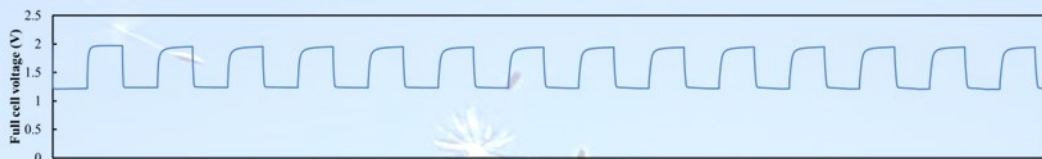
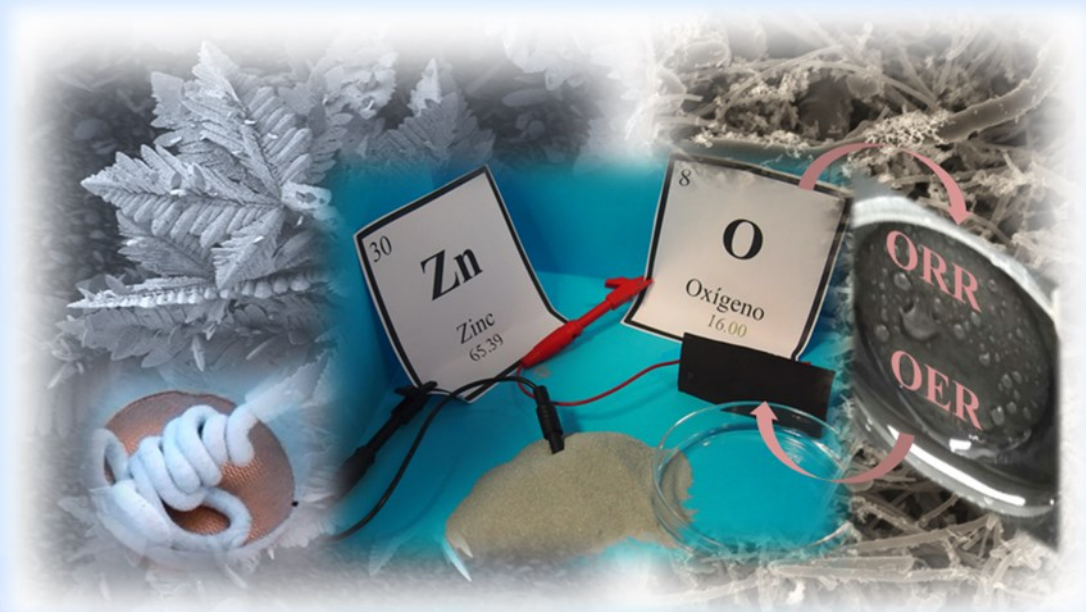


Comprehensive study of secondary zinc-air batteries: from material development to full cell validation



Aroa Ramos Mainar

2017



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



Comprehensive study of secondary zinc-air batteries: from material development to full cell validation

Autora:

Aroa Ramos Mainar

Directores:

Dr. J. Alberto Blázquez

Dr. Juan J. Iruin

Marzo 2017

CIDETEC, Unidad de Materiales para la Energía

UPV/EHU, Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros

zabalduz

A mi abuela Estrella

AGRADECIMIENTOS

Me llamo Aroa, autora del trabajo doctoral. El nombre es importante porque dice mucho sobre la persona. Este trabajo está formado por más nombres del que figura en la portada. Mis directores de tesis se llaman J. Alberto Blázquez y Juan J. Iruin. Mis compañeros de grupo se llaman Olatz Leonet, Elena Iruin y Luis Colmenares. Mis compañeros de unidad se llaman Amane Lago, Julen Arriaran, Carmen Palacios, Andriy Kvasa, Iratxe de Meatza, Paco Alcaide, Garbi Álvarez, Miguel Bengoechea, Silvia Lijo, Iker Boyano, Oscar Miguel, Nuria Sánchez, Eli Ayerbe e Idoia Urdampilleta. Los jefes de los grupos de las estancias en las que he estado se llaman Viktor Hacker de TU Graz (Graz University of Technology, Austria) y Norbert Wagner de DLR (Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt, Alemania) y todos los nombres que ellos representan.

Todo trabajo lo compone una idea, un comienzo y un final. Una vez un profesor nos dijo que nunca se parte de cero, y que solo se puede llegar más lejos porque otros antes han acumulado el conocimiento para hacer progresar el nuestro. En mi caso esa frase se simplifica al nombre J. Alberto Blázquez. Difícil imaginar cómo se hubiera desarrollado la tesis de no ser por él. Desde luego, no hubiera sido lo mismo. ¡Gracias!, “una palabra entonces, una sonrisa bastan”.

La última parte de mi tesis doctoral se llama Elena Iruin. Con ella aprendí a sobrevivir a las condiciones adversas que supone todo final y determinar el tiempo restante mediante la señal inequívoca de un peinado. Esperemos una pronta TaM y cantemos de nuevo “iba yo de peregrina...”.

“Caminante, no hay camino” dijo un poeta “se hace camino al andar” continuó, y más que los sitios que se conocen y los lugares que te impresionan, el camino lo componen las personas que te acompañan. Son muchos los nombres que han formado parte del comienzo de mi camino y que definitivamente, estarán hasta el final. Mis padres Inma y Juan Luis a los que tengo que agradecer la persona que soy ahora y que siempre formarán parte de mi camino. Mis amigos, especialmente Cris quien en el momento menos oportuno tuvo que asimilar que no estaba estudiando medicina. Mis primos, primas, tíos, tías y a mis abuelas, quienes a distancia siempre me acompañan. Incluso la nueva incorporación peludita, Skar, quien en silencio parece entenderme. Pero especialmente, al que nunca soltaré la mano es a Yael, la mejor persona que conozco, básicamente el mejor hermano que podría tener. Y si de apoyo se trata, especial mención merece también el que ha caminado de la mano conmigo, Joseba, por su inestimable apoyo y comprensión, en cuyos ojos encuentra paz esta caminante.

Me llamo Aroa, autora del trabajo doctoral y reflejo todos esos nombres.

*“En el camino aprendí,
que en cuestión de conocer,
de razonar y saber,
es importante, entendí,
mucho más que lo que vi
lo que me queda por ver ... “*

Agradecer la financiación procedente del programa ZABALDUZ2012, a la Comisión Europea por el proyecto ZAS [646186] “ *Zinc Air Secondary innovative nanotech based batteries for efficient energy storage*”, al Gobierno Vasco por los proyectos CIC energiGUNE’12 y ELKARTEK 2016, sin los cuales el desarrollo del trabajo hubiera sido imposible.

“El futuro es algo que cada cual alcanza a un ritmo de sesenta minutos por hora, haga lo que haga y sea quien sea”

Clive Staples Lewis

INDICE GENERAL

Objetivos	11
Capítulo I: Introducción	15
Capítulo II: Materiales	97
Capítulo III: Electrodo	165
Capítulo IV: Celda completa	201
Capítulo V: Conclusiones y trabajo futuro	235
Anexo I: Técnicas experimentales	243
Anexo II: Publicaciones	249
Anexo III: Nomenclatura	267

1. Motivational introduction	17
1.1. Energy challenge	19
1.2. Why secondary zinc-air batteries?	20
2. Aqueous alkaline electrolyte system	25
2.1. Introduction	27
2.2. Problems associated to the zinc anode	27
2.2.1. <i>Dissolution of zinc</i>	27
2.2.2. <i>Mechanisms for zinc dissolution and deposition</i>	29
2.2.3. <i>Zinc passivation</i>	33
2.2.4. <i>Shape changes and dendrite growth</i>	34
2.2.5. <i>Hydrogen evolution</i>	37
2.2.6. <i>Conclusions</i>	38
2.3. Problems associated to the bifunctional air electrode	39
2.3.1. <i>Precipitation of insoluble carbonates</i>	39
2.3.2. <i>Management of water concentration in the electrolyte</i>	40
2.4. Additives for aqueous alkaline electrolytes	40
3. Zinc anode	45
3.1. Introduction	47
3.2. Components of zinc anode	49
3.2.1. <i>Active material</i>	49
3.2.2. <i>Gelling agent/binder</i>	52
3.2.3. <i>Conductive material</i>	53
3.2.4. <i>Current collector</i>	53
3.2.5. <i>Additives</i>	54
3.3. Pretreatment of zinc active material	56
3.4. Zinc anode processing	57

4. Bifunctional air electrode	59
4.1. Introduction	61
4.2. Components of bifunctional air electrode	63
4.2.1. Binder	63
4.2.2. Carbon	63
4.2.3. Catalysts	64
4.2.4. Current collector	65
4.3. Design of bifunctional air electrode	65
References	69

CAPÍTULO II

MATERIALES

1. Catalizadores bifuncionales en base a óxidos de manganeso (Mn_xO_y)	99
1.1. Motivación	101
1.2. Síntesis de los catalizadores Mn_xO_y	102
1.2.1. Síntesis de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 a partir de EMD	102
1.2.2. Síntesis de $\alpha-MnO_2$ mediante digestión ácida de Mn_2O_3	102
1.3. Caracterización físico-química	104
1.4. Caracterización electroquímica	111
2. Selección del material activo de zinc	119
2.1. Motivación	121
2.2. Partículas nanométricas de zinc	121
2.2.1. Estado del arte y objetivos	121
2.2.2. Caracterización estructural y morfológica	122
2.2.3. Caracterización electroquímica	124
2.3. Aleaciones de zinc	130
2.3.1. Estado del arte y objetivos	130
2.3.2. Caracterización físico-química	130
2.3.3. Caracterización electroquímica	133

2.4. Selección del material activo y su recubrimiento	137
3. Sistemas electrolíticos acuosos alcalinos	141
3.1. Motivación	143
3.2. Preparación del sistema electrolítico	145
3.3. Caracterización fisico-química	145
3.4. Caracterización electroquímica	149
Referencias	153

CAPÍTULO III

ELECTRODOS

1. Electrodo bifuncional de aire en base a óxidos de manganeso (Mn_xO_y)	167
1.1. Motivación	169
1.2. Validación de los catalizadores en base Mn_xO_y en un electrodo bifuncional de aire	170
1.2.1. Preparación de los electrodos	170
1.2.2. Caracterización electroquímica	171
1.3. Validación del sistema electrolítico acuoso alcalino avanzado en el electrodo bifuncional de aire basado en α - MnO_2 -13	177
2. Pasta de zinc compuesta por BIA como material activo	185
2.1. Motivación	187
2.2. Elaboración de la pasta de zinc	187
2.3. Validación del sistema electrolítico acuoso alcalino avanzado en el ánodo de zinc	188
Referencias	195

1. Motivación	205
2. Metodología establecida	206
3. Diseño de celda e identificación de sus limitaciones. Definición de un protocolo de medida	207
4. Selección de una formulación electrolítica acuosa alcalina para baterías secundarias de zinc-aire	209
5. Validación de la relación Zn:ZnO en una batería secundaria de zinc aire	212
6. Propiedades de la batería de zinc-aire desarrollada	214
7. Batería secundaria de zinc-aire. Análisis de la ciclabilidad al 20% DOD	217
8. Estado de la tecnología zinc-aire secundaria respecto al estado del arte	220
Referencias	229

CAPÍTULO V

Conclusiones y trabajo futuro	237
--	------------

ANEXO I**TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

I.1. Difracción de rayos X (DRX)	245
---	------------

I.2. Área específica BET	245
I.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión (FE-SEM)	245
I.4. Espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	246
I.5. Conductividad iónica	246
I.6. Viscosidad	246
I.7. Densidad	246
I.8. Voltamperometría	247
I.9. Ensayos potencioestáticos.....	247
I.10. Ensayos galvanostáticos	247

ANEXO II

PUBLICACIONES

Resumen	251
Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview	255
Manganese oxide catalysts for secondary zinc-air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance	257
Enhancement of the electrochemical performance of reversible zinc anodes by means of surface protection	259
Brief overview about research on secondary zinc anodes: the key of improving zinc based energy storage systems	261

**An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air
batteries and other storage systems based on zinc 263**

**Comprehensive study of alkaline electrolyte composition effect
on the reversibility of secondary zinc-air batteries 265**

ANEXO III

Nomenclatura 269

OBJETIVOS

Las baterías de zinc-aire basadas en sistemas electrolíticos acuosos alcalinos han sido objeto de interés científico durante las pasadas décadas. Su bajo coste y elevada densidad de energía les hacen candidatas perfectas en un elevado número de aplicaciones.

Cabría esperar que un sistema de almacenamiento de energía como las baterías de zinc-aire, que cuenta con presencia comercial en su formato de batería primaria, dispusiera de un punto de partida científico-tecnológico suficiente para el desarrollo de su respectiva tecnología recargable. Sin embargo, son todavía numerosos los retos a superar para obtener una recarga reversible de esta tecnología tan prometedora, como la escasa bifuncionalidad de los catalizadores, la elevada solubilidad del zinc en sistemas electrolíticos acuosos alcalinos, etc., tal y como se hará mención en mayor detalle en la introducción de este trabajo.

La necesidad de desarrollar nuevos sistemas de almacenamiento de energía de mayor densidad de energía y menor coste ha provocado que se haya incrementado de forma importante el número de grupos de investigación dedicados al desarrollo de baterías secundarias de zinc-aire. En la mayoría de los trabajos presentados, se han propuesto iniciativas relativas al desarrollo por separado de uno de los componentes de la batería – cátodo o ánodo- que no suelen ser finalmente probados en una batería completa de zinc-aire. Este hecho fomenta un desorden de ideas realmente prometedoras y mantiene la inexistencia de un punto de partida que permita seguir desarrollando la tecnología.

Además, en los artículos publicados en los últimos años (2014-2016) se proponen desarrollos y mejoras en uno de los componentes del sistema, mientras que el resto de elementos de la celda que se utilizan son los comúnmente empleados en baterías primarias de zinc-aire, obviándose los desarrollos realizados por otros grupos de investigación en estos otros componentes. ¿Es ésta la manera correcta de encarrilar una tecnología que tantas limitaciones presenta?

El objetivo principal de esta tesis doctoral no solo se basa en los desarrollos y validaciones realizadas, sino en la propuesta de una metodología sistemática que permita entender cómo abordar una temática que comienza a dar sus primeros pasos después de décadas de esfuerzos.

Para ello, se han analizado todos y cada uno de los componentes que conforman la tecnología, partiendo desde el nivel más elemental, como son los materiales activos que contienen los electrodos, hasta la obtención de un sistema de batería completo con buenas propiedades electroquímicas y que podría ser utilizado como punto de partida para futuras investigaciones. Todo ello sin olvidar que el sistema electrolítico acuoso alcalino se ha definido como protagonista en las validaciones realizadas, debido a su efecto sobre las propiedades del resto de componentes de la celda y por tanto, sobre las prestaciones finales del sistema.

“No he fallado. Simplemente he encontrado
10.000 formas que no funcionan”

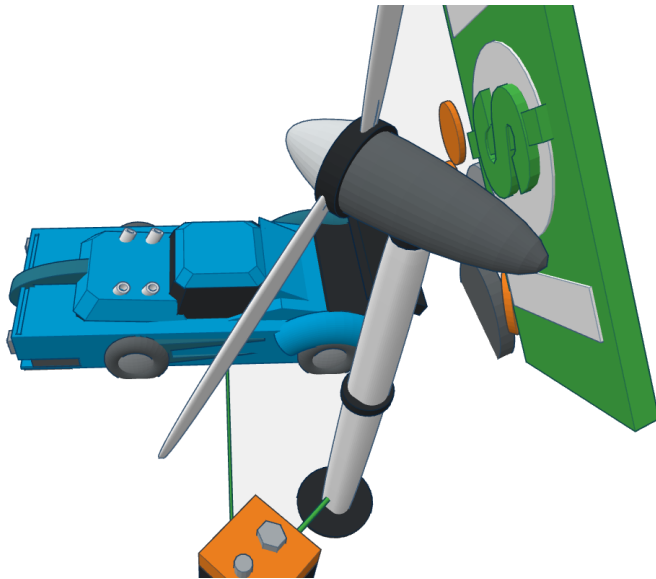
Thomas Edison

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCTION

1. Motivational introduction



1.1. ENERGY CHALLENGE

Since the start of the industrial revolution, the rapid growth in population [1] was accompanied with an increase in the use of fossil fuels such as oil, coal and natural gas. According to International Energy Agency (IEA), the worldwide energy consumption will continue to increase by approx. 50 quadrillion btu (British thermal unit) every year. Thus starting from 207 quadrillion btu in the year 1970, it is predicted to skyrocket to a value of 702 quadrillion btu in 2030.

The pollution is probably the primary disadvantage of using fossil fuels because their burning can cause greenhouse effect, which is harmful to the environment and the continuously burning fossil fuels largely contribute to global warming that earth experiences today.

In this context, European and global energy policies point towards a secure, competitive and decarbonized energy system in the coming years (e.g. European Union's (EU) "20-20-20" targets and European Commission's (EC) Energy Roadmap 2050) because as it has been said before, there is a growing energy challenge associated with our society's dependence on fossil fuels [2].

The core of the 2020 climate and energy package is a set of binding legislative targets to ensure the European Union meets its ambitious climate and energy targets by 2020. It requires the member states to cut their greenhouse gas emissions by 20%, to produce 20% of their gross energy consumption from renewable energy sources and to reduce their gross primary energy consumption by 20% compared to a reference scenario. However, exceeding a share of 20% renewable energy production requires an efficient solution for energy storage [3].

A battery is a device which converts chemical energy through redox reactions to electrical energy. Chemical energy is stored in the negative electrode's active materials. When discharging, electrons travel from negative to the positive electrode through an external circuit to power the load and complete the discharge reaction at the same time as the ions that flow directly from negative side to positive side through the electrolyte.

The batteries can be divided into two principal types; primary or secondary batteries. Primary batteries are built in charged state and can only be used once. On contrast, the secondary batteries or rechargeable batteries can be used multiple times. At the same time, the secondary batteries can be sub-classified into electrically rechargeable and mechanically rechargeable batteries. In order to obtain low overall cost energy storage systems, the electrically rechargeable batteries are preferred.

Over the past two decades, rechargeable batteries have played a pivotal role in driving the evolution of new products and technologies for portable, automotive, and grid stationary applications. The current electrochemical energy storage technologies have many shortcomings in a variety of use cases (**Fig. 1**), and hence significant scientific and technological progress is still required in various competing and emerging batteries to bring them from the laboratory level to the market place.

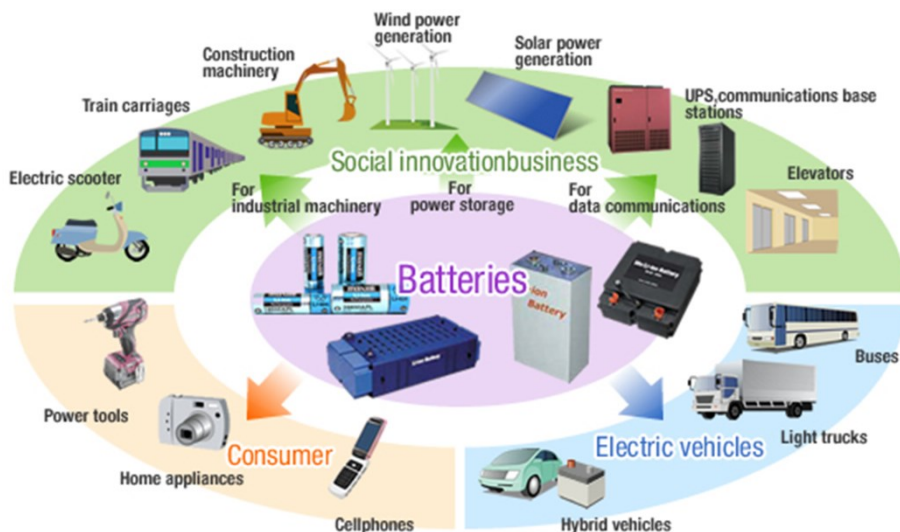


Fig. 1 Applications of batteries

State-of-the-art rechargeable Li ion cells can provide 240 Wh kg^{-1} (640 Wh L^{-1}) for more than a thousand cycles. Yet, an increasing gap exists between the energy demands and what current rechargeable battery technologies can supply. Some EU figures already target 500 Wh kg^{-1} on 2020 and 600 Wh kg^{-1} on 2050. In particular, automotive applications suffer from driving ranges which are generally considered too short. Moreover, the high cost of batteries must be lowered and safety features must be improved for electric drive trains to become a successful alternative to internal combustion engines [2].

The European strategy aims at succeeding in the development of novel battery types which have not yet been established on the market, such as metal-air batteries, well known as post-lithium ion technologies which have the potential to put the European battery industry and research community to the forefront of emerging technologies with great economic potential.

1.2. WHY SECONDARY ZINC-AIR BATTERIES?

Metal-air batteries have high specific energy which is a requirement in high demand for various applications. This is thanks to the fact that the cathode in metal-air batteries utilizes oxygen from ambient air as reactant in the electrochemical reaction rather than storing heavy active materials as in other battery systems [4-14]. In this context, their energy density is extremely high compared to that of other rechargeable batteries commercially available (see **Fig. 2**) [1].

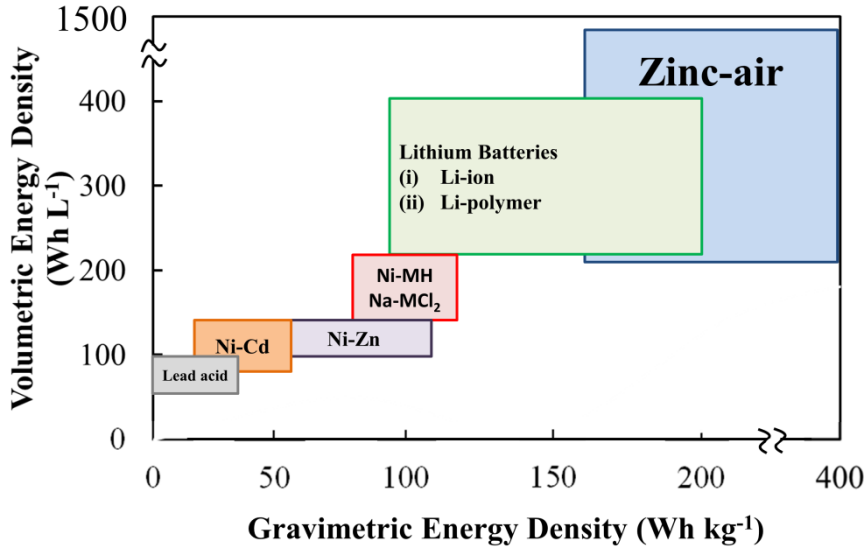


Fig. 2 Alternative energy storage devices vs. standard batteries

Several metals have been considered for use in metal-air batteries as Mg, Zn, Al, Fe, Ca and Li [15]. Secondary zinc-air batteries are the focus of the present thesis work because, in spite of lithium-air or aluminum-air having higher energy density than zinc-air battery (Fig. 3) [16], zinc is the most active metal that can be easily electrodeposited from an aqueous electrolyte and it is relatively stable in alkaline media. This characteristic allows the use of aqueous electrolyte systems which normally is preferred regarding the environment and cost but also, due to the higher ionic conductivity which leads a higher charge and discharge rates [15, 17-23].

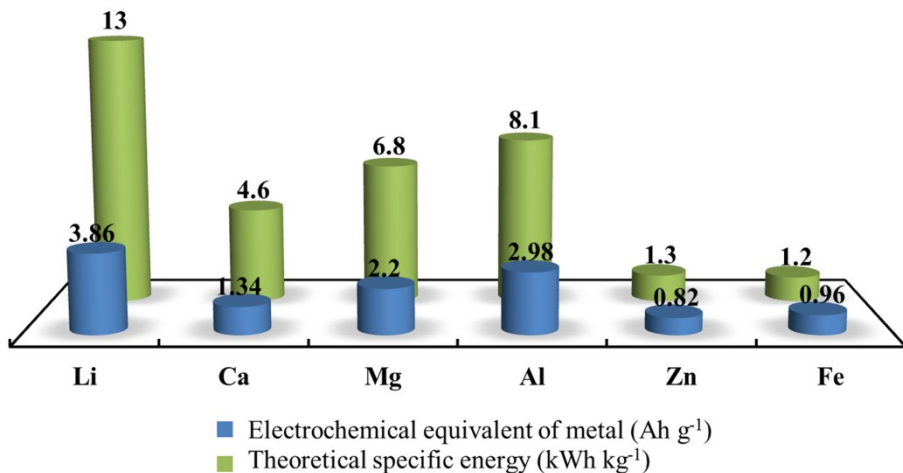


Fig. 3 Energy density of metal-air cells [16]

In addition to the competitive cost, the zinc metal is abundant in nature –estimated at 300 times greater than those of lithium [24]-, it can be handled safely in oxygen and humid atmosphere and it is environmentally benign [8, 15, 25-28]. Hence, secondary zinc-air batteries are economically more feasible than other metal-air systems and they also offer a large energy storage capacity compared to existing rechargeable devices (see **Table 1**) such as lithium-ion batteries [5, 29, 30]. The secondary zinc-air batteries are expected to be promising power source and energy storage device in the near future [9, 25, 31].

Table 1 Comparative of different energy storage systems [16]

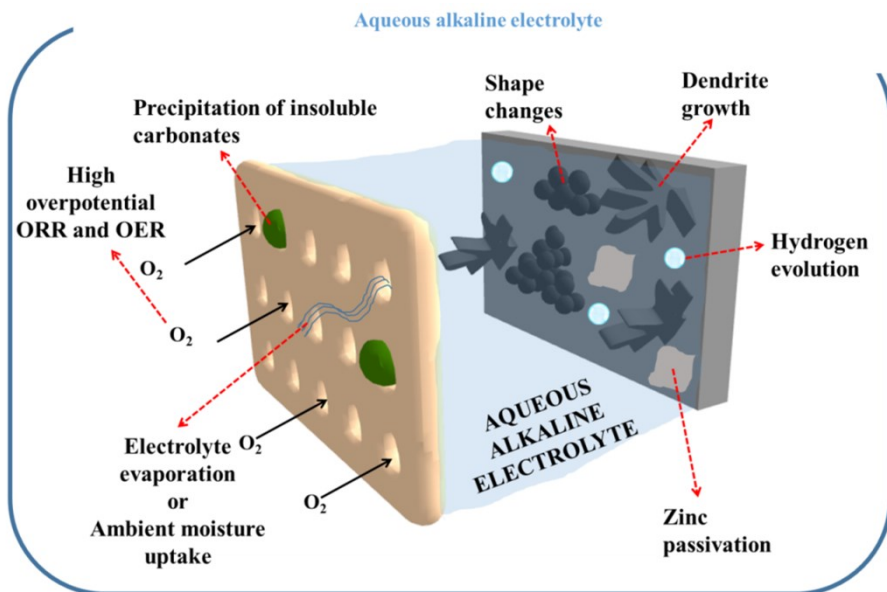
Battery chemistry	Specific Energy (Wh kg ⁻¹)	Cost (\$ kWh ⁻¹)
Nickel Metal Hydride	90	550
Nickel Cadmium	70	550
Lithium ion	130	750
Lead acid	44	150
Zebra	100	345
Zinc-air	180	150

On the other hand, the zinc-air battery is the only one that has found widespread commercial applications as primary battery. For example, small format primary zinc-air batteries (coin cell) have been used in hearing aids, large size zinc-air batteries have been used in railroad signaling and remote communications and also, they are used as a power source to charge lithium ion batteries for military applications.

However, the secondary zinc-air battery presents some performance problems [32-35] that have slowed the progress toward the development of a commercial zinc-based rechargeable battery [15]. In the following sections the secondary zinc-air battery is described divided by each component – electrolyte system, zinc anode and bifunctional air cathode– in order to understand the associated problems of the technology.

I. INTRODUCTION

2. Aqueous alkaline electrolyte system



2.1. INTRODUCTION

Traditionally, a battery having an aqueous alkaline electrolyte with a zinc anode has been desirable due to its inherent electrochemical reversibility and fast electrochemical kinetics (low over-potential) of the zinc, high ionic conductivity of the electrolyte, good performance at low temperature, high solubility of zinc salts; and the availability of rugged, compact, nontoxic, and long-lived positive electrodes (e.g., NiOOH and MnO₂) [17, 36].

The electrolytes most used in zinc-air batteries have been alkaline aqueous solutions containing potassium hydroxide (KOH) [17, 37-43], sodium hydroxide (NaOH) [21, 44, 45], and lithium hydroxide (LiOH) [21]. Among these, KOH has been used extensively due to its fast electrochemical kinetics, high solubility of its zinc salts [17, 37, 39, 42, 43, 46-48], and the superior ionic conductivity given by K⁺ (73.50 Ω⁻¹ cm² equiv⁻¹) compared to Na⁺ (50.11 Ω⁻¹ cm² equiv⁻¹) or Li⁺ (38.7 Ω⁻¹ cm² equiv⁻¹) [6, 17, 49-53].

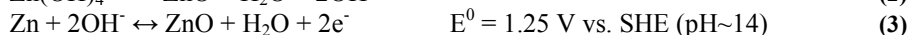
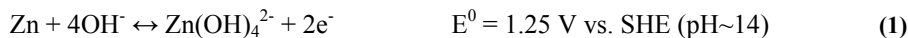
In spite of the desirability of the use of aqueous alkaline electrolyte system it plays the major issues related with secondary zinc-air technology.

2.2. PROBLEMS ASSOCIATED TO THE ZINC ANODE

2.2.1. Dissolution of zinc

The high solubility of zinc in strong alkaline media plays one of the most important roles in secondary zinc-air batteries. It causes the formation of saturated or supersaturated zincate solution which is strongly associated with zinc shape change process and dendrites growth [54-57]. In these situations, system performance is reduced and, at worst, internal short circuit could take place. It is necessary to control zincate diffusion within the battery in order to maintain homogeneity in the electrode which is the main challenge to achieve rechargeable zinc batteries [18, 58].

The dissolution process at zinc electrode in alkaline electrolytes takes place in two steps. The first one is the oxidation of zinc to zincate, Zn(OH)₄²⁻ (**Eq. (1)**). When the solution near the surface becomes saturated with the dissolved zinc species, precipitation of zinc oxide may occur according to **Eq. (2)**. Thus the overall reaction from zinc metal is expressed as **Eq. (3)**.



The pH of the electrolyte has a considerable influence on the behavior of the system. In strong alkaline solutions (pH ≥ 13), Zn(OH)₄²⁻ is the principal species. On the other hand, in systems with alkaline electrolytes with lower value of pH (between 9.3 and 12.3), intermediate species such as Zn(OH)_y^{2-y} are formed, where “y” varies from 0 to 4. Among this species, Zn(OH)₃⁻ (**Eq. (4)**) and Zn(OH)₄²⁻ (**Eq. (5)**) have been reported as the most

predominant [17, 19, 49, 54, 58-63]. M. Cai et al. [56] assigned two anodic peaks to the oxidation of zinc to $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ and to $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ by cyclic voltammogram which has also been observed at the authors' facilities (Fig. 4).

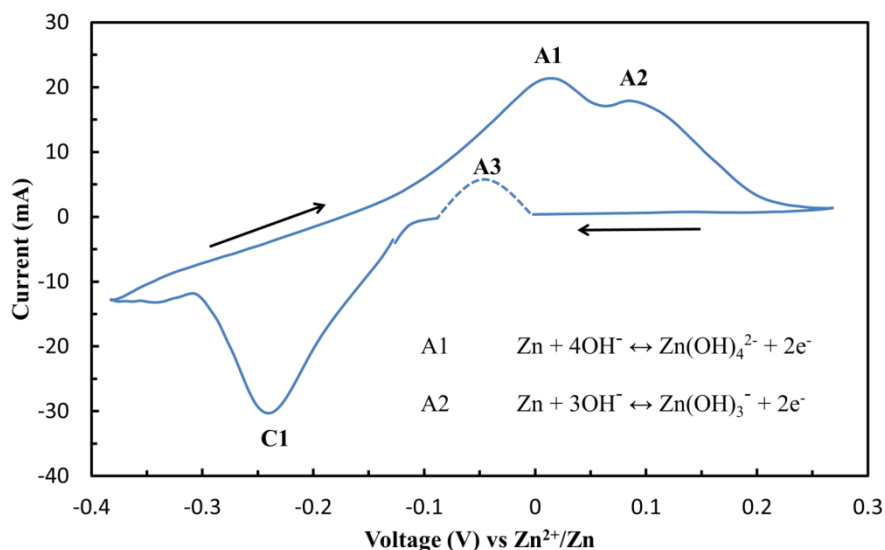


Fig. 4 Example of a cyclic voltammograms of a zinc electrode in 6 M KOH (authors data). Where ZnO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Zn are the working, counter and reference electrodes, respectively. Scan rate 7 mV s^{-1}

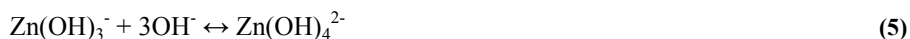
Peak A1 (Fig. 4) corresponds to the oxidation of zinc to $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (freely soluble [56, 63], Eq. (1)) whereas peak A2 corresponds to $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ (Eq. (4)) formed due to the depletion of OH^- near the electrode and it presents significant local solubility [56, 64].



At potentials more positive than peak A1 supersaturated zincate complexes start to precipitate on the electrode surface (Eq. (2)) and cause a large current drop, which indicates that the passivation process is taking place. The generated passive layer could be dissolved during cathodic scan, hence peak A3 corresponds to the further oxidation of zinc. Finally, peak C1 is attributed to the reduction of Zn^{2+} species to metallic Zn [56, 65].

The formation and behavior of the zinc species in aqueous alkaline electrolyte depends on different parameters reported in bibliography such as: scan rate, zinc electrode position, pH, etc.

Shivkumar et al. [66] reported that if scan rate is increased, the anodic peaks A1 and A2 move in the anodic direction, while C1 in the cathodic direction; the peak separation (ΔE_p) becomes larger due to the uncompensated solution resistance. As the number of cycles increases, the peak A2 disappears due to the combination of $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ with one more OH^- to form $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (Eq. (5)) [66, 67].



Cai et al.[56] reported that in a horizontally oriented zinc disk electrode, peak A2 grows faster than peak A1 as the scan rate increases due to a rapid formation of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ which causes depletion of OH^- on the electrode surface, thus increasing the concentration of $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ species. On the contrary, in a vertically oriented zinc plate electrode, the behavior is the opposite due to gravity. This reduces the possibility of the supersaturation of zincate ions and the depletion of OH^- on the electrode surface where $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ is more probable to form. **Fig. 5** shows the zincate formation mechanism depending on the orientation of the zinc electrode.

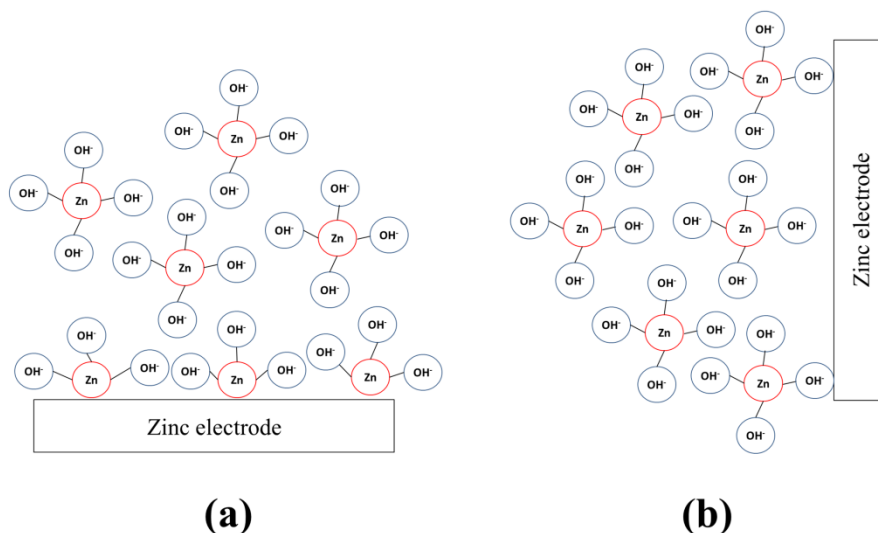


Fig. 5 Zincate ions formation in (a) horizontally and (b) vertically oriented zinc electrode

2.2.2. Mechanisms for zinc dissolution and deposition

Zinc deposition is known to occur mainly from zincate ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ but the dissolution in alkaline electrolyte is a complex mechanism on which several assumptions have been done in literature. **Fig. 6** summarizes the proposed mechanisms which are described in following paragraphs.

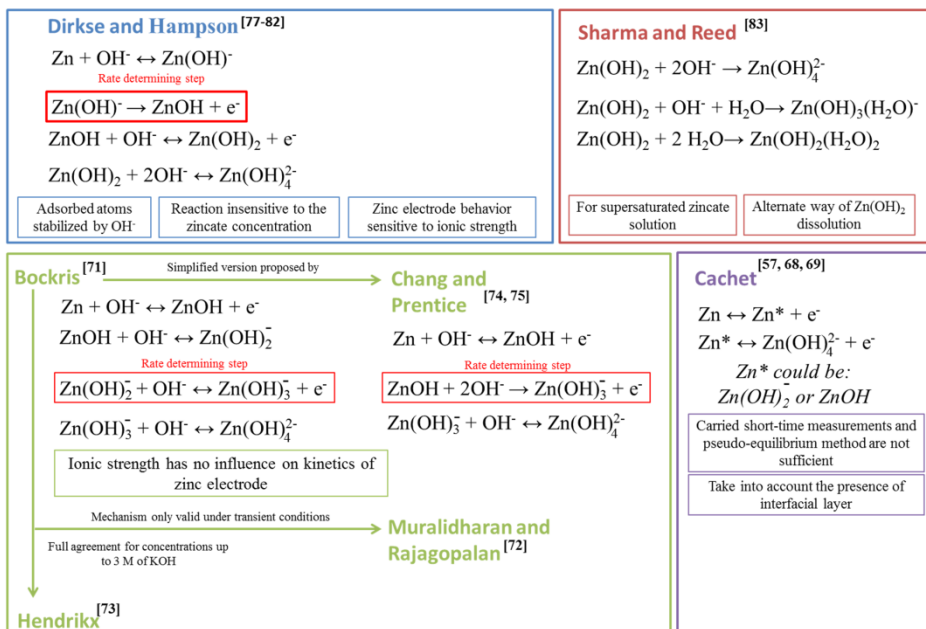
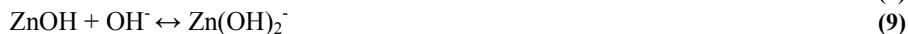


Fig. 6 Proposed mechanisms for zinc dissolution

Cachet et al. [57, 68, 69] proposed the absorption of four or more species over the electrode surface while the zinc dissolution does not take place by a series reaction [70]. The mechanism proposed is shown in **Eq. (6)** and **Eq. (7)** where Zn* is a monovalent intermediate, probably hydroxylated such as Zn(OH)₂⁻ and ZnOH.



On the contrary, Bockris et al. [71] described the mechanism of zinc dissolution in alkaline media based on a multistep **Eq. (8) – (11)**. Muralidharan and Rajagopalan [72] reported a similar mechanism where **Eq. (8) – (11)** are only valid under transient conditions. The mechanism proposed by Bockris et al., is in full agreement with Hendrikx et al. [73] for KOH concentrations up to 3 M.



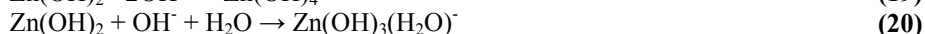
Chang and Prentice reported [74, 75] a simplified version (**Eq. (12) –(14)**) of the Bockris model since **Eq. (13)** includes **Eq. (9)** and **Eq. (10)** [69].



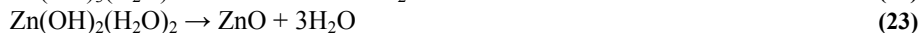
In conflict with the mechanism of Bockris, Dirkse and Hampson have suggested a zinc dissolution mechanism not related with the zincate **Eq. (15) – (18)** where the OH⁻ groups stabilize the adsorbed atoms. This mechanism would justify why the zinc electrodes with different crystallographic orientations and therefore with distinct densities of kink sites present disparate dissolution rates [66, 73, 76-82].



Sharma and Reed [83] suggested that both OH⁻ and H₂O serve as ligands for the zinc atom in Zn(OH)₂. Therefore, three solute species are possible (Zn(OH)₂(H₂O)₂, Zn(OH)₃(H₂O)⁻, and Zn(OH)₄²⁻) (**Eq. (19) – (21)**) if one assumes a coordination number of 4 for the zinc atom. The three possible species can be formed and they may precipitate as ZnO. In a similar manner, other researchers have also suggested the presence of Zn(OH)(H₂O)₃⁺ [74, 84].



In solutions more concentrated than 33 wt. % KOH, Sharma and Reed reported that there is insufficient water to hydrate the K⁺ and OH⁻ ions, thus, the dissolution of Zn(OH)₂ is limited to **Eq. (19)**. Instead, for less concentrated solutions three reactions (**Eq. (19) – (21)**) may occur, but among these species only Zn(OH)₄²⁻ appears to be the electroactive one [85]. Both Zn(OH)₃(H₂O)⁻ and Zn(OH)₂(H₂O)₂ slowly precipitate and the following reactions take place:



For concentrated KOH electrolytes, the zincate ion concentration affects slightly the exchange current density in agreement with Bockris or Dirkse. However the exchange current density decreases on raising the KOH concentration from 7 to 12 M. This behavior could be related to the formation of different anodic dissolved products or lack of water molecules during the hydration process [70, 78].

These differences between the proposed mechanisms are associated with the presence of different dissolved products and their nature, as well as the number and type of intermediates, their state of solvation and absorption and even their mobility [70].

Because of the importance of the pH which greatly affects the diversity of possible species, the authors have drawn a simple Pourbaix diagram (**Fig. 7**) while all reported zinc dissolution species are shown in **Table 2** [65, 86-89].

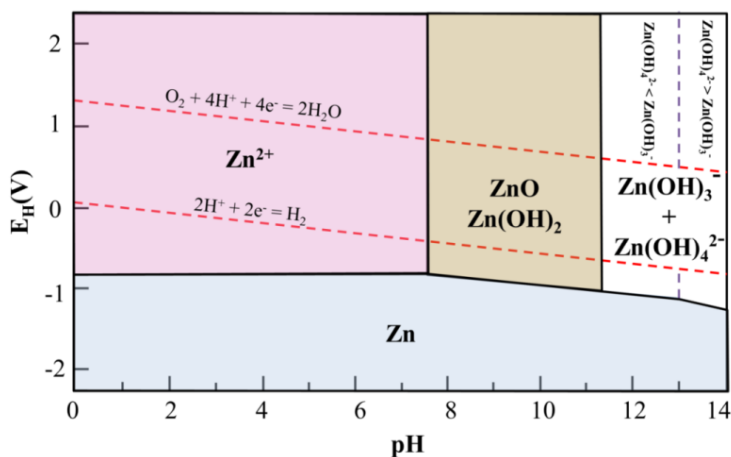


Fig. 7 Pourbaix diagram of zinc in alkaline electrolyte at 25 °C

Regarding the zinc species considered in bibliography, the most stable of the six hydroxides is the ϵ - Zn(OH)_2 (s). On the other hand, the species with oxidation number higher than two are unstable in aqueous solutions (e.g. ZnO_2 , Zn_2O_3 or Zn_3O_5) [88].

Table 2 Considered species in the aqueous system of zinc and previously published in Pourbaix diagrams for zinc

Species	[90]	[91]	[92]	[92]	[92]	[93, 94]	[95, 96]	[97]	[98]	[99]
Zn (cr)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
α - Zn(OH)_2 (cr)	✓	x	x	x	x	x	x	x	x	x
β - Zn(OH)_2 (cr)	✓	x	x	x	x	x	x	x	x	x
γ - Zn(OH)_2 (cr)	✓	x	x	x	x	x	x	x	x	x
δ - Zn(OH)_2 (cr)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ϵ - Zn(OH)_2 (cr)	Passive	Passive	x	x	x	x	✓	x	x	x
Zn(OH)_2 (am)	✓	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ZnO (cr)	✓	✓	✓	✓	✓	Passive	Passive	Passive	x	x
ZnO_2 (cr)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Zn^{2+} (dis)	✓	✓	✓	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓
ZnO^+ (dis)	✓	x	x	x	x	✓	✓	x	x	x
Zn(OH)^+	x	x	x	✓	x	x	x	x	x	x
Zn(OH)_2 (dis)	x	x	✓	x	x	x	x	x	x	x
Zn(OH)_3^- (dis)	X ^a	x	✓	x	x	X ^a	X ^a	x	✓	✓
Zn(OH)_4^{2-} (dis)	X ^b	x	✓	✓	✓	X ^b	X ^b	x	✓	✓
Zn(OH)_3^{3+} (dis)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
$\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}$ (dis)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Species	[90]	[91]	[92]	[92]	[92]	[93, 94]	[95, 96]	[97]	[98]	[99]
Zn ₂ O ₃ .H ₂ O (cr)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Zn ₃ O ₅ (cr)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Remarks		(a)	(b)	(c)	(d)	(b)(e)(f)	(g)(h)	(i)	(e)(j)	

(cr) crystalline, (am) amorphous, (dis) dissolved.

X^a (HZnO_2^-) and X^b (ZnO_2^{2-}). (a) Included NH_3 (b) included sulphur (c) included 1 mol ZnO, 1 kg of H_2O and H_2SO_4 and KOH to adjust pH (d) included 1 mol ZnO, 1 kg of H_2O and varying amounts of KOH (from 0 to 14 mol) (e) the diagram was constructed for unit activity of dissolved species (f) 25, 100, 150 and 250 °C (g) included sulphur and carbon (h) 10^{-4} M (i) 25 and 300 °C (j) only diagram and no tabulation of species included in the calculations

2.2.3. Zinc passivation

In the past decades, numerous investigations have been carried out to evaluate the properties of passive film and the anodic passivation mechanism in alkaline solution [100-104]. The passivation of the zinc electrode takes place when the dissolution of zinc induces an excessive concentration of the hydroxide or salt in the electrolyte close to electrode, surpassing solubility limit that promotes the precipitation and formation of a compact film [70, 105, 106]. For zinc alkaline solutions, passive currents are observed in the pH range 10-13 [45, 104, 107-111].

The passive film formed at the surface of zinc anode was postulated to consist of two layers. The outer layer is white and porous and it is formed by precipitation of saturated zincate ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) in the vicinity of the electrode surface [104, 109-111]. The inner layer can be from light gray to black in color and it is a dense ZnO film adhered on the electrode surface favored by a lowered pH at the metal-electrolyte interface and it acts as diffusion barrier to OH^- ion [56, 104, 107, 109-115].

In this way, in alkaline solutions, the discharge capacity and power capability of the zinc anode decrease dramatically with decreasing OH^- concentration due to the zinc surface passivation. The composition of the passive film is $\text{Zn}(\text{OH})_2$ according to some investigators [104, 116, 117], while ZnO was proposed by others [113, 118-120]. M. Cai et al [56] concluded that the prepassive film is made of intermediate species before well-defined zinc oxide is formed (**Fig. 8**).

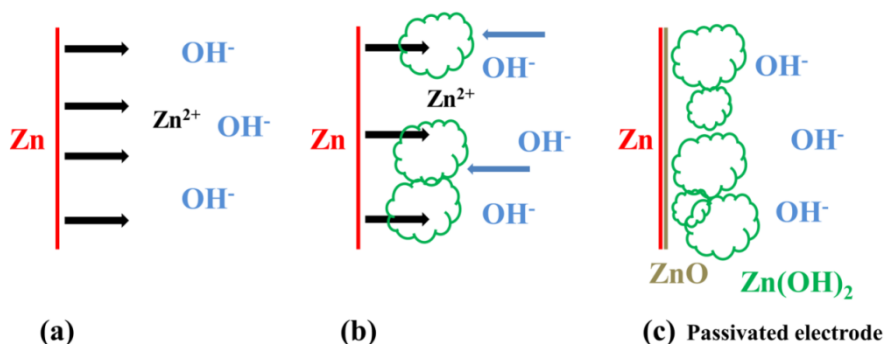


Fig. 8 Schematic diagram of dissolution and oxide film formation in anodic oxidation of Zn. (a) Initial state, (b) prepassive film formation and (c) Zinc oxide formation

The use of very concentrated alkaline solutions reduces zinc passivation due to the dissolution of the passive film. However, too high solubility causes shape changes (*Chapter I. Section 2.2.4.*). Another way to suppress passivation can be the use of an electrolyte with additives to modify the surface of the electrode and depress the blocking effects of the passive film on the diffusion of discharged zinc ions [34, 112]. Additives such as silicate (SiO_3^{2-}) have been studied in alkaline electrolytes. The mechanism for enhanced zinc solubility appears to be silicate adsorption on ZnO particles which blocks further zinc precipitation [17, 121]. Yang et al. [112] showed that the surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) in alkaline electrolyte can effectively depress the surface passivation and greatly improve the discharge capacity of zinc anode, particularly in dilute alkaline solution [34, 122].

On the other hand, slow scan rate can reduce zinc passivation because more time is allowed for the cathodic scan, leading to the dissolution of a larger amount of the passive film [56].

2.2.4. Shape changes and dendrite growth

Secondary zinc-air batteries have poor cycle life in alkaline media due to the high solubility of zinc [123] which manifests in two main forms of failure mechanism: shape changes and unwanted zinc electrode morphologies such as dendrites [34, 36, 60, 124].

Shape change is defined as the migration of zinc, being the most common from the top and sides of the electrode to the bottom due to gravitational forces. This redistribution of active material results in an irreversible loss of capacity due to the lower portion of the electrode being denser than the upper part. Furthermore, potential differences over the electrode surface also result in local shape changes [18, 55]. This redistribution triggers the formation of dendrites (structures of zinc; **Fig. 9 (b)**) which can easily penetrate into the separators and result in an internal short circuit [18, 34, 36, 60, 125-129].

The fundamental reason of zinc electrode shape change has not been well established and there are numerous suppositions to offer an explanation [19, 55, 130, 131], amongst them:

1. Electrolyte flow caused by electro-osmotic pressure in cells with ion exchange membrane.
2. Natural convection caused by gravity effect.
3. Zinc local dissolution and deposition caused by local potential difference at different sites.
4. Electrolyte concentration differences due to non-uniform current distribution.
5. Preferential nucleation of zinc and cathodic H_2 evolution at the electrode edges can result in non-uniform zinc deposition during charge.

Regarding zinc morphology, there are five main types of deposits; mossy, layered, boulder, dendrite and heavy spongy [19, 30, 132-135] which occur in the order of increasing current (**Fig. 9**) [19, 30].

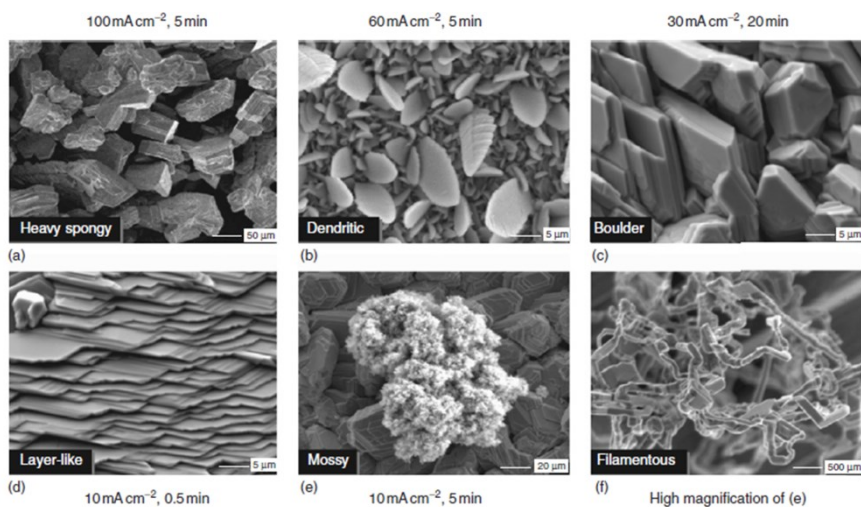


Fig. 9 Different types of zinc deposit morphology obtained from KOH electrolyte; (a) heavy spongy, (b) dendrite, (c) boulder, (d) layer, (e) mossy and (f) filament types

Dendrite deposition is an important issue in secondary alkaline zinc-air batteries. This morphology consists of tree-like or leaf-like single crystallites generally oriented perpendicular to the substrate surface. Their shape could be different, for example J. W. Diggle et al. [136] studied three different types of dendrites, classified by their growth rate; slow growth rate (SGR) at $3 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, moderate growth rate (MGR) at $24 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ and fast growth rate (FGR) at $67 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Fig. 10**).

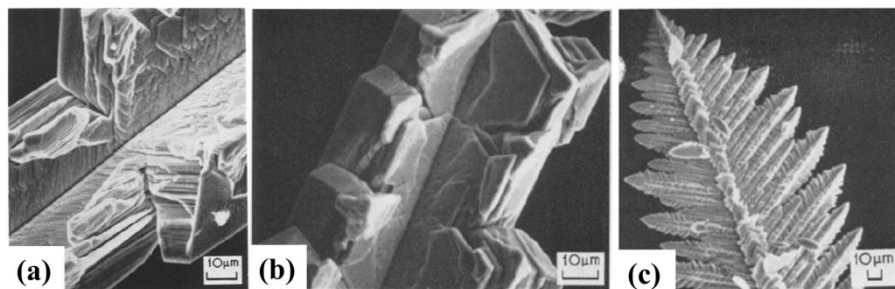


Fig. 10 (a) Slow growth rate (SGR), (b) moderate growth rate (MGR) and (c) fast