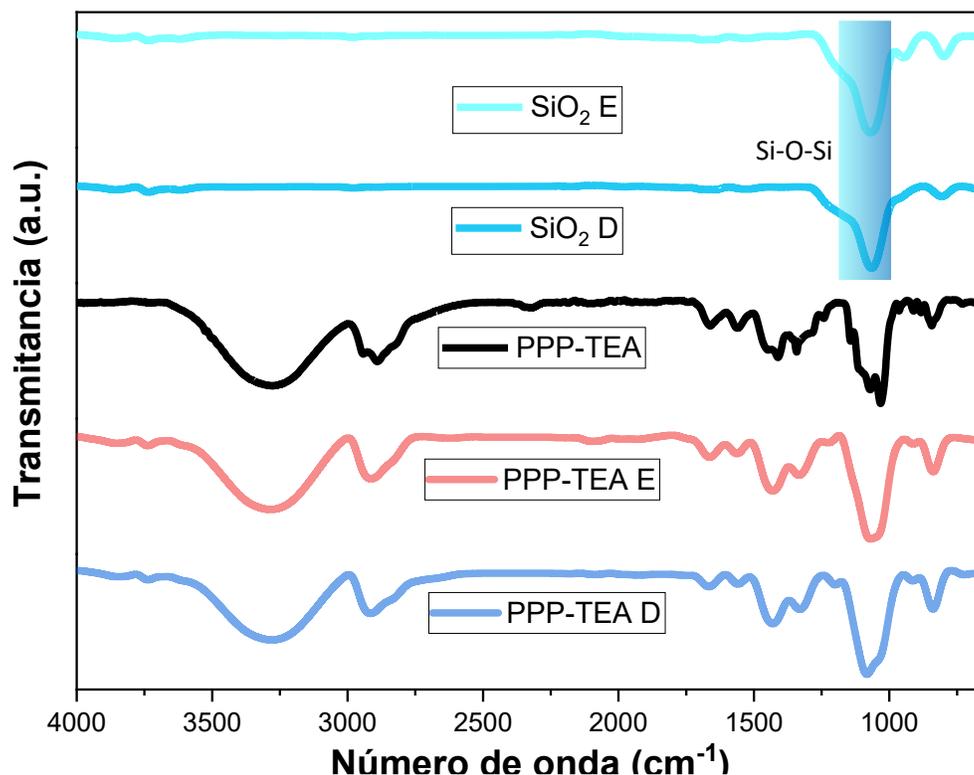


Fig. 65: Espectroscopía FTIR de NPs de SiO₂ y QSEs.

La espectroscopía FTIR de las NPs de SiO₂ [Fig. 65] mostró la presencia de la banda característica del estiramiento asimétrico de los grupos funcionales Si-O-Si (1071 cm^{-1}) [152]. Debido a la similitud de los espectros de los QSE, la superposición de las bandas de SiO₂, la baja disponibilidad de grupos acrilatos y nula reactividad covalente entre grupos hidroxilos, infiere una fuerte interacción mediante enlaces puente de hidrogeno [153]. Este tipo de interacción promueve la encapsulación de las NPs dentro de la matriz polimérica del QSE sin alterar sustancialmente la química del sistema [154]. Pese a la ausencia de un cambio observable en la intensidad espectral de la banda -OH (3000 a 3600 cm^{-1}) la incorporación de nanopartículas de SiO₂ en los QSE contribuye a una mejora en su estabilidad estructural sin comprometer sus propiedades hidrofílicas, permitiendo mantener su estabilidad mecánica al hidratarse en agua desionizada. Esto indica que las NPs de SiO₂ actúan como agentes estabilizantes dentro de la matriz polimérica como resultado de la interacción compósita entre polímero y SiO₂.

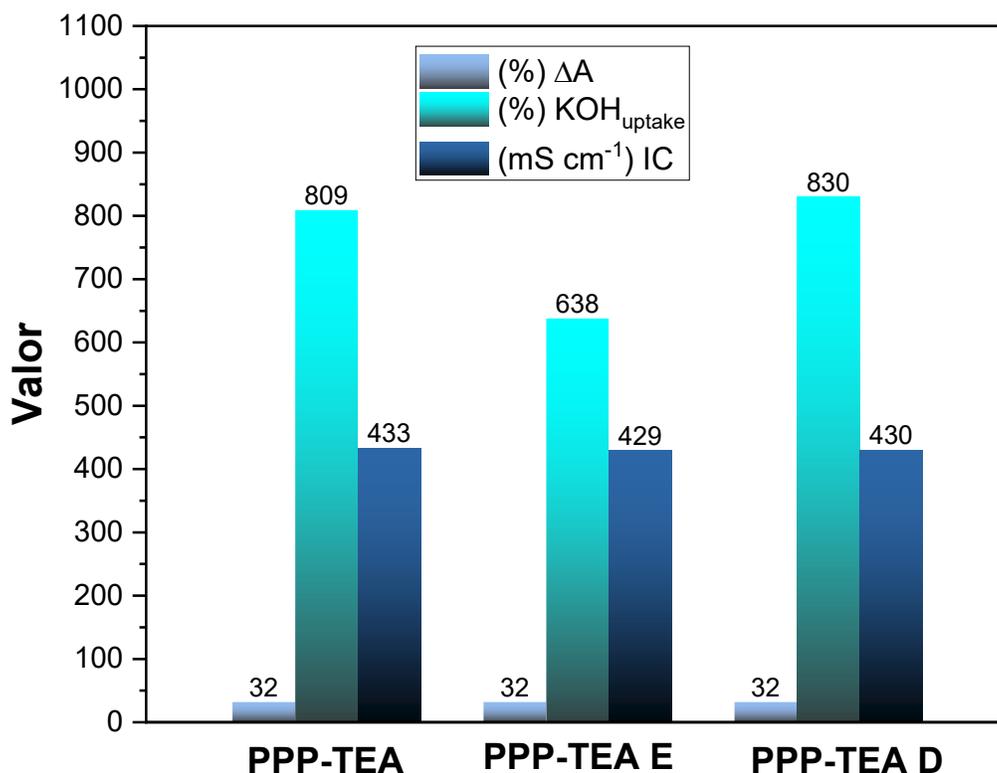


Fig. 66: Propiedades de los QSE al ser hidratados en KOH 6 M.

Las propiedades de los QSEs al ser hidratados en 6 M de KOH se muestran en la **Fig. 66**. El valor de cambio dimensional (ΔA) que presentan todos los QSE desarrollados por efectos de hidratación e hinchamiento, fue de un 32%. En conjunto con los resultados obtenidos mediante micrografías SEM y ópticas demuestran que los efectos derivados de la incorporación de SiO_2 nanoestructurado en QSE optimizados se manifiestan predominantemente a nivel microscópico, siendo ocluidos en escalas macroscópicas. Como resultado de la gran cantidad de volumen libre, asociado con la presencia de poros, y el efecto espaciador de la TEA entre las cadenas poliméricas, el QSE de PPP-TEA D presentó el mayor grado de absorción de KOH (830 %), siendo 2.6 % y 30 % mayor que el PPP-TEA y PPP-TEA E, respectivamente. La disminución en el KOH_{uptake} que presenta el QSE de PPP-TEA E se encuentra principalmente asociada con la baja presencia de poros y su gran estabilidad mecánica, esta combinación disminuyendo drásticamente el volumen libre que puede ser ocupado por moléculas de agua y KOH en el proceso de hidratación del QSE.

Pese a las diferencias en los valores de absorción de KOH, los tres QSE evaluados presentaron valores de conductividad iónica (IC, por sus siglas en inglés) prácticamente equivalentes, alcanzando un promedio de $431 \pm 2\ mS\ cm^{-1}$. Esto demuestra que, en contraste con lo reportado en la literatura, donde la adición de SiO_2 en QSE de PVA,

PVA-PAA y PAM (poliacrilamida), QSE con IC inferiores a 120 mS cm^{-1} , aumenta el grado de absorción de electrolito y modifica favorablemente la IC, en QSE optimizados como el PPP donde debido a las modificaciones químicas y estructurales presentan una IC de 640 mS cm^{-1} similar al KOH 6 M, y en conjunto con la TEA se reduce la IC pero se mejoran los procesos de nucleación, reactividad y rendimiento en batería, como se discutió en el capítulo anterior.

En la literatura se ha reportado que la incorporación de nanopartículas de SiO_2 en QSEs no optimizados de PVA [155], PVA-PAA [156] o PAM (poliacrilamida) [153], con conductividades iónicas (IC) inferiores a 120 mS cm^{-1} , favorece a la absorción de electrolito y mejora la IC. En sistemas optimizados como el PPP, que presentan IC elevadas (640 mS cm^{-1}), comparables a la del KOH 6 M, la adición de SiO_2 no contribuye ni afecta significativamente a esta propiedad. No obstante, en presencia de TEA, si bien se observa una disminución en la IC, también se favorecen los procesos clave como la nucleación del Zn, la reactividad y el desempeño electroquímico en batería, tal como fue detallado en el capítulo anterior. Demostrando que las mejoras químicas contribuyen mayoritariamente al transporte iónico sobre la adición de aditivos inorgánicos (NPs SiO_2).

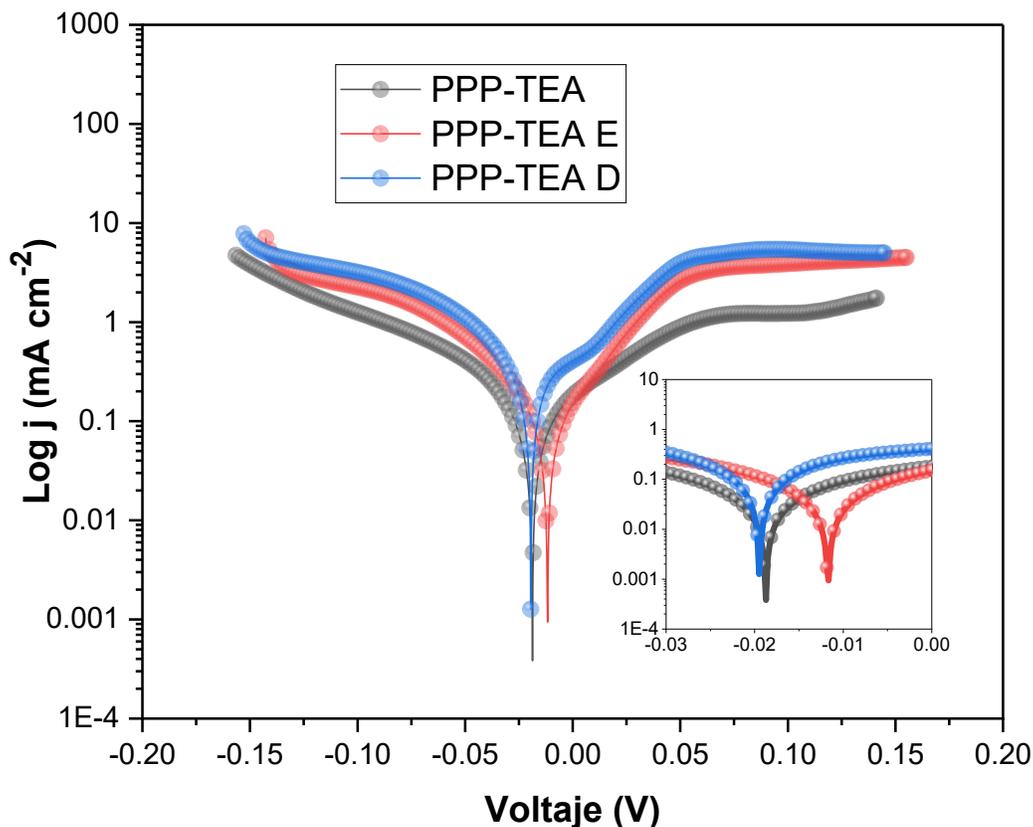


Fig. 67: Curvas de Tafel en celda simétrica Zn||Zn.

Para el estudio de la estabilidad electroquímica de los electrodos de zinc en presencia de los QSE, se realizaron pruebas de corrosión mediante curvas de Tafel, utilizando zinc metálico como electrodo de trabajo y como electrodo de referencia [Fig. 67]. Los potenciales de corrosión obtenidos (E_{corr}) mostraron que el QSE de PPP-TEA D favorece la estabilidad termodinámica del zinc con respecto al QSE de PVA-TEA, mientras que el QSE PVA-TEA E favorece los procesos oxidativos del electrodo de zinc. Si bien, en la mayoría de los casos esta prueba suele emplearse para corroborar la resistencia a la corrosión ocasionada por HER también brinda información de los procesos oxidativos no corrosivos. Debido al cambio en el entorno químico asociada a la presencia de grupos hidroxilos en la superficie del SiO_2 y la característica anfótera del ZnO , el desplazamiento positivo del E_{corr} del PPP-TEA E puede ser asociado con la formación de una capa protectora no pasivante (SEI, por sus siglas en inglés) poco estudiada en ZABs, pero ampliamente estudiada en las LIBs [157, 158].

ii. Pruebas en FZAB

Debido a la trayectoria de este trabajo, se decidió evitar el uso de electrocatalizadores que comprometiesen la viabilidad de la masificación de las ZABs, ya sea por razones económicas o sociales, descartándose el uso de metales nobles (Pt e IrO_2) y metales de transición como el Co. Uno de los electrocatalizadores desarrollados, con buen comportamiento electroquímico en RZABs, fácil de escalar y eco amigable [159] son los hidróxidos dobles laminares (LDHs, por sus siglas en inglés) de NiFe (NiFe-LDH) [160].

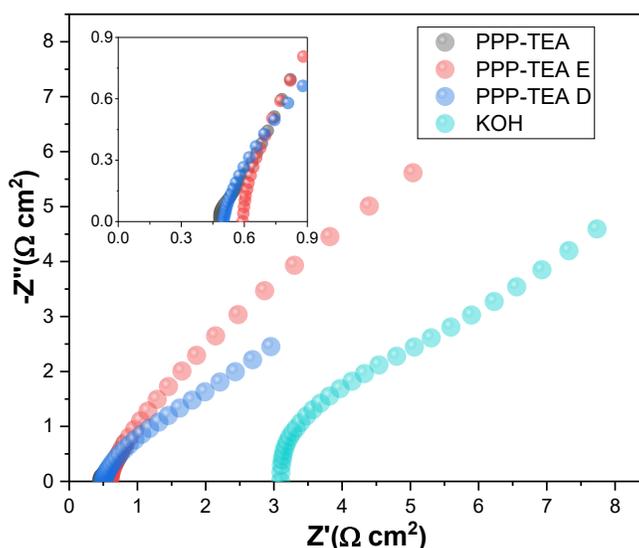


Fig. 68: Diagramas de Nyquist.

En los capítulos anteriores, se emplearon QSE con espesores de aproximadamente 200 μm , lo que permitió desempeños en ZABs superiores a sistemas con espesores de al menos 2 mm. En este capítulo, se decidió controlar el espesor de los QSE hidratados a $75 \pm 5 \mu\text{m}$ con la finalidad de aumentar la eficiencia volumétrica de las ZABs.

Para demostrar las bondades que aporta la implementación de los QSE desarrollados en ZABs, se decidió comparar estos sistemas con el electrolito acuoso por preferencia (KOH 6 M con 0.2M de acetato de zinc).

Como resultado de las resistencias correspondientes al armado y las propiedades de los subcomponentes de las ZABs [Fig. 68] se obtuvo que la implementación de los QSE reduce la resistencia interna de la ZABs hasta un 84.43% con respecto a los sistemas acuosos. Este decremento significativo se encuentra principalmente asociado a la reducción de la distancia entre los electrodos. Mientras que el sistema acuoso que incorpora una cámara de electrolito con espesor de 3 mm, los sistemas que incorporan QSE presentan una separación entre electrodos de apenas 0.075 mm, es decir, una distancia 40 veces menor. Por otro lado, el QSE de PPP-TEA presenta la menor resistencia, seguido por el PPP-TEA D y PPP-TEA E con valores respectivos de 0.4825, 0.5012, 0.5923 $\Omega \text{ cm}^2$.

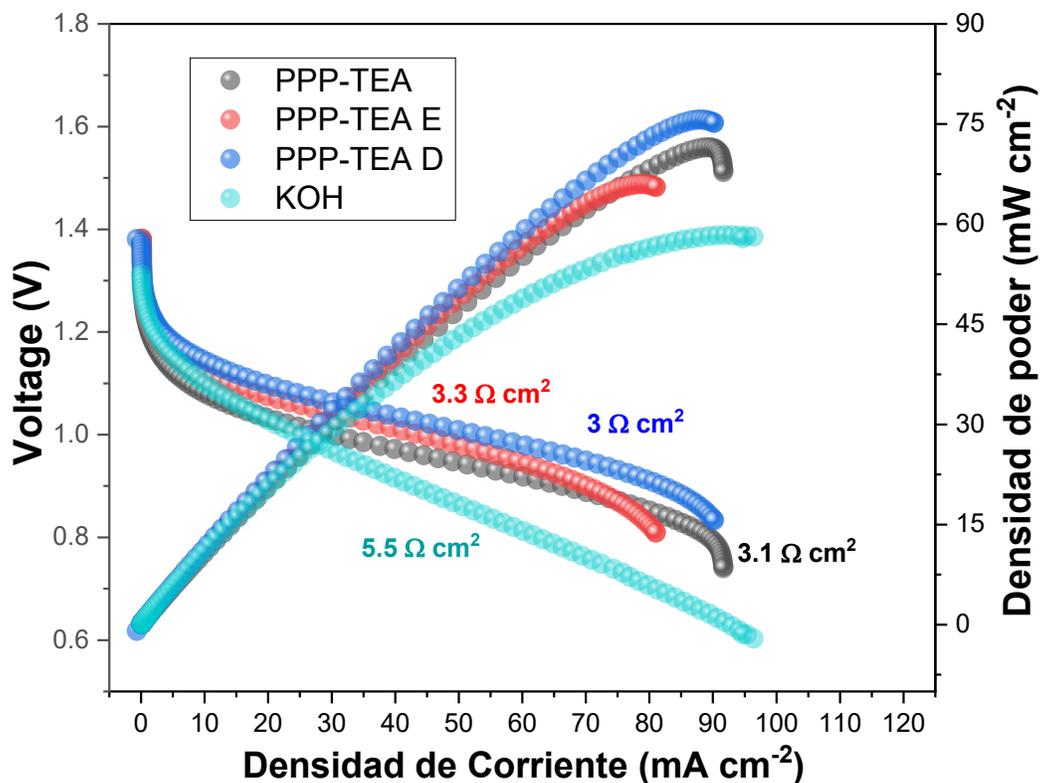


Fig. 69: Polarizaciones lineales en sentido catódico.

Mediante polarizaciones lineales se analizaron los procesos de descarga de la ZAB [Fig. 69]. Mediante el análisis de las zonas de activación de material, se observó que solo el PPP-TEA D requiere una menor energía para llevar a cabo los procesos de descarga en comparación con el sistema acuoso, lo que se traduce en una reducción del sobrepotencial requerido para la obtención de corrientes farádicas. Por otro lado, el PPP-TEA E exhibe un comportamiento comparable al del sistema acuoso, mientras que el sistema PPP-TEA demanda un sobrepotencial más elevado respecto a los demás, evidenciando una mayor resistencia en la zona de activación del sistema.

A través del análisis de la resistencia superficial areal (ASR) realizado en las zonas de control óhmico, se determinó que todos los sistemas cuasi-sólidos presentan una menor resistencia que el sistema acuoso, siendo el PPP-TEA Del que presentó la menor resistencia, seguido del PPP-TEA, PPP-TEA E y el sistema acuoso, con valores respectivos de 3, 3.1, 3.3 y 5.5 $\Omega \text{ cm}^2$. Estos resultados demuestran que, pese a los valores termodinámicos obtenidos en el análisis de las zonas de activación, una vez sobrepasado este potencial requerido para la obtención de corrientes farádicas, la velocidad a la que ocurren los procesos de descarga de la ZAB se ven principalmente favorecidos con la incorporación de QSEs.

Para llevar a cabo un análisis adecuado de la densidad de corriente generada por los distintos sistemas a potenciales comparables, se seleccionó un voltaje de referencia de 0.87 V. De tal forma que los valores de densidad de corriente a este voltaje fueron 86.68, 74.68, 75.24 y 48.3 mA cm^{-2} , para el PPP-TEA D, PPP TEA E, PPP-TEA y acuoso, respectivamente. Demostrando que el PPP-TEA E presentó la mayor densidad de corriente con el menor gasto energético, permitiéndole obtener un alto valor de densidad de potencia de 75.66 mW cm^{-2} posicionándolo como el sistema con el mejor desempeño en los procesos de descarga.

Adicionalmente se observó que los procesos de descarga presentan un comportamiento asociado a la morfología de las nanoestructuras de SiO_2 incorporadas en QSE, ya que las esferas de SiO_2 reducen la velocidad a la que ocurren los procesos de descarga mientras que favorecen los sobrepotenciales requeridos para llevarlos a cabo, sin embargo, estos efectos en conjunto presentan un mejor comportamiento a densidades de corriente inferiores a 75 mA cm^{-2} con respecto al PPP-TEA. Por otro lado, las esferas dendríticas favorecen los sobrepotenciales y las velocidades de los procesos de

descarga mejorando el desempeño de los QSE en ZAB, sin comprometer ninguna de sus propiedades electroquímicas.

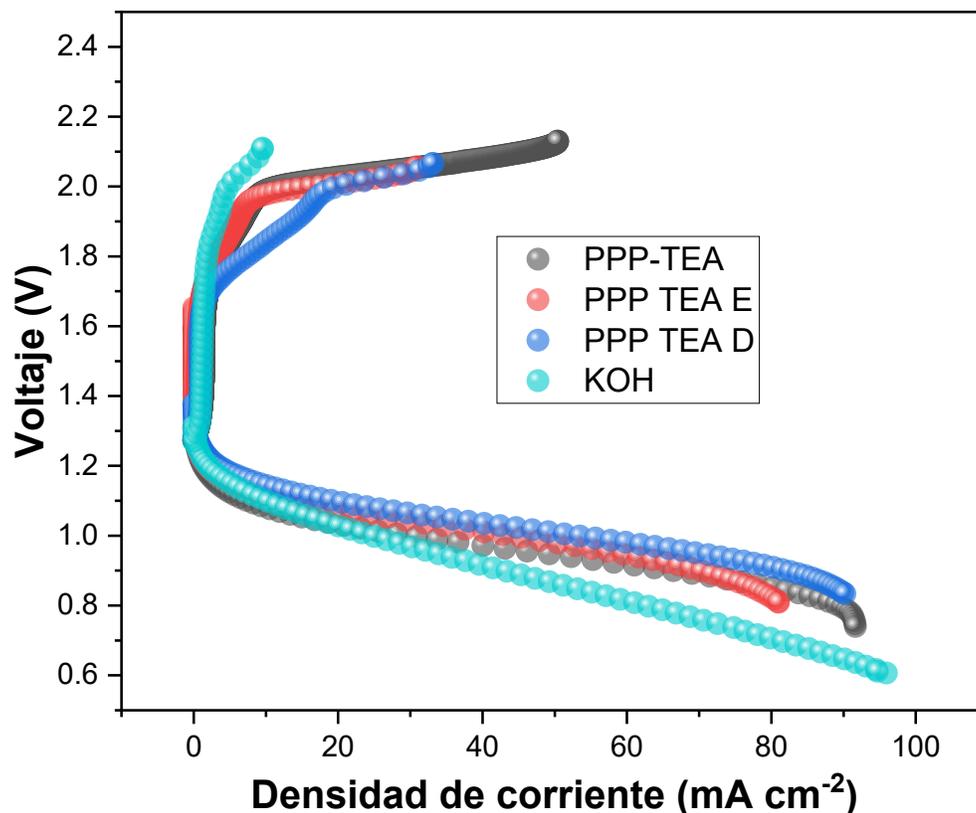


Fig. 70: Curvas de polarización lineal.

A través de polarizaciones lineales en sentido anódico [Fig. 70] se analizaron los procesos de carga en ZABs. Para el caso del sistema acuoso, se observó que los procesos de carga se ven considerablemente afectados debido a que las especies oxidadas producidas en los procesos de descarga son difundidas hasta el seno de la solución, lo que implica un mayor gasto energético (mayores sobrepotenciales) y un lento transporte de estas especies al ser movilizadas desde el seno de la solución hasta la superficie de los electrodos (corrientes limitadas). Por otra parte, los sistemas que incorporan QSE presentan un sobrepotencial menor para la obtención de corrientes farádicas observándose la presencia de una pendiente entre 1.7 y 1.92 V, asociada a la nucleación controlada del zinc, mientras que a potenciales mayores de 1.92V se observó un cambio de pendiente atribuido a un transporte rápido y una nucleación masiva, pero poco controlada del zinc. Como resultado de lo anteriormente mencionado, los QSE permiten obtener una densidad de corriente de 50.66 mA cm⁻², 4.34 veces más que la de los sistemas acuosos demostrando que la incorporación de los QSE desarrollados en

ZABs mejoran los procesos de ciclaje y reversibilidad de los electrodos. Adicionalmente, se observó que la adición de SiO₂ favorece los procesos carga en rangos de potencial de 1.7 a 1.92 V, siendo la nanoestructura dendrítica la que requiere un menor sobrepotencial y permite llevar más rápidamente los procesos de carga. Sin embargo, pese a que en los procesos de descarga los tres QSE permiten obtener altas densidades de corriente límite (de 75 a 86 mA cm⁻²), en los procesos de carga se observa un decremento considerable del corriente límite para los sistemas que incorporan SiO₂, siendo 38.74 y 34.30 % menos para los sistemas con SiO₂ esférico y dendrítico, respectivamente. Esto último, en conjunto con los valores de E_{corr} supone un proceso similar al presentado en baterías Li-SiO₂, considerándose el hecho de que en ZABs el SiO₂ es reducido a Si metálico y el zinc es oxidado, promoviendo la formación de ZnO (irreversible) y Zn₂SiO₄ sobre las nano estructuras de SiO₂ durante los procesos de descarga, consumiéndose parte del zinc disponible para ser redepositado [161–163].

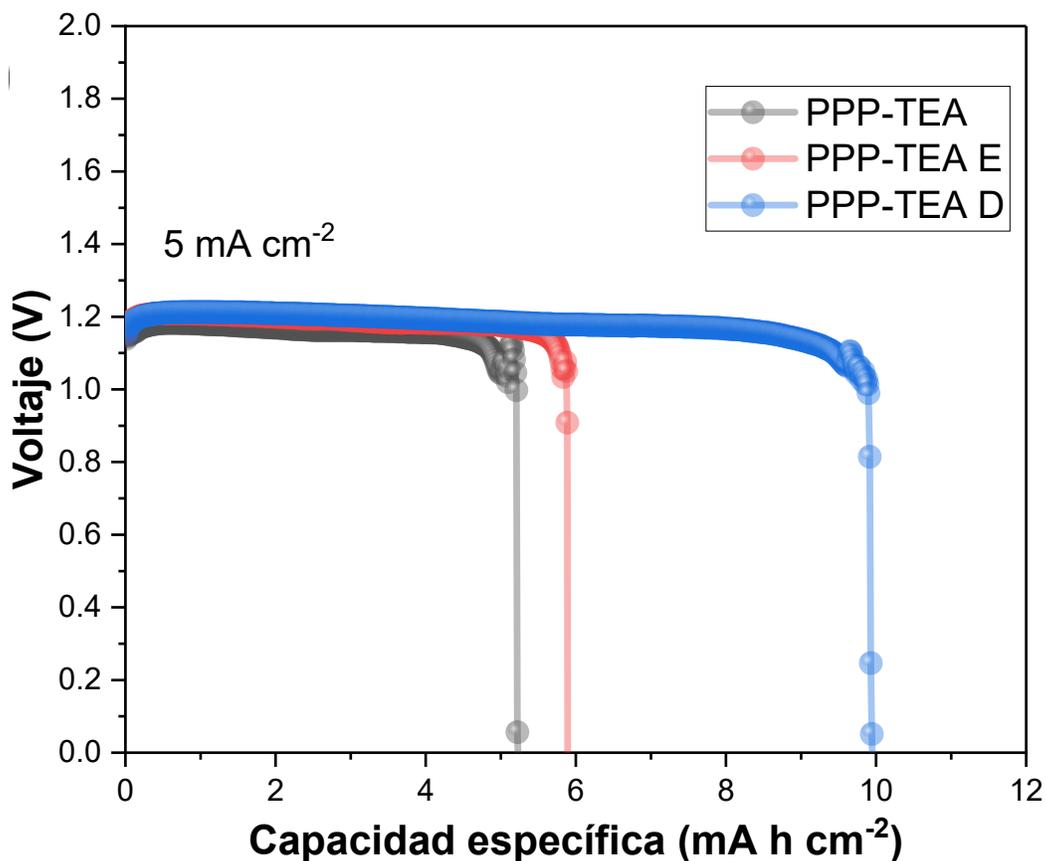


Fig. 71: Capacidad específica areal en FZABs.

Mediante cronopotenciometrías a densidades de corriente de 5 mA cm⁻² [Fig. 71], se obtuvo que el QSE de PPP-TEA D, permite obtener la mayor capacidad específica areal

con un valor de $9.94 \text{ mA h cm}^{-2}$ (2 veces la obtenida con sistemas de ion litio optimizados), seguido por el PPP-TEA E y PPP-TEA. Uno de los factores determinantes para la formación de depósitos compactos de ZnO, también conocidos como capas pasivas, es la cantidad de electrolito disponible y está estrechamente relacionado con el espesor del QSE. No obstante, este efecto fue descartado debido al riguroso control durante la síntesis de los QSEs y el KOH uptake, sugiriendo que el zinc consumido por efecto del SiO_2 en procesos de descarga, es depositado preferencialmente sobre la superficie de las nanoestructuras retardando la formación de depósitos de ZnO sobre la superficie del zinc. A su vez, el aumento del área superficial de las nanoestructuras dendríticas en comparación con las esferas lisas, promueve una mayor protección contra la pasivación del electrodo de zinc, permitiendo alargar los tiempos de operación de la FZAB.

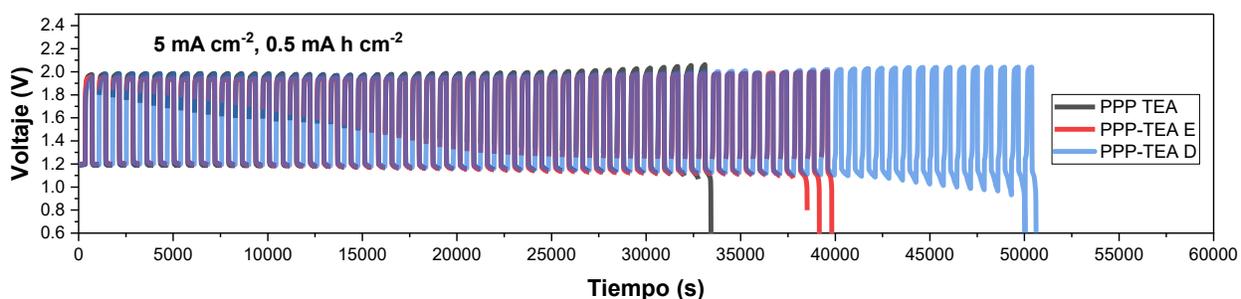


Fig. 72: Ciclos de carga/descarga a 5 mA cm^{-2} durante 12 min por ciclo.

Las pruebas de ciclaje a altas densidades de corrientes (5 mA cm^{-2}) [Fig. 72] demostraron que la incorporación de SiO_2 , no solo evita la pasivación del electrodo de zinc, también mejora el ciclaje y la eficiencia de la FZAB. A su vez, se observó que las esferas lisas de SiO_2 mejoran ligeramente la eficiencia de la batería, obteniendo el mejor valor de round-trip de 61.42%, solo 0.2% mayor que el presentado por las nanoestructuras dendríticas y 0.89% que en ausencia de SiO_2 . Sumado a lo anterior, el ciclaje mejora con la incorporación de nanoestructuras dendríticas permitiendo obtener 70 ciclos, 17 ciclos más que el sistema con nanoestructuras lisas y 24 ciclos más que el PPP-TEA.

Los valores obtenidos demuestran un corto tiempo de duración que pone en duda la funcionalidad de las FZABs en aplicaciones reales, haciendo imprescindible el comprender la razón principal del fallo de las ZABs. Si bien, la evaporación del electrolito es un factor determinante en estos sistemas y se ve favorecida al reducir el espesor del QSE, esto fue descartado como resultado de la gran presencia de electrolito al desarmar

la batería [Fig. 73a]. Otro factor es la inestabilidad del electrodo de aire, factor que también fue descartado debido a la gran estabilidad en ciclos de carga/descarga en medios acuosos permitiéndole operar más de 180,000 segundos [160]. Debido a lo anterior, se atribuyó el fallo de la batería a la reversibilidad del electrodo de zinc, corroborado mediante imágenes ópticas [Fig. 73b] que demuestran la pérdida del brillo característico del Zn metálico, siendo recubierto por una capa pasiva, oscura y opaca.

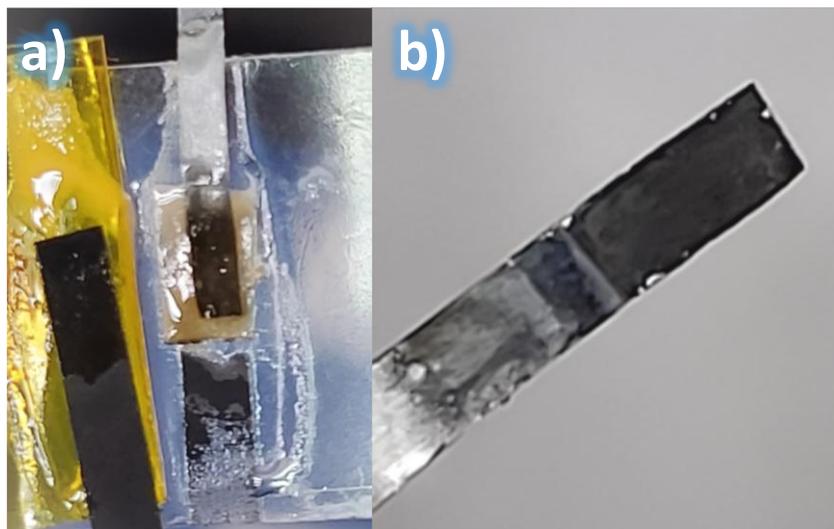


Fig. 73: Imágenes ópticas de la FZAB después de las pruebas de ciclabilidad. a) presencia de electrolito después de pruebas de ciclaje y b) deterioro del electrodo de zinc.

Esto último permite atribuir las mejoras en la ciclabilidad de la ZAB al aumento de sitios activos para llevar a cabo las interacciones entre el zinc y Silicio asociado con el aumento de área superficial que presentan las estructuras dendríticas. A su vez en los sistemas de Li-SiO₂ se ha reportado que las interacciones entre litio y Silicio pueden llevarse a cabo al exponer el SiO₂ en soluciones con litio disuelto [162], esto sugiere un desacoplamiento de los mecanismos, ya que, al retrasar la saturación de litio disuelto, se evita la formación de depósitos de Li₂O y se favorecen las interacciones Li-Si. Este factor puede ser extrapolado a la interacción entre zinc y Silicio, por lo que una demanda más baja de densidad de corriente podría desfavorecer la deposición de ZnO en la superficie del electrodo de zinc y favorecer la interacción entre zinc y Silicio, aumentando considerablemente el ciclaje y tiempo de vida de la ZAB.

Para corroborar la hipótesis anterior, se decidió aumentar la cantidad de electrolito incorporando un QSE de PPP-TEA D con un espesor de $150\ \mu\text{m}$ (el doble que en la Fig. 72). Adicionalmente se disminuyó la densidad de corriente a $2\ \text{mA cm}^{-2}$ y el tiempo de cada ciclo a 10 minutos, de esta forma se evitó la saturación del ZnO disuelto en el electrolito y se disminuyó la formación de ambientes localizados en las cercanías al electrodo de zinc. Estos cambios demostraron la hipótesis anterior y en conjunto con las modificaciones empleadas el ciclaje de la FZAB mejoró, permitiendo obtener aproximadamente 400 ciclos con una eficiencia energética de 63.05% [Fig. 74].

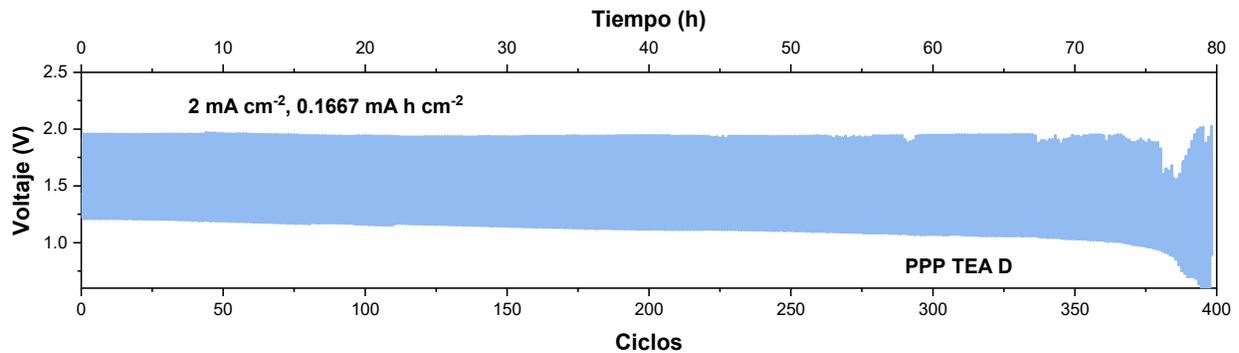


Fig. 74: Ciclos de carga/descarga a $2\ \text{mA cm}^{-2}$.

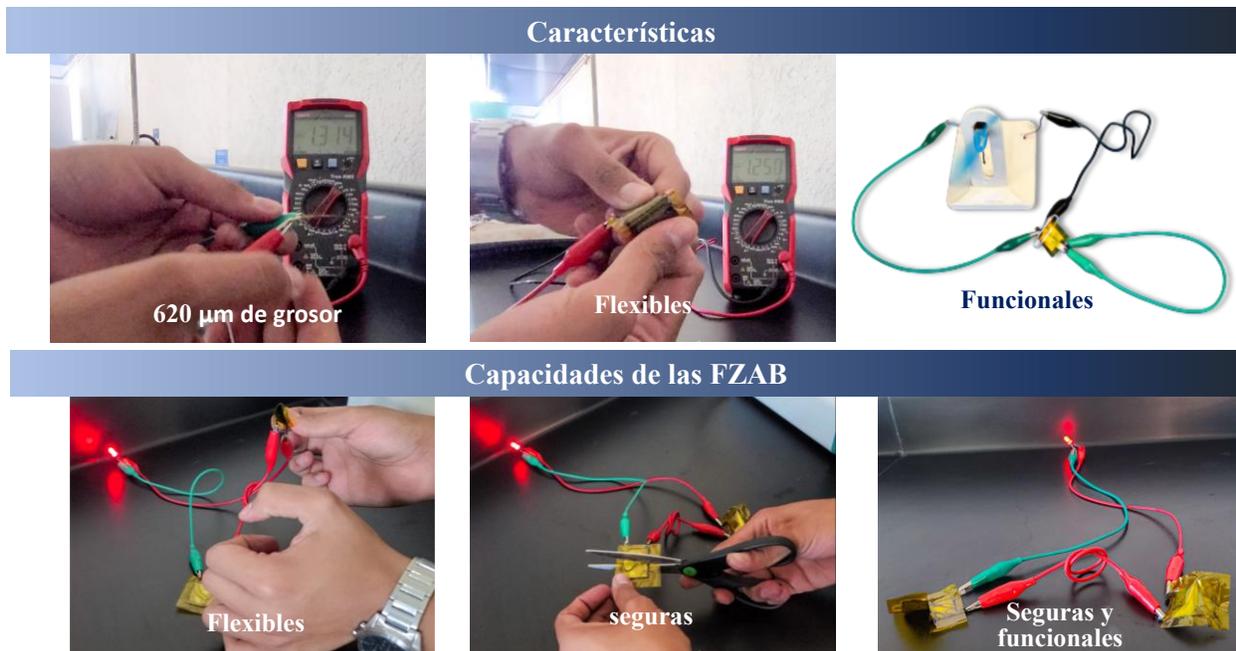


Fig. 75: Aplicaciones prácticas de FZABs.

En la **Fig. 75** se muestran las características de los prototipos desarrollados a lo largo de este trabajo, en conjunto con la mejora en los materiales se pueden obtener FZABs ultra delgadas, flexibles, capaces de prender dispositivos electrónicos y, sobre todo, seguras para el usuario después de ser perforadas e incluso funcionales, demostrando una clara ventaja con respecto a los sistemas a base de litio para la electromovilidad segura.

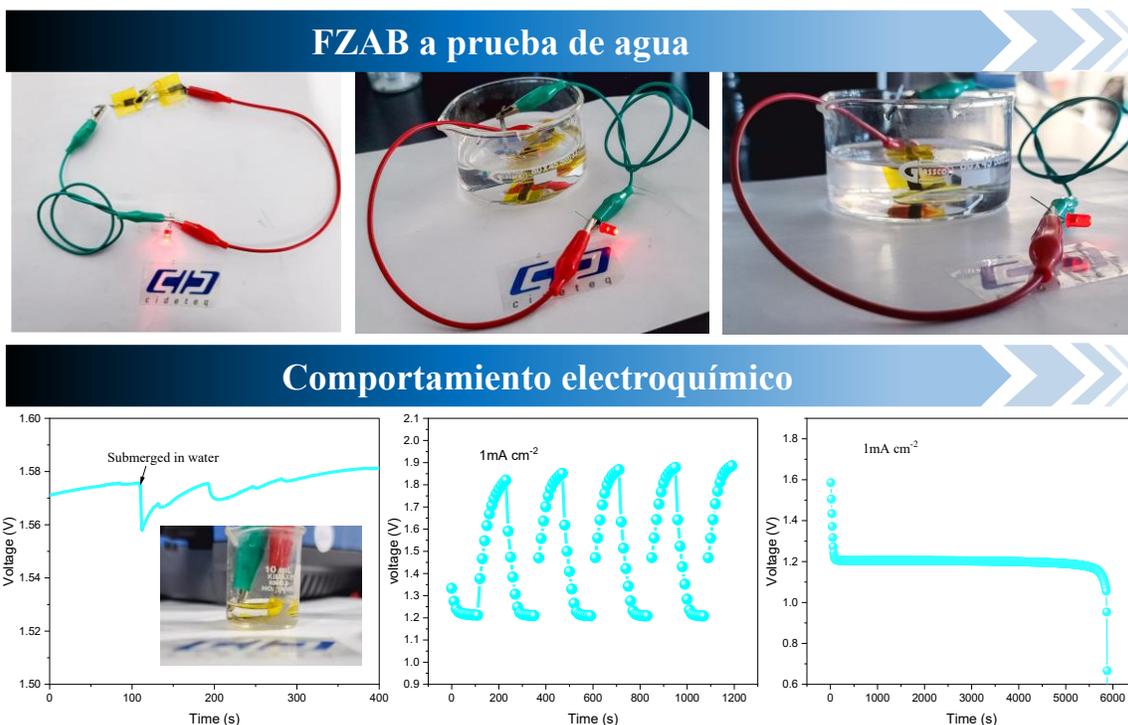


Fig. 76: Desarrollo de FZAB que respiran bajo el agua.

Otra de las inquietudes para la aplicación de ZABs, es su inherente necesidad de oxígeno para funcionar, presentando problemáticas en entornos con bajos niveles de oxígeno. En la **Fig. 76** se demuestra la capacidad de estos sistemas para funcionar bajo el agua, a pesar del diseño casero y poco optimizado en comparación con los requeridos para ensamblar una batería de litio. A su vez, se evidencia la capacidad de este sistema para ser evaluado electroquímicamente en este entorno lo que supone su capacidad para aplicaciones marítimas o dispositivos a prueba de agua.

iii. Conclusiones parciales

La incorporación de nanoestructuras de SiO₂ en QSE optimizados químicamente, reduce la pasivación del electrodo de zinc y aumenta su protección a la corrosión por HER. Estos aspectos se ven favorecidos al aumentar el área superficial de las nanoestructuras, como lo es el caso de la morfología dendrítica, con respecto a las esferas lisas. Como resultado de la incorporación del QSE de PPP-TEA D en ZABs, las densidades de corriente de descarga mejoraron, incluso al ser comparadas con el sistema acuoso por preferencia, obteniéndose hasta 80 % más densidad de corriente. En comparación con algunos sistemas de ion-litio optimizados se obtuvo el doble de capacidad específica (9.94 mA h cm⁻² @ 5 mA cm⁻²) empleando QSE de grosores similares. Mediante una correcta optimización de las condiciones de operación y grosor de electrolito se obtuvo una ciclabilidad de casi 400 ciclos, consolidando la viabilidad del sistema para aplicaciones en la vida real terrestres y acuáticas.

VII. Conclusiones generales

La sustitución catiónica de H^+ por K^+ en el grupo carboxílico del PAA en QSE a base de PVA elaborados por casting, mejoró la estabilidad mecánica y química. En conjunto con las modificaciones morfológicas inducidas químicamente mediante la adición de PEO, se favoreció la conductividad iónica de los iones OH^- , obteniendo un valor de 640 mS cm^{-1} . Estas mejoras permitieron la fabricación de una FZAB funcional, ultra delgada (de $620 \mu\text{m}$ de espesor), con alta eficiencia energética (de 72.83%) y con un ciclaje de hasta 235 ciclos, empleando $\text{Pt-IrO}_2/\text{C}$ como electrocatalizador.

Mediante la inducción física de poros a través de la técnica de electrohilado, se incrementó el valor de capacidad específica, logrando obtener 3.72 veces más mA h cm^{-2} que un sistema optimizado y comercializado a base de litio, como lo es la batería 18650, utilizada en electromovilidad. Asimismo, se corroboró el efecto anti- CO_2 del PAAK y su óptimo desempeño al incorporar electrocatalizadores libres de metales preciosos.

La utilización de polímeros biodegradables para el desarrollo de QSE evidenció la superioridad fisicoquímica con respecto a polímeros sintéticos de PVA-PAA, pero inferior a los polímeros optimizados de PVA-PAAK-PEO. Electroquímicamente la incorporación de TEA favoreció la reactividad y formación de sitios activos del electrocatalizador, reversibilidad del electrodo de zinc, mitigación de la pasivación, optimización de las interfaces de los electrodos e inmunidad ante el CO_2 , obteniendo 279.01 % más densidad de corriente en la descarga y 338.13 % más densidad de corriente en la carga con respecto a un electrolito acuoso convencional (6 M de KOH).

Finalmente, las nanoestructuras dendríticas de SiO_2 en QSE optimizados de PPP-TEA con espesores de $75 \mu\text{m}$ mejoraron el rendimiento de las FZAB incluso al ser comparado con el sistema acuoso por excelencia (6 M de KOH + 0.2 M de acetato de zinc), destacándose principalmente en términos de reactividad y densidad de corriente (tanto para carga como descarga). En comparación con sistemas de iones de litio optimizados se obtuvo casi el doble de capacidad específica ($9.94 \text{ mA h cm}^{-2}$). Mediante la correcta optimización de la FZAB y de las condiciones operativas se obtuvo un ciclaje de hasta 400 ciclos utilizando un QSE de $150 \mu\text{m}$ de espesor a 2 mA cm^{-2} .

QSE	Solo QSE			Pruebas en ZAB					
	KOH _{uptake} (%)	ΔA (%)	IC (mS cm ⁻¹)	Grosor del QSE	Catalizador	Densidad de poder máxima	Capacidad específica	Ciclos	Muerte de la FZAB
PVA-PAA casting	790	282	102.74	200 μm	Pt-IrO ₂ /C	73 mW cm ⁻² @ 1.017V	1.2 mA h cm ⁻² @ 1.25 mA cm ⁻²	-	-
PVA-PAAK casting	1348	38	344	200 μm	Pt-IrO ₂ /C	65 mW cm ⁻² @ 0.92 V	4.25 mA h cm ⁻² @ 10 mA cm ⁻²	-	-
PVA-PAAK-PEO casting	1512	32	640	200 μm	Pt-IrO ₂ /C	77.06 mW cm ⁻² @ 1.046 V	14.7 mA h cm ⁻² @ 10 mA cm ⁻²	235 @ 2 mA cm ⁻² , 10 min/ciclo	Irreversibilidad del electrodo de Zinc
PVA-PAA electro	509	224	207	200 μm	Pt-IrO ₂ /C	116 mW cm ⁻² @ 1.1 V	1.85 mA h cm ⁻² @ 1 mA cm ⁻²	-	-
PVA-PAAK electro	973	110	359	200 μm	Pt-IrO ₂ /C	129 mW cm ⁻² @ 1.1 V	23.76 mA h cm ⁻² @ 10 mA cm ⁻²	146 @ 2 mA cm ⁻² , 10 min/ciclo, CoMn₂O₄/C	Carbonatación y corrosión del electrodo de aire
PVA-mucílago	705	169	321	200 μm	CoMn ₂ O ₄ /C	155 mW cm ⁻² @ 0.8 V	21.21 mA h cm ⁻² @ 5 mA cm ⁻²	520 @ 2 mA cm ⁻² , 10 min/ciclo Con recargas de electrolito	Corrosión del electrodo de aire
PPP-TEA	809	32	433	75 μm	NiFe LDHs/C	71 mW cm ⁻² @ 0.8 V	5.21 mA h cm ⁻² @ 5 mA cm ⁻²	46 @ 5 mA cm ⁻² , 12 min/ciclo	-
PPP-TEA E	638	32	429	75 μm	NiFe LDHs/C	66 mW cm ⁻² @ 0.85 V	5.85 mA h cm ⁻² @ 5 mA cm ⁻²	53 @ 5 mA cm ⁻² , 12 min/ciclo	-
PPP-TEA D	830	32	430	75 μm	NiFe LDHs/C	76 mW cm ⁻² @ 0.87 V	9.94 mA h cm ⁻² @ 5 mA cm ⁻²	70 @ 5 mA cm ⁻² , 12 min/ciclo Ó 400 2 mA cm ⁻² , 10 min/ciclo con 150 μm de espesor	Inestabilidad del electrodo de aire

Biopolímero biodegradable para baterías que funcionan con el aire

Jorge Alejandro Arredondo-Espínola,^{1*} Beatriz Liliana España-Sánchez,² Walter Noé Velázquez-Arjona³

Desafíos en el almacenamiento de energía

Actualmente la falta de agua, lluvias y bajos niveles en los cuerpos de agua son un problema de gran trascendencia para la humanidad por lo que, el uso de tecnologías que reduzcan su huella hídrica ha ido en aumento. El litio ha sido utilizado ampliamente en la fabricación de baterías, sin embargo, para la extracción de un kilogramo de este elemento, se requieren 2 200 kilogramos de agua, sumado a esto, la limitada disponibilidad y distribución geográfica motivan a la búsqueda de nuevos sistemas para almacenar energía. Las baterías de zinc-aire se caracterizan por ser más amigables con el ambiente, poseer mayor capacidad de energía y ser más seguras que los sistemas a base de litio por su estabilidad química al aire y agua. Una de las principales limitaciones de esta tecnología es el electrolito (medio que permite llevar las reacciones electroquímicas), ya que suele evaporarse o producir reacciones no deseadas. Las investigaciones sugieren el uso de hidrogeles (materiales capaces de absorber líquidos), los cuales, aumentan la capacidad de retención del electrolito y, disminuyen los efectos indeseados. Algunos materiales biodegradables han tomado gran relevancia en la comunidad científica para la fabricación de hidrogeles como el sorgazo, gelatina y quitosano. Sin embargo, poco se ha estudiado sobre el uso del mucilago, un biopolímero absorbente encontrado en el nopal, el cual, requiere muy bajas cantidades de agua, pocos cuidados y se encuentra en grandes cantidades en México, todas estas características lo convierten en un candidato prometedor para el desarrollo de hidrogeles biodegradables y amigables con el ambiente (Figura 1).

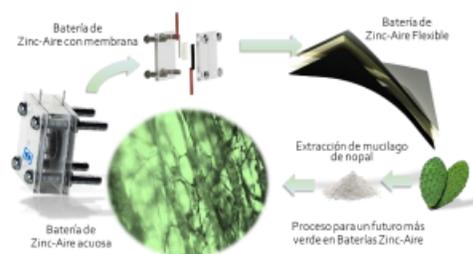


Figura 1: Evolución de las baterías zinc-aire para un desarrollo sostenible y amigable con el ambiente.

¿Qué es una batería zinc-aire?

Las baterías de zinc-aire son sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía eco-amigables, y económicamente viable al utilizar dos elementos muy abundantes en el planeta: zinc (México es el sexto productor de zinc a nivel mundial) y aire (específicamente el oxígeno contenido en el aire). Algunos componentes de la batería (zinc y electrodo de aire) suelen ser menos biodegradables que los hidrogeles empleados como electrolitos, sin embargo, suele emplearse síntesis verde (es decir, el uso de fuentes naturales y minimizar la cantidad de residuos) para reducir el impacto ambiental que estos generan.

Básicamente, estas baterías proveen energía al oxidar al zinc mediante un proceso donde el oxígeno del aire juega un papel fundamental al completar el sistema, llevando a cabo una reacción de reducción. Las últimas investigaciones científicas persiguen que las baterías zinc-aire puedan recargarse la mayor cantidad de veces posible elevando su factibilidad comercial. La capacidad para ser cargada y descargada una batería suele estudiarse en los laboratorios a través de una prueba llamada "ciclos de carga y descarga", esta prueba consiste en emplear un ciclador o bien un potencióstato/galvanostato demandando cierta corriente, analizando la eficiencia de la batería a través del análisis de los



ii. Producción científica



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom



Electrodeposited Zn-Mn on three-dimensional electrodes as anodes in liquid and quasi-solid-state zinc-air batteries

Alejandro Arredondo-Espínola^a, Gabriel Trejo^a, Lorena Álvarez-Contreras^b, Noé Arjona^{a,*}, Minerva Guerra-Balcázar^{c,*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro C.P. 76703, Mexico

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua C.P. 31136, Mexico

^c Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro C. P. 76010, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

Zn-Mn
anode modification
Zn-air battery
Gel polymer electrolyte
Carbonates

ABSTRACT

Zinc-air batteries (ZABs) are eco-friendly and sustainable energy storage devices. There are different challenges to overcome in ZABs, where anodic issues such as shape changes, passivation, self-corrosion, and dendrite formation require urgent solutions. In this work, Zn and Zn-Mn alloys were electrodeposited on three-dimensional porous carbon electrodes varying the Mn composition (2, 20 and 40 g L⁻¹) and studying its effect during the operation of a 6 M KOH liquid ZAB and a quasi-solid-state ZAB based on poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) PVA/PAA gel polymer electrolyte (GPE). Scanning electron microscopy (SEM) images indicated that Zn and Zn-Mn were deposited as platelet-like bi-dimensional structures. Additionally, the use of 20 and 40 g L⁻¹ of the Mn precursor resulted in larger Zn deposition covering the 3D structure of the carbon paper. Elemental analysis indicated that the Mn content in Zn-Mn was 1.3, 2.4 and 6 %. In the aqueous ZAB, the Zn-Mn with 2.4 % Mn enabled to increase the maximum current density achieving the highest power density of 45 mW cm⁻². In QSS-ZAB, Zn-Mn at 1.3 and 2.4. % Mn displayed higher stability to recovery after demanding different current densities, while the first anode displayed higher cyclability, presenting a similar round trip after 240 charge/discharge cycles. This ZAB was maintained functional during 290 cycles vs. 120 cycles for Zn foil. The rechargeability was improved because of the decrease in Zn dendritic growth and passivation.



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.journals.elsevier.com/electrochimica-acta



Gel polymer electrolytes containing SiO₂ spheres with tuned sizes to increase rechargeability of quasi-solid-state Zn-air batteries

César Coello-Mauléon^a, Alejandro Arredondo-Espínola^a, Lorena Álvarez-Contreras^b, Minerva Guerra-Balcázar^c, Noé Arjona^{a,*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, CP 76703, Mexico

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, CP 31136, Mexico

^c Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, CP 76010, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

PVA
PAA
Catalyst
Zn-air battery
Gel polymer electrolyte
SiO₂

ABSTRACT

Rechargeable zinc-air batteries (RZABs) with high energy densities and low costs have attracted tremendous interest for meeting the ever-growing demand for flexible and portable applications. In these batteries, the quasi-solid/solid-state electrolyte plays a critical role in the battery performance, such as the cycling performance rate and power output. In this study, porous poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(acrylic acid) (PAA) composite gel polymer electrolytes (GPEs) were modified by incorporating SiO₂ as a water retainer. For this reason, SiO₂ spheres of different sizes were synthesized by varying the temperature (5, 20, 60, and 80 °C) and reaction time (2, 6, 18, and 24 h). According to the SEM micrographs, the average size ranged from 107 to 710 nm depending on the conditions. The porous PVA/PAA-SiO₂ GPEs obtained by selecting three SiO₂ sizes (107, 425, and 630 nm) exhibited higher water retention capability than the unmodified GPE. Among them, the GPE with SiO₂-630 nm displayed the highest battery performance (1.46 V, 85 mWcm⁻² @ 0.8 V). This was achieved using CoMn₂O₄ spinel as a bifunctional electrocatalyst, with a catalyst loading of 2 mg cm⁻². The quasi-solid-state RZAB displayed twice the rechargeability of the RZAB assembled with Pt/C+IrO₂/C (120 vs. 62 cycles). According to post-mortem tests, this can be related to the improved water retention, the decrease in the size of the formed Zn dendrites, and the stability of the bifunctional material. Thus, fine-tuning of the electrocatalyst/electrolyte interface strongly affects the rechargeability.

Quaternized Polysulfone as a Solid Polymer Electrolyte Membrane with High Ionic Conductivity for All-Solid-State Zn-Air Batteries

by Luis Javier Salazar-Gastélum¹ , Alejandro Arredondo-Espínola² , Sergio Pérez-Sicairos³ , Lorena Álvarez-Contreras⁴ , Noé Arjona^{2,*}  and Minerva Guerra-Balcázar^{1,*} 

¹ Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro 76010, Santiago de Querétaro, Mexico

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Sanfandila 76703, Pedro Escobedo, Mexico

³ Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Tecnológico Nacional de México, Blvd. Alberto Limón Padilla, S/N Col. Otay Tecnológico, Tijuana 22510, Baja California, Mexico

⁴ Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua 31136, Chihuahua, Mexico

* Authors to whom correspondence should be addressed.

Membranes 2025, 15(4), 102; <https://doi.org/10.3390/membranes15040102>

Submission received: 16 January 2025 / Revised: 8 March 2025 / Accepted: 30 March 2025 / Published: 1 April 2025

(This article belongs to the Special Issue Recent Advances in Polymeric Membranes—Preparation and Applications)



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso



High activity of cobalt-atomically dispersed catalyst on mesoporous carbon for rechargeable Zn-air batteries via effective removal of the hard template

Yahreli Audeves–Audeves^a, Alejandro Arredondo–Espínola^a, Osvaldo Nava^b, Amelia Olivas^b, Julieta Torres-González^c, Lorena Álvarez–Contreras^{d,*}, Minerva Guerra-Balcázar^e, Noé Arjona^{a,*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, C. P. 76703, Mexico

^b Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, C. P. 22800, Ensenada, Baja California, Mexico

^c Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna, No. 140, Saltillo, 25294, Mexico

^d Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C. P. 31136, Mexico

^e División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, C.P. 76010, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Kit-6 removal
Atomically dispersed catalyst
Bifunctional catalyst
Zinc-air batteries

ABSTRACT

The use of oxygen from air in Zn-air batteries requires the smart design of materials with bifunctional activity for oxygen reduction and evolution reactions (ORR/OER), and with a porous structure to facilitate the diffusion of oxygen gas to active sites. Kit-6 template-assisted porous structures have been proposed to this end; however, traditional methods for the removal of Kit-6 templates are highly aggressive and environmentally harmful. In this study, we present the synthesis of a cobalt atomically dispersed catalyst (Co-ADC) with interlayer engineering using mesoporous Kit-6 templates, focusing on two removal strategies: sodium hydroxide (0.5, 1, and 2 M) and hydrofluoric acid (15, 30, and 45 %). Physicochemical results indicated that Co-ADC-containing nanoparticles were obtained using the proposed methodology, while the use of HF promoted the loss of cobalt in the catalyst. During the activity evaluation for the ORR, and it was found that 0.5 M NaOH and HF at 15 % displayed similar activity, which could be related to the effect of carbon material as co-catalyst, but the first enabled a close 4e⁻ pathway, and thus, the Co-ADC presented a $\Delta E_{OER-ORR}$ of 640 mV. This optimized ADC displayed improved functionality owing to diffusion improvements by the mesoporous structure, presenting a maximum power density of 130.6 mW cm⁻² and 30 % higher specific activity than the Pt + IrO₂/C reference material. Rechargeability was evaluated, yielding a $\Delta V = 0.87$ V at 5.175 mA cm⁻² with a round-trip efficiency of 57.5 %. Nonetheless, the optimized material presented higher rechargeability, displaying no significant round-trip changes after 100 cycles, while Pt + IrO₂/C presented changes due to OER issues after only 48 cycles.



Development of electrospun and casted poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) membranes and their effect on the performance of rechargeable zinc-air batteries

María V. Contreras-Martínez¹, Alejandro Arredondo-Espínola¹, Minerva Guerra-Balcázar², Lorena Álvarez-Contreras³, Beatriz Liliana España-Sánchez¹, Luis Gerardo Arriaga¹, and Noé Arjona^{1,*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Sanfandila, 76703 Pedro Escobedo, Querétaro, Mexico

² Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Santiago de Querétaro, Querétaro, Mexico

³ Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, 31136 Chihuahua, Mexico

Received: 25 October 2024

Accepted: 6 February 2025

Published online:

19 February 2025

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature, 2025

ABSTRACT

Electrolytes play a major role in the cyclability of rechargeable zinc-air batteries (RZABs); thus, electrode/electrolyte interface engineering using gel polymer electrolytes (GPEs) is an attractive solution. In this study, we developed thin poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) (PVA/PAA) GPEs by electrospinning and solvent casting, and their performances were compared to analyze the textural characteristics of the synthesized GPEs. For this purpose, the use of chemical crosslinkers has been avoided because of their harmful impact on the environment. Instead, three crosslinking temperatures were evaluated: 120, 140, and 160 °C, maintaining a similar thickness for all membranes ($90 \pm 7 \mu\text{m}$). The highest KOH uptake was obtained with the cast GPEs, and at 120 °C, the KOH uptake was 555% versus 477% for the electrospun (ES) GPE. Nonetheless, the ionic conductivity and ion-exchange capacities increased with increasing crosslinking temperature, and the values displayed by the electrospun GPEs were higher than those for the cast materials (PVA/PAA ES 160 °C = 105.4 mS cm^{-1} , 2.4 mmol g^{-1}). Additionally, the ES GPEs were more stable, displaying no shifts in FT-IR signals after 12 months of immersion in deionized water (cast GPEs deteriorated after 5 months). The battery performance increased with increasing crosslinking temperature, achieving higher activity with GPEs at 160 °C. The battery voltage was slightly higher for the cast GPE (1.42 vs. 1.39 V), but the power density was higher for the RZAB operated with the ES GPE ($148 \text{ vs. } 115 \text{ mW cm}^{-2}$), which was related

Handling Editor: Maude Jimenez.



Fast-charging zinc-air battery with thin flexible design enhanced by superabsorbent quasi-solid-state electrolytes

Alejandro Arredondo-Espínola^a, Lorena Álvarez-Contreras^b, Jennifer Bañuelos-Díaz^c,
Minerva Guerra-Balcázar^d, Beatriz Liliana España-Sánchez^{a,*}, Noé Arjona^{a,**}

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica Parque Tecnológico Querétaro S/N, Sanjandilla, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76703, Mexico

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31136, Mexico

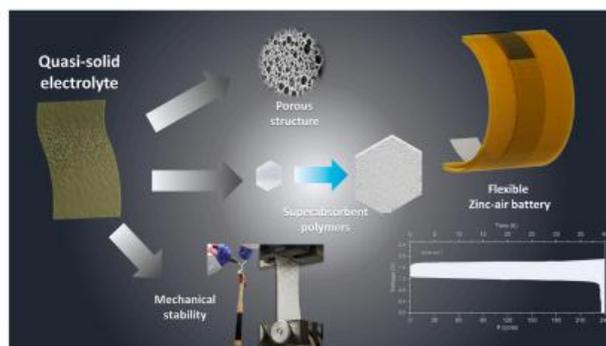
^c Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Ilustrepec, Morelos, C.P. 62550, Mexico

^d Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, Querétaro, C.P. 76010, Mexico

HIGHLIGHTS

- The PVA-PAAK-PEO QSE exhibited high ionic conductivity, comparable to 6 M KOH.
- Dipole moment calculations validate enhanced electrolyte adsorption in PAAK QSEs.
- The specific capacity of ZABs increased by 11.25 times with the PVA-PAAK-PEO QSE.
- FZABs assembled with PVA-PAAK-PEO QSE showed superior performance.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Quasi-solid electrolytes
Flexible zinc-air battery
Superabsorbent polymers
Ultra-thin ZABs
PAAK

ABSTRACT

Flexible Zn-air batteries (FZABs) meet the criteria for wearable applications, including functionality, flexibility, safety, and ambient benignity. However, because of electrode proximity, solid/quasi-solid-state electrolytes (QSEs) play a major role in the specific capacity and rechargeability. In this study, QSEs were obtained using superabsorbent polymers: poly(vinyl) alcohol-polyacrylic acid (PVA-PAA) as the reference QSE, PVA-polyacrylic acid partially crosslinked with potassium (PVA-PAAK), and further modified with polyethylene oxide as a pore generator (PVA-PAAK-PEO) as the target QSEs. KOH uptake tests indicated that PAAK increased the uptake % from 790 (PVA-PAA) to 1348 % (PVA-PAAK). The induction of pores further increased uptake by 1512 %. Two ZABs were tested: one with hard plates assisted by screws for sealing, and the FZAB. The tests in the non-FZAB demonstrated that the QSE properties decreased ohmic resistance, achieving maximum current density values

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: lespana@cideteq.mx (B.L. España-Sánchez), wvelazquez@cideteq.mx (N. Arjona).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237416>

Received 11 March 2025; Received in revised form 30 April 2025; Accepted 18 May 2025

Available online 27 May 2025

0378-7753/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Single-Atom Catalysts for Alcohol Oxidation Reactions



Noé Arjona, Alejandro Arredondo-Espínola, Lorena Álvarez-Contreras, and Minerva Guerra-Balcázar

Abstract Liquid fuel cells (LFCs) are promising green energy conversion devices that can operate with a series of liquid fuels, such as methanol, ethanol, glycerol, ethylene glycol, formic acid, and glucose. In addition, their bio-obtained analogs can also be utilized, such as bioethanol obtained from non-food sources or crude glycerol, which is an undesired byproduct during biodiesel production. These fuels require catalysts to galvanically convert the chemical energy confined in their molecules into electricity. Currently, the best materials for the electrocatalytic oxidation of liquid fuels are noble metals, especially platinum-group metals (PGMs). Consequently, the cost of LFCs is increased by the catalyst's contribution. Thus, new solutions are required for the development of cost-effective catalysts. In this sense, single-atom catalysts (SACs) are promising materials for LFCs because they enable effective metal utilization owing to their atomic distribution, and their activity is improved because of the increased reactivity of active sites owing to the promotion of uncoordinated sites. In this chapter, SACs for alcohol oxidation reactions are revised, focusing on physiochemical methods to detect SACs and the reactivity of outstanding SACs based on PGMs and non-PGM materials. It is found that the reactivity of SACs based on non-PGMs can be boosted, displaying superior activity compared to benchmarked nanoparticulated catalysts.

Keywords Single atom · Fuel cells · Alcohols oxidation · Electrocatalysis · Platinum-group metals

iv. Solicitud de patente



MX/E/2024/064701

MX/a/2024/011124

**DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES.
SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE
PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO
DE PATENTES.**

**COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE
RECEPCIÓN Y CONTROL DE DOCUMENTOS.**

EXPEDIENTE: MX/a/2024/011124

FOLIO DE RECEPCIÓN: MX/E/2024/064701

IDENTIFICADOR DE LA SOLICITUD: 185649

**LUGAR, FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN
DE LA SOLICITUD:**
CIUDAD DE MÉXICO 11/09/2024 11:17:48

ACUSE DE RECIBO DE LA SOLICITUD DE:

Patente

SOLICITANTE(S)

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
REPRESENTANTE LEGAL:

Beatriz LIZARDI ALVAREZ

v. Participación en congresos

Sociedad Mexicana de Electroquímica **SMEQ 2024**

UACAM Universidad Autónoma de Campeche

CICORR CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN Universidad Autónoma de Campeche

CONACYT

EGS

LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA OTORGA EL PRESENTE RECONOCIMIENTO

A:

J.A. Arredondo Espínola, L. Álvarez Contreras, M. Guerra Balcázar, B. L. España-Sánchez, W. N. Velázquez Arjona

Por haber participado en el XXXIX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 17th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, del 7 al 11 de octubre de 2024 en la ciudad de San Francisco de Campeche, Campeche, con el trabajo en modalidad **oral-presencial** titulado:

CAE-007 Electrolito cuasi-sólido super absorbente para sistemas de almacenamiento energético del futuro.

DRA. CITLALLI GAONA TIBURCIO
Presidenta del Comité Ejecutivo de la SMEQ 2023-2025

DR. TEZOMOC PÉREZ LÓPEZ
Presidente del Comité Organizador Congreso SMEQ 2024

SATEL SA

RNC

Metrohm Mexico

INNOVA INVESTIGACIÓN S.A. DE C.V.

Anyover

UANL

micrUX PalmSens

INTERCOVAMEX

GH

solofron

EDUCACIÓN SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

COQHCVT CONSEJO QUINTANARROENSE DE HUMANIDADES, CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS

CONGRESO ANUAL SMOyTM XIII
Chetumal, Quintana Roo

EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO A TRAVÉS DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CHETUMAL

OTORGA LA PRESENTE

CONSTANCIA

A

Alejandro Arredondo-Espínola, Lorena Álvarez-Contreras, Minerva Guerra-Balcázar, Beatriz Liliana España-Sánchez, Noé Arjona

Por su participación como expositor en la sesión oral con el trabajo: "Desarrollo de electrolitos cuasi-sólidos que incorporan polímeros super absorbentes para su aplicación en Baterías Zinc-Aire " durante el XIII Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C. CHETUMAL, QUINTANA ROO, 30 DE SEPTIEMBRE AL 04 DE OCTUBRE 2024

DR. RICARDO ANTONIO ESCALONA VILLALPANDO
PRESIDENTE DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.

ING. MARIO VICENTE GONZÁLEZ ROBLES
DIRECTOR

DR. JULIO CÉSAR CRUZ ARGÜELLO
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

COQHCVT

CICY

LABORATORIO NACIONAL DE MEMBRANAS

RECIT

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FI FACULTAD DE INGENIERÍA

CONAHCVT

CONSTANCIA

A

*Alejandra Arredondo-Espínola, Lorena Álvarez-Contreras, Minerva Guerra-Balcázar,
Beatriz Liliana España-Sánchez, Noé Arjona*

POR SU PARTICIPACIÓN EN EL CONCURSO DE POSTER

CON EL PROYECTO TITULADO:

POLIELECTROLITO DE ESTADO CUASI SÓLIDO PARA BATERÍAS ZINC-AIRE FLEXIBLES
QUE FUNCIONAN CON COMPONENTES ECO-AMIGABLES

EN EL IER CONGRESO ESTUDIANTIL ECS-MX 2024

“NUEVAS TENDENCIAS EN ELECTROQUÍMICA”

Celebrada el 18 de septiembre de 2024 en el Cerro de las Campanas S/N-Polifórum Deportivo-Cultural, Centro
Universitario, 76017 Santiago de Querétaro, Qro.

M. en C. Alexander Suárez Barajas

Presidente del Capítulo
Estudiantil ECS-CIDETEQ



Dr. René Antaño López

Director General del
CIDETEQ



Ing. Sebastián Mori Huerta

Presidente del Capítulo
Estudiantil ECS-UAQ



Dr. Luis Arturo Godínez
Mora-Tovar

Coordinador del Doctorado en Ciencia
y Tecnología Químico-Ambiental



Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

50 años
Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A. C.

Otorga el presente
RECONOCIMIENTO

a:

Jorge Alejandro Arredondo Espínola, Lorena Álvarez Contreras, Walter Noé Velázquez Arjona, Minerva Guerra Balcázar

Por la presentación del trabajo

ELECTRODOS TRIDIMENSIONALES NANOESTRUCTURADOS DE ZINC-MANGANESO PARA BATERIAS DE ZINC-AIRE DE ALTO RENDIMIENTO

En el área de **ENERGÍA** en modalidad **ORAL**
ID.353

Presentado en el XLV Encuentro Nacional de la AMIDIQ
La Inteligencia Artificial en la Ingeniería Química: Pasado, Presente y Futuro,
realizado en Ixtapa - Zihuatanejo, Guerrero, México del 07 al 10 de mayo de 2024

Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros
Presidente
Comité Organizador UAM

Dra. Nelly Ramírez Corona
Presidenta
Consejo Directivo de la AMIDIQ

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
Presidente
Comité Técnico



EL CAPÍTULO ESTUDIANTIL SMMATER CFATA-UNAM Y EL
CAPÍTULO ESTUDIANTIL SMMATER-QUERÉTARO
OTORGAN LA PRESENTE

CONSTANCIA

A: JORGE ALEJANDRO ARREDONDO ESPÍNOLA

Por su destacada participación en la modalidad **Cartel/Presencial**, dentro del
"Tercer Congreso Estatal de Materiales" en modalidad híbrida, en el Centro Académico
Cultural UNAM, Campus Juriquilla, Qro.

Santiago de Querétaro, Querétaro, México; 21 al 24 de mayo del 2024

DR. J. MANUEL MORA HERNÁNDEZ
Coordinador de Capítulos estudiantiles
Sociedad Mexicana de Materiales

M.C. ELIZABETH MAVIL GUERRERO
Presidenta del CE SMMater CFATA-UNAM

M.C. VÍCTOR JULIÁN GONZÁLEZ NAVA
Presidente del CE SMMater-Querétaro



vi. Premios



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN 

El Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro, otorga el presente

DIPLOMA

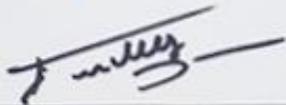
al

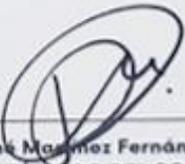
Dr. Jorge Alejandro Arredondo Espinola

Por haber obtenido el **TERCER LUGAR**
en la categoría **C. ESTUDIANTE DE POSGRADO**
Y/O INVESTIGADOR del:



PREMIO CT
Ciencia, Tecnología e Innovación
2024


Dr. Enrique Rabell García
DIRECTOR GENERAL DEL CONCYTEQ


Lic. René Maximiliano Fernández
SECRETARIO TÉCNICO DEL CONCYTEQ



EL CAPÍTULO ESTUDIANTIL SMMATER CFATA-UNAM Y EL
CAPÍTULO ESTUDIANTIL SMMATER-QUERÉTARO
OTORGAN LA PRESENTE CONSTANCIA DE

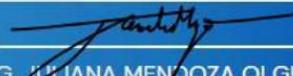
3ER LUGAR

A: JORGE ALEJANDRO ARREONDO ESPÍNOLA

Por su destacada participación en la modalidad **Cartel/Presencial**, dentro del
"Tercer Congreso Estatal de Materiales" en modalidad híbrida, en el Centro Académico
Cultural UNAM, Campus Juriquilla, Qro.

Santiago de Querétaro, Querétaro, México; 21 al 24 de mayo del 2024


M. C. VÍCTOR JULIÁN GONZÁLEZ NAVA
Presidente del CE SMMater-Querétaro


ING. JULIANA MENDOZA OLGÚN
Vicepresidenta del CE SMMater-Querétaro

IX. Bibliografía

1. A. Jorge (2023) ELABORACIÓN DE UN ÁNODO DE ZINC (Zn) DOPADO CON MANGANESO (Mn) PARA SU USO EN BATERÍAS DE ZINC-AIRE. Santiago de Querétaro, Querétaro, México
2. P. Lucia (2021) NANOINGENIERÍA APLICADA EN LA INTERFASE ANÓDICA PARA EL DESARROLLO DE BATERÍAS ZINC-AIRE DE ALTA DURABILIDAD. Pedro Escobedo, Querétaro, México
3. Calvo EJ ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA: PRESENTE y FUTURO DE BATERÍAS DE LITIO
4. Arafat Y, Azhar MR, Zhong Y, et al (2021) Metal-free carbon based air electrodes for Zn-air batteries: Recent advances and perspective. Mater Res Bull 140
5. Díaz-Patiño L, Béjar J, Ortiz-Ortega E, et al (2022) zinc-Air Battery Operated with Modified-zinc Electrodes/Gel Polymer Electrolytes. ChemElectroChem 9:. <https://doi.org/10.1002/celec.202200222>
6. Kwarteng PK, Syahputra S, Pasquini L, et al (2023) Electrodeposited Ionomer Protection Layer for Negative Electrodes in zinc–Air Batteries. Membranes (Basel) 13:. <https://doi.org/10.3390/membranes13070680>
7. Li Y, Lu J (2017) Metal-Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? ACS Energy Lett 2:1370–1377
8. Yang Y, Zhang H, Zhu X, et al (2022) Electricity generation and electrochemical insight of zinc-air battery via microfluidic flow control. Chemical Engineering Journal 429:. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132198>
9. C.Cesar (2022) SÍNTESIS DE NANOMATERIALES PARA BATERÍAS ZINC-AIRE QUE OPERAN CON MEMBRANAS POLIMÉRICAS GELIFICADAS. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica
10. Duffner F, Kronemeyer N, Tübke J, et al (2021) Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure. Nat Energy 6:123–134
11. Walter M, Kovalenko M V., Kravchyk K V. (2020) Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries. New Journal of Chemistry 44:1677–1683. <https://doi.org/10.1039/c9nj05682c>

12. Ahuja D, Kalpna V, Varshney PK (2021) Metal air battery: A sustainable and low cost material for energy storage. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing Ltd
13. Zhang J, Zhou Q, Tang Y, et al (2019) zinc-air batteries: Are they ready for prime time? Chem Sci 10:8924–8929. <https://doi.org/10.1039/c9sc04221k>
14. Prabu M, Ramakrishnan P, Nara H, et al (2014) zinc-air battery: Understanding the structure and morphology changes of graphene-supported CoMn₂O₄ Bifunctional catalysts under practical rechargeable conditions. ACS Appl Mater Interfaces 6:16545–16555. https://doi.org/10.1021/AM5047476/SUPPL_FILE/AM5047476_SI_001.PDF
15. Arai H, Hayashi M (2009) PRIMARY BATTERIES – AQUEOUS SYSTEMS | zinc–Air. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources 55–61. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00101-5>
16. Scrosati B (1997) Miscellaneous cells. Modern Batteries 275–310. <https://doi.org/10.1016/B978-034066278-6/50010-3>
17. Amin HMA, Baltruschat H, Wittmaier D, Friedrich KA (2015) A Highly Efficient Bifunctional Catalyst for Alkaline Air-Electrodes Based on a Ag and Co₃O₄ Hybrid: RRDE and Online DEMS Insights. Electrochim Acta 151:332–339. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.11.017>
18. Choukairi M, Bouchta D, Bounab L, et al (2023) A Carbon Paste Electrode Modified by Bentonite and L-Cysteine for Simultaneous Determination of Ascorbic and Uric Acids: Application in Biological Fluids. ChemistryOpen 12:e202200201. <https://doi.org/10.1002/OPEN.202200201>
19. Béjar J, Álvarez–Contreras L, Espinosa–Magaña F, et al (2021) Zn–air battery operated with a 3DOM trimetallic spinel (Mn_{0.5}Ni_{0.5}Co₂O₄) as the oxygen electrode. Electrochim Acta 391:138900. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.138900>
20. Tomboc GM, Yu P, Kwon T, et al (2020) Ideal design of air electrode–A step closer toward robust rechargeable Zn-air battery. APL Mater 8:. <https://doi.org/10.1063/5.0005137/122881>
21. Li Y, Dai H (2014) Recent advances in zinc–air batteries. Chem Soc Rev 43:5257–5275. <https://doi.org/10.1039/C4CS00015C>

22. Bhatt DP, Udhayan R (1994) Electrochemical studies on a zinc-lead-cadmium alloy in aqueous ammonium chloride solution. *J Power Sources* 47:177–184. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)80059-6](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)80059-6)
23. Lee CW, Sathiyarayanan K, Eom SW, Yun MS (2006) Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery. *J Power Sources* 160:1436–1441. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2006.02.019>
24. Suresh Kannan AR, Muralidharan S, Sarangapani KB, et al (1995) Corrosion and anodic behaviour of zinc and its ternary alloys in alkaline battery electrolytes. *J Power Sources* 57:93–98. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02225-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02225-2)
25. Kwarteng PK, Syahputra S, Pasquini L, et al (2023) Electrodeposited Ionomer Protection Layer for Negative Electrodes in zinc–Air Batteries. *Membranes (Basel)* 13:. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES13070680>
26. Díaz-Patiño L, Béjar J, Ortiz-Ortega E, et al (2022) zinc-Air Battery Operated with Modified-zinc Electrodes/Gel Polymer Electrolytes. *ChemElectroChem* 9:. <https://doi.org/10.1002/celc.202200222>
27. Mou C, Bai Y, Zhang Y, et al (2023) A 3D-printed square-hole electrode for dendrite-free zinc–air batteries. *Inorg Chem Front* 10:6655–6663. <https://doi.org/10.1039/D3QI01506H>
28. Zhang P, Wang K, Zuo Y, et al (2023) 3D Spiral zinc Electrode for Rechargeable Aqueous zinc-Air Battery. *J Electrochem Soc* 170:060519. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ACDAFA>
29. Liu M-B, Cook GM, Yao NP Passivation of zinc Anodes in KOH Electrolytes
30. Han C, Li W, Liu HK, et al (2020) Principals and strategies for constructing a highly reversible zinc metal anode in aqueous batteries. *Nano Energy* 74:104880. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2020.104880>
31. Jeong BJ, Jo YN (2021) A study on the self-discharge behavior of zinc-air batteries with cuo additives. *Applied Sciences (Switzerland)* 11:. <https://doi.org/10.3390/app112411675>
32. Chen Y, Li W, Yao Y, et al (2022) Enabling Acidic Oxygen Reduction Reaction in a zinc-Air Battery with Bipolar Membrane. *ACS Appl Mater Interfaces* 14:12257–12263. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C24328/SUPPL_FILE/AM1C24328_SI_001.PDF

33. Guruprasad AM, Sachin HP, Swetha GA, Prasanna BM (2020) Corrosion inhibition of zinc in 0.1 M hydrochloric acid medium with clotrimazole: Experimental, theoretical and quantum studies. *Surfaces and Interfaces* 19:100478. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2020.100478>
34. Wang C, Li J, Zhou Z, et al (2021) Rechargeable zinc-air batteries with neutral electrolytes: Recent advances, challenges, and prospects. *EnergyChem* 3:100055. <https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2021.100055>
35. Getie FA, Ayele DW, Habtu NG, et al (2022) Development of electrolytes for rechargeable zinc-air batteries: current progress, challenges, and future outlooks. *SN Applied Sciences* 2022 4:10 4:1–19. <https://doi.org/10.1007/S42452-022-05156-Z>
36. Fu J, Cano ZP, Park MG, et al (2017) Electrically Rechargeable zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Adv Mater* 29:. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201604685>
37. Zhang Y, Wu Y, You W, et al (2020) Deeply Rechargeable and Hydrogen-Evolution-Suppressing zinc Anode in Alkaline Aqueous Electrolyte. *Nano Lett* 20:4700–4707. https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.0C01776/SUPPL_FILE/NL0C01776_SI_001.PDF
38. R. Mainar A, Leonet O, Bengoechea M, et al (2016) Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc–air batteries: an overview. *Int J Energy Res* 40:1032–1049. <https://doi.org/10.1002/ER.3499>
39. Beverskogt B (1997) REVISED POURBAIX DIAGRAMS FOR ZINC AT 25-300°C
40. Wang K (2020) Solutions for Dendrite Growth of Electrodeposited zinc. *ACS Omega* 5:10225–10227. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C01485>
41. Lee J, Hwang B, Park MS, Kim K (2016) Improved reversibility of Zn anodes for rechargeable Zn-air batteries by using alkoxide and acetate ions. *Electrochim Acta* 199:164–171. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.03.148>
42. Pei P, Huang S, Chen D, et al (2019) A high-energy-density and long-stable-performance zinc-air fuel cell system. *Appl Energy* 241:124–129. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2019.03.004>

43. Tran TNT, Chung HJ, Ivey DG (2019) A study of alkaline gel polymer electrolytes for rechargeable zinc–air batteries. *Electrochim Acta* 327:135021. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.135021>
44. Min YJ, Oh SJ, Kim MS, et al (2018) Effect of carbon properties on the electrochemical performance of carbon-based air electrodes for rechargeable zinc–air batteries. *J Appl Electrochem* 48:405–413. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1173-7>
45. Xiao Y, Shi J, Zhao F, et al (2018) Effects of Electrolyte Additives on the Properties of zinc-Bismuth Electrodes in zinc-Air Batteries. *J Electrochem Soc* 165:A47–A54. <https://doi.org/10.1149/2.0251802JES/XML>
46. Mainar AR, Irwin E, Colmenares LC, et al (2018) An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc. *J Energy Storage* 15:304–328. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2017.12.004>
47. Hosseini S, Masoudi Soltani S, Li YY (2021) Current status and technical challenges of electrolytes in zinc–air batteries: An in-depth review. *Chemical Engineering Journal* 408:127241. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127241>
48. Liu Q, Liu R, He C, et al (2022) Advanced polymer-based electrolytes in zinc–air batteries. *eScience* 2:453–466. <https://doi.org/10.1016/J.ESCI.2022.08.004>
49. Othman R, Basirun WJ, Yahaya AH, Arof AK (2001) Hydroponics gel as a new electrolyte gelling agent for alkaline zinc–air cells. *J Power Sources* 103:34–41. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00823-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00823-0)
50. Ramírez SC, Paz RR (2018) Hydroxide Transport in Anion-Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells. *New Trends in Ion Exchange Studies*. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.77148>
51. Santos F, Tafur JP, Abad J, Fernández Romero AJ (2019) Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 850:113380. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.113380>
52. Meulenber WA, Ivanova ME, Serra JM, Roitsch S (2011) Proton-conducting ceramic membranes for solid oxide fuel cells and hydrogen (H₂) processing. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications* 541–567. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.4.541>

53. Wang Q, Feng Q, Lei Y, et al (2022) Quasi-solid-state Zn-air batteries with an atomically dispersed cobalt electrocatalyst and organohydrogel electrolyte. *Nature Communications* 2022 13:1 13:1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31383-4>
54. Abbasi A, Xu Y, Khezri R, et al (2022) Advances in characteristics improvement of polymeric membranes/separators for zinc-air batteries. *Materials Today Sustainability* 18:100126. <https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2022.100126>
55. Tsehaye MT, Alloin F, Iojoiu C, et al (2020) Membranes for zinc-air batteries: Recent progress, challenges and perspectives. *J Power Sources* 475:228689. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228689>
56. Kim B, Park H, Lee SH, Sigmund WM (2005) Poly(acrylic acid) nanofibers by electrospinning. *Mater Lett* 59:829–832. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.032>
57. Kim HW, Lim JM, Lee HJ, et al (2016) Artificially engineered, bicontinuous anion-conducting/-repelling polymeric phases as a selective ion transport channel for rechargeable zinc-air battery separator membranes. *J Mater Chem A Mater* 4:3711–3720. <https://doi.org/10.1039/c5ta09576j>
58. Wu GM, Lin SJ, Yang CC (2006) Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes. *J Memb Sci* 275:127–133. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2005.09.012>
59. Bao X, Li M, Niu R, et al (2021) Hygroscopic Water Retention and Physio-Chemical Properties of Three In-House Produced Biochars from Different Feedstock Types: Implications on Substrate Amendment in Green Infrastructure. *Water* 2021, Vol 13, Page 2613 13:2613. <https://doi.org/10.3390/W13192613>
60. Noviyanti AR, Juliandri J, Ernawati EE, et al (2023) Hydrothermally Synthesized Hydroxyapatite-Silica Composites with Enhanced Mechanical Properties for Bone Graft Applications. *Chemistry* 2023, Vol 5, Pages 1645-1655 5:1645–1655. <https://doi.org/10.3390/CHEMISTRY5030113>
61. Gashti MP, Moradian S, Rashidi A, Yazdanshenas ME (2015) Dispersibility of Hydrophilic and Hydrophobic Nano-Silica Particles in Polyethylene Terephthalate Films: Evaluation of Morphology and Thermal Properties. <https://doi.org/10.1177/096739111502300502> 23:285–296. <https://doi.org/10.1177/096739111502300502>

62. Augustine R, Hasan A, Primavera R, et al (2020) Cellular uptake and retention of nanoparticles: Insights on particle properties and interaction with cellular components. *Mater Today Commun* 25:101692. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2020.101692>
63. Dutta K, De SK (2007) Electrical conductivity and dielectric properties of SiO₂ nanoparticles dispersed in conducting polymer matrix. *Journal of Nanoparticle Research* 9:631–638. <https://doi.org/10.1007/S11051-006-9184-4/METRICS>
64. Li Y, Huang A, Zhou L, et al (2024) Main-group element-boosted oxygen electrocatalysis of Cu-N-C sites for zinc-air battery with cycling over 5000 h. *Nature Communications* 2024 15:1 15:1–13. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52494-0>
65. Bae G, Chung MW, Ji SG, et al (2020) PH Effect on the H₂O₂-Induced Deactivation of Fe-N-C Catalysts. *ACS Catal* 10:8485–8495. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.0C00948/ASSET/IMAGES/LARGE/CS0C00948_0006.JPEG
66. Chand K, Paladino O (2023) Recent developments of membranes and electrocatalysts for the hydrogen production by anion exchange membrane water electrolyzers: A review. *Arabian Journal of Chemistry* 16:104451. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2022.104451>
67. Huang CL, Wang PY, Li YY (2020) Fabrication of electrospun CO₂ adsorption membrane for zinc-air battery application. *Chemical Engineering Journal* 395:125031. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.125031>
68. Schroeder M, Isken P, Winter M, et al (2024) Carboxymethyl Cellulose – Polyvinyl Alcohol Composite-Based Gel Polymer Electrolyte for Rechargeable Zn-Air Batteries. *J Electrochem Soc* 171:070533. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AD6298>
69. Sankaralingam RK, Seshadri S, Sunarso J, et al (2022) PVA-based KOH polymer gel electrolyte as a membrane separator for zinc-air flow battery. *Mater Today Proc* 64:1649–1654. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.05.222>
70. Jia X, Ma J, Zhang C, et al (2023) Gel polymer electrolyte with alkaline aquatic colloidal graphene for flexible and rechargeable zinc air batteries. *Electrochim Acta* 448:142195. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142195>

71. Kovtun G, Casas D, Cuberes T (2024) Influence of Glycerol on the Surface Morphology and Crystallinity of Polyvinyl Alcohol Films. *Polymers* 2024, Vol 16, Page 2421 16:2421. <https://doi.org/10.3390/POLYM16172421>
72. Surov O V., Voronova MI, Rubleva N V., et al (2020) Cellulose nanocrystals as a compatibilizer for improved miscibility of water-soluble polymer binary blends. *J Appl Polym Sci* 137:48662. <https://doi.org/10.1002/APP.48662>
73. Yang CC, Yang JM, Wu CY (2009) Poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl chloride) composite polymer membranes for secondary zinc electrodes. *J Power Sources* 191:669–677. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.02.044>
74. Contreras-Martínez M V., Arredondo-Espínola A, Guerra-Balcázar M, et al (2025) Development of electrospun and casted poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) membranes and their effect on the performance of rechargeable zinc-air batteries. *J Mater Sci* 60:4502–4518. <https://doi.org/10.1007/S10853-025-10717-9/FIGURES/8>
75. Hanh PTH, Suwunwong T, Chantrapromma S, et al (2024) Preparation and characterization of polyvinyl alcohol (PVA)-glycerol composite films incorporating nanosilica from municipal solid waste incinerator bottom ash. *Heliyon* 10:e25963. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2024.E25963>
76. Liu Y, Bildan D, Zhuge X, et al (2024) Composite Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Flexible zinc-Air Batteries. *Small* 21:2408015. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202408015;WGROU:STRING:PUBLICATION>
77. Fan X, Liu J, Song Z, et al (2019) Porous nanocomposite gel polymer electrolyte with high ionic conductivity and superior electrolyte retention capability for long-cycle-life flexible zinc-air batteries. *Nano Energy* 56:454–462. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.11.057>
78. Coello–Mauléon C, Arredondo-Espínola A, Álvarez–Contreras L, et al (2024) Gel polymer electrolytes containing SiO₂ spheres with tuned sizes to increase rechargeability of quasi-solid-state Zn-air batteries. *Electrochim Acta* 508:145265. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2024.145265>
79. Lin YZ, Zhou TT, Zhu J, Ding SN (2023) Rapid Matching Antibodies Pair and Fast Detecting Melioidosis with Fluorescent Immunochromatographic Test Strips. *Chemosensors* 2023, Vol 11, Page 351 11:351. <https://doi.org/10.3390/CHEMOSENSORS11060351>

80. Holland BJ, Hay JN (2001) The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer (Guildf)* 42:6775–6783. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00166-5)
81. Zhu M, Hua D, Pan H, et al (2018) Green electrospun and crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite membranes for antibacterial effective air filtration. *J Colloid Interface Sci* 511:411–423. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.09.101>
82. Peng Z, Kong LX (2007) A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polym Degrad Stab* 92:1061–1071. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2007.02.012>
83. Tsiptsias C, Fardis D, Ntampou X, et al (2023) Thermal Behavior of Poly(vinyl alcohol) in the Form of Physically Crosslinked Film. *Polymers (Basel)* 15:. <https://doi.org/10.3390/POLYM15081843>
84. Kumeta K, Nagashima I, Matsui S, Mizoguchi K (2003) Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid) (PAA) by heat treatment: Effect of neutralization of PAA. *J Appl Polym Sci* 90:2420–2427. <https://doi.org/10.1002/APP.12910>
85. Santos F, Tafur JP, Abad J, Fernández Romero AJ (2019) Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 850:113380. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.113380>
86. Sau S, Pandit S, Kundu S (2021) Crosslinked poly (vinyl alcohol): Structural, optical and mechanical properties. *Surfaces and Interfaces* 25:101198. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101198>
87. Daniliuc L, David C (1996) Intermolecular interactions in blends of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid): 2. Correlation between the states of sorbed water and the interactions in homopolymers and their blends. *Polymer (Guildf)* 37:5219–5227. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00328-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00328-X)
88. Wei Y, Wang M, Xu N, et al (2018) Alkaline Exchange Polymer Membrane Electrolyte for High Performance of All-Solid-State Electrochemical Devices. *ACS Appl Mater Interfaces* 10:29593–29598. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B09545/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2018-09545P_0004.JPEG

89. Santos F, Tafur JP, Abad J, Fernández Romero AJ (2019) Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 850:113380. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.113380>
90. Situ Y, Yang Y, Huang C, et al (2023) Effects of several superabsorbent polymers on soil exchangeable cations and crop growth. *Environ Technol Innov* 30:103126. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2023.103126>
91. Gosden D, Studley M, Rossiter J (2023) Material extrusion of sodium polyacrylate superabsorbent polymer. *Addit Manuf* 78:103886. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2023.103886>
92. Arredondo-Espínola A, Trejo G, Álvarez-Contreras L, et al (2024) Electrodeposited Zn-Mn on three-dimensional electrodes as anodes in liquid and quasi-solid-state zinc-air batteries. *J Alloys Compd* 1005:176167. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2024.176167>
93. Fu J, Cano ZP, Park MG, et al (2017) Electrically Rechargeable zinc–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Advanced Materials* 29:1604685. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201604685>
94. Zhang P, Wang K, Zuo Y, et al (2023) A self-designed double cross-linked gel for flexible zinc-air battery with extreme conditions adaptability. *Chemical Engineering Journal* 451:138622. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.138622>
95. Chen H, Snyder JD, Elabd YA (2008) Electrospinning and solution properties of Nafion and poly(acrylic acid). *Macromolecules* 41:128–135. <https://doi.org/10.1021/MA070893G/ASSET/IMAGES/LARGE/MA070893GF0010.JPEG>
96. Zhang S, Shi Q, Christodoulatos C, et al (2019) Adsorptive filtration of lead by electrospun PVA/PAA nanofiber membranes in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal* 370:1262–1273. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.03.294>
97. Kuang K, Li Q, Sun Y, et al (2023) Wet-laid hybrid PVA fibers into high electrolyte-uptake zinc-air battery separators: an efficient and cost-saving approach. *Journal of Solid State Electrochemistry* 27:2039–2049. <https://doi.org/10.1007/S10008-023-05462-5/FIGURES/8>

98. Mahon R, Balogun Y, Oluyemi G, Njuguna J (2020) Swelling performance of sodium polyacrylate and poly(acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt. *SN Appl Sci* 2:1–15. <https://doi.org/10.1007/S42452-019-1874-5/TABLES/4>
99. Maurer JJ, Eustace DJ, Ratcliffe CT (1987) Thermal Characterization of Poly(acrylic acid). *Macromolecules* 20:196–202. https://doi.org/10.1021/MA00167A035/ASSET/MA00167A035.FP.PNG_V03
100. Tsehaye MT, Alloin F, Iojoiu C (2019) Prospects for Anion-Exchange Membranes in Alkali Metal–Air Batteries. *Energies* 2019, Vol 12, Page 4702 12:4702. <https://doi.org/10.3390/EN12244702>
101. Abbasi A, Xu Y, Khezri R, et al (2022) Advances in characteristics improvement of polymeric membranes/separators for zinc-air batteries. *Materials Today Sustainability* 18:100126. <https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2022.100126>
102. Wu WF, Yan X, Zhan Y (2023) Recent progress of electrolytes and electrocatalysts in neutral aqueous zinc-air batteries. *Chemical Engineering Journal* 451:138608. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.138608>
103. Sonneveld PJ, Visscher W, Barendrecht E (1992) Nucleation and growth of zinc on a glassy carbon electrode from a zincate solution. *Electrochim Acta* 37:1199–1205. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85056-Q](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85056-Q)
104. Chang J, Wang G, Yang Y (2021) Recent Advances in Electrode Design for Rechargeable zinc–Air Batteries. *Small Science* 1:2100044. <https://doi.org/10.1002/SMSC.202100044>
105. Gaikwad AM, Khau B V., Davies G, et al (2015) A High Areal Capacity Flexible Lithium-Ion Battery with a Strain-Compliant Design. *Adv Energy Mater* 5:1401389. <https://doi.org/10.1002/AENM.201401389>
106. Zhang G, Deng B, Liu Q yao, et al (2021) Enhanced areal specific capacity and energy density of solid-state lithium battery by using porous aluminum foam. *J Energy Storage* 33:102167. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2020.102167>
107. Waldmann T, Scurtu RG, Richter K, Wohlfahrt-Mehrens M (2020) 18650 vs. 21700 Li-ion cells – A direct comparison of electrochemical, thermal, and geometrical properties. *J Power Sources* 472:228614. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228614>

108. Li L, Xu H, Zhu Q, et al (2024) Engineering isolated precious-metal-free site for air cathode in zinc-air batteries. *Mater Today Chem* 36:101962. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2024.101962>
109. Guo YF, Liu X, Yang SJ, et al (2024) Composition modulation of electrocatalysts based on 3d transition metal towards high-performance Zn-air batteries. *Chemical Engineering Journal* 498:155537. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.155537>
110. Coello–Mauléon C, Arredondo-Espínola A, Álvarez–Contreras L, et al (2024) Gel polymer electrolytes containing SiO₂ spheres with tuned sizes to increase rechargeability of quasi-solid-state Zn-air batteries. *Electrochim Acta* 508:145265. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2024.145265>
111. Wang T, Kunimoto M, Mori T, et al (2022) Carbonate formation on carbon electrode in rechargeable zinc-air battery revealed by in-situ Raman measurements. *J Power Sources* 533:231237. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231237>
112. Todd Schaefer H, Peter McGrail B (2005) Direct measurements of pH and dissolved CO₂ in H₂O-CO₂ brine mixtures to supercritical conditions. *Greenhouse Gas Control Technologies* 2169–2173. <https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50294-9>
113. El Jaouhari A, Slassi A, Zhang X, et al (2023) High electrochemical stability and low-agglomeration of defective Co₃O₄ nanoparticles supported on N-doped graphitic carbon nano-spheres for oxygen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* 48:21723–21734. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.02.112>
114. Khezri R, Motlagh SR, Etesami M, et al (2024) Balancing current density and electrolyte flow for improved zinc-air battery cyclability. *Appl Energy* 376:124239. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2024.124239>
115. Lu W, Li T, Yuan C, et al (2022) Advanced porous composite membrane with ability to regulate zinc deposition enables dendrite-free and high-areal capacity zinc-based flow battery. *Energy Storage Mater* 47:415–423. <https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2022.02.034>
116. Wang M, Xu N, Fu J, et al (2019) 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 Mater* 7:11257–11264. <https://doi.org/10.1039/C9TA02314C>

117. Suppanucroa N, Yoopensuk W, Pimoei J, et al (2025) Enhanced long-term stability of zinc-air batteries using a quaternized PVA-chitosan composite separator with thin-layered MoS₂. *Electrochim Acta* 510:145361. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2024.145361>
118. Shang Z, Zhang H, Liang J, et al (2024) Highly adhesive hydrogel electrolytes driven by adenosine monophosphate and Fe³⁺ for high-voltage asymmetric flexible zinc-air batteries. *Energy Storage Mater* 71:103599. <https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2024.103599>
119. Gao H, Li J, Lian K (2014) Alkaline quaternary ammonium hydroxides and their polymer electrolytes for electrochemical capacitors. *RSC Adv* 4:21332–21339. <https://doi.org/10.1039/C4RA01014K>
120. Kanjanasopa D, Pimpa B, Thitithanakul S, Wisunthorn S (2020) Biodegradation of Polyvinyl Alcohol by Thai Indigenous Mixed Microbial Culture. *Walailak Journal of Science and Technology (WJST)* 17:698–707. <https://doi.org/10.48048/wjst.2020.6158>
121. Köck EM, Kogler M, Bielz T, et al (2013) In situ FT-IR spectroscopic study of CO₂ and CO adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and yttria-stabilized ZrO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 117:17666–17673. https://doi.org/10.1021/JP405625X/SUPPL_FILE/JP405625X_SI_001.PDF
122. Otálora MC, Gómez Castaño JA, Wilches-Torres A (2019) Preparation, study and characterization of complex coacervates formed between gelatin and cactus mucilage extracted from cladodes of *Opuntia ficus-indica*. *LWT* 112:108234. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2019.06.001>
123. González-Martínez DA, Carrillo-Navas H, Barrera-Díaz CE, et al (2017) Characterization of a novel complex coacervate based on whey protein isolate-tamarind seed mucilage. *Food Hydrocoll* 72:115–126. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2017.05.037>
124. Otálora MC, Gómez Castaño JA, Wilches-Torres A (2019) Preparation, study and characterization of complex coacervates formed between gelatin and cactus mucilage extracted from cladodes of *Opuntia ficus-indica*. *LWT* 112:108234. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2019.06.001>
125. Bendjelloul M, Elandaloussi EH, Ménorval LC De, Bentouami A (2017) Quaternized triethanolamine-sebacoyl moieties in highly branched polymer architecture as a

- host for the entrapment of acid dyes in aqueous solutions. *Journal of Water Reuse and Desalination* 7:53–65. <https://doi.org/10.2166/WRD.2016.191>
126. Eke WI, Kyei SK, Achugasim O, et al (2024) Formulation and application of cashew nutshell liquid derivatives as potential oilfield chemical for crude oil flow assurance. *Biomass Convers Biorefin* 14:11131–11144. <https://doi.org/10.1007/S13399-022-03215-4/FIGURES/12>
127. Rodríguez-González F, Pérez-González J, Muñoz-López CN, et al (2021) Influence of age on molecular characteristics and rheological behavior of nopal mucilage. *Food Sci Nutr* 9:6776–6785. <https://doi.org/10.1002/FSN3.2629>
128. Audic JL, Fourcade F, Chaufer B (2007) Biodegradable Material Obtained from Renewable Resource: Plasticized Sodium Caseinate Films. *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues* 369–382. <https://doi.org/10.1016/B978-044452707-3/50022-7>
129. Scibioh MA, Viswanathan B (2020) Electrolyte materials for supercapacitors. *Materials for Supercapacitor Applications* 205–314. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2.00004-4>
130. Li M, Xu T, Huang L, et al (2024) Biodegradable Electrolyte toward Green Flexible zinc-Air Batteries. *ACS Sustain Chem Eng*. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.4C05450/ASSET/IMAGES/LARGE/S4C05450_0006.JPEG
131. Cruz-Balaz MI, Bósquez-Cáceres MF, Béjar J, et al (2023) Synthesis and characterization of Chitosan-Avocado seed starch hydrogels as electrolytes for zinc-air batteries. *Journal of Polymer Research* 30:1–13. <https://doi.org/10.1007/S10965-023-03566-0/TABLES/4>
132. Kelly M, Duay J, Lambert TN, Aidun R (2017) Impact of Triethanolamine as an Additive for Rechargeable Alkaline Zn/MnO₂ Batteries under Limited Depth of Discharge Conditions. *J Electrochem Soc* 164:A3684–A3691. <https://doi.org/10.1149/2.0641714JES/XML>
133. Wang C, Huang H, Sun X, et al (2023) Strategy of Electrolyte Design: Triethanolamine as a Polydentate Ligand to Improve Solvation of zinc in zinc-Air Batteries. *ACS Omega* 8:8092–8100. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C08143/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C08143_0009.JPEG

134. Liu M, Faulds BR, Cook GM, Yao NP (1981) Conductivity of KOH Electrolyte Supersaturated with zincate. *J Electrochem Soc* 128:2049–2052. <https://doi.org/10.1149/1.2127187/XML>
135. Hopkins BJ, Chervin CN, Parker JF, et al (2023) Electrocatalyst or support? Circumventing corrosion for long-lived zinc–air batteries. *Next Energy* 1:100054. <https://doi.org/10.1016/J.NXENER.2023.100054>
136. Peng WJ, Wang YY (2007) Mechanism of zinc electroplating in alkaline zincate solution. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)* 14:37–41. <https://doi.org/10.1007/S11771-007-0008-1/METRICS>
137. Sun G, Xiao Y, Lu B, et al (2020) Hybrid Energy Storage Device: Combination of zinc-Ion Supercapacitor and zinc-Air Battery in Mild Electrolyte. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:7239–7248. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B20629/ASSET/IMAGES/LARGE/AM9B20629_0006.JPEG
138. Ohba M, Scarazzato T, Espinosa DCR, Panossian Z (2019) Study of metal electrodeposition by means of simulated and experimental polarization curves: zinc deposition on steel electrodes. *Electrochim Acta* 309:86–103. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.04.074>
139. Liu M, Faulds BR, Cook GM, Yao NP (1981) Conductivity of KOH Electrolyte Supersaturated with zincate. *J Electrochem Soc* 128:2049–2052. <https://doi.org/10.1149/1.2127187/XML>
140. Lu Q, Zou X, Bu Y, et al (2023) What matters in engineering next-generation rechargeable Zn-air batteries? *Next Energy* 1:100025. <https://doi.org/10.1016/J.NXENER.2023.100025>
141. Zhang J, Knibbe R, Gentle I (2024) Triethanolamine-assisted surface reconstruction of nickel oxide for efficient oxygen evolution reaction. *Energy Advances* 3:2812–2819. <https://doi.org/10.1039/D4YA00420E>
142. Zheng Y, Deng H, Feng H, et al (2023) Triethanolamine-assisted synthesis of NiFe layered double hydroxide ultrathin nanosheets for efficient oxygen evolution reaction. *J Colloid Interface Sci* 629:610–619. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2022.09.053>
143. Lopez-Leon LD, Sanchez-Ortiz W, Guerrero AL, et al (2022) Electrochemical evaluation of mucilage and cochineal pigments as a hybrid film coating on

- aluminum surfaces. *Mater Res Express* 9:065306. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AC79A8>
144. Suedile F, Robert F, Roos C, Lebrini M (2014) Corrosion inhibition of zinc by *Mansoa alliacea* plant extract in sodium chloride media: Extraction, Characterization and Electrochemical Studies. *Electrochim Acta* 133:631–638. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.12.070>
 145. Choi H, Song YK, Kim KY, Park JM (2012) Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets. *Surf Coat Technol* 206:2354–2362. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.10.030>
 146. Ramírez C, Calderón JA (2016) Study of the effect of Triethanolamine as a chelating agent in the simultaneous electrodeposition of copper and zinc from non-cyanide electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 765:132–139. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEMA.2015.06.003>
 147. Kondratenko Y, Fundamensky V, Ignatyev I, et al (2017) Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine. *Polyhedron* 130:176–183. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2017.04.022>
 148. Lin Y, Hu Y, Zhang S, et al (2022) Highly reversible aqueous zinc-ion battery using the chelating agent triethanolamine as an electrolyte additive. *CrystEngComm* 24:7950–7961. <https://doi.org/10.1039/D2CE01089E>
 149. Wang C, Huang H, Sun X, et al (2023) Strategy of Electrolyte Design: Triethanolamine as a Polydentate Ligand to Improve Solvation of zinc in zinc-Air Batteries. *ACS Omega* 8:8092–8100. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C08143/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C08143_0009.JPEG
 150. Zhang J, Knibbe R, Gentle I (2024) Triethanolamine-assisted surface reconstruction of nickel oxide for efficient oxygen evolution reaction. *Energy Advances* 3:2812–2819. <https://doi.org/10.1039/D4YA00420E>
 151. Song B, Sizemore C, Li L, et al (2015) Triethanolamine functionalized graphene-based composites for high performance supercapacitors. *J Mater Chem A Mater* 3:21789–21796. <https://doi.org/10.1039/C5TA05674H>
 152. Coello–Mauléon C, Arredondo–Espínola A, Álvarez–Contreras L, et al (2024) Gel polymer electrolytes containing SiO₂ spheres with tuned sizes to increase

- rechargeability of quasi-solid-state Zn-air batteries. *Electrochim Acta* 508:145265. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2024.145265>
153. Liu Y, Bildan D, Zhuge X, et al (2025) Composite Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Flexible zinc-Air Batteries. *Small* 21:2408015. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202408015>
154. Ghanaatian A, Elhambakhsh A, Bakhtyari A, et al (2022) Coating SiO₂ nanoparticles with polyvinyl alcohol for interfacial tension alteration in the system CO₂+polyethylen glycol+water. *Surfaces and Interfaces* 32:102164. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2022.102164>
155. Fan X, Liu J, Song Z, et al (2019) Porous nanocomposite gel polymer electrolyte with high ionic conductivity and superior electrolyte retention capability for long-cycle-life flexible zinc-air batteries. *Nano Energy* 56:454–462. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.11.057>
156. Díaz-Patiño L, Guerra-Balcázar M, Álvarez-Contreras L, Arjona N (2024) Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Acrylic Acid) Gel Polymer Electrolyte Modified with Multi-Walled Carbon Nanotubes and SiO₂ Nanospheres to Increase Rechargeability of Zn–Air Batteries. *Gels* 2024, Vol 10, Page 587 10:587. <https://doi.org/10.3390/GELS10090587>
157. Ma L, Chen S, Li N, et al (2020) Hydrogen-Free and Dendrite-Free All-Solid-State Zn-Ion Batteries. *Advanced Materials* 32:1908121. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201908121>
158. Han X, Leng H, Qi Y, et al (2022) Hydrophilic silica spheres layer as ions shunt for enhanced Zn metal anode. *Chemical Engineering Journal* 431:133931. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.133931>
159. Liu X, Zhou Y, Sun S, Bao S (2023) Study on the behavior and mechanism of NiFe-LDHs used for the degradation of tetracycline in the photo-Fenton process. *RSC Adv* 13:31528. <https://doi.org/10.1039/D3RA05475F>
160. Ambriz-Peláez O, Béjar J, Ramos-Castillo CM, et al (2022) Defected NiFe layered double hydroxides on N-doped carbon nanotubes as efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air batteries. *Appl Surf Sci* 601:154253. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.154253>
161. Zhang Y, Li Y, Wang Z, Zhao K (2014) Lithiation of SiO₂ in Li-ion batteries: In situ transmission electron microscopy experiments and theoretical studies. *Nano Lett*

14:7161–7170.

https://doi.org/10.1021/NL503776U/SUPPL_FILE/NL503776U_SI_003.MOV

162. Khan M, Ding X, Zhao H, et al (2022) SiO₂-Based Lithium-Ion Battery Anode Materials: A Brief Review. *J Electron Mater* 51:3379–3390.
<https://doi.org/10.1007/S11664-022-09628-1/FIGURES/3>
163. Choi H, Um K, Im M, Lee K (2015) A simple method for nanostructure engineering of mesoporous zinc silicate particles. *Chemistry of Materials* 27:2343–2349.
https://doi.org/10.1021/CM503768J/SUPPL_FILE/CM503768J_SI_001.PDF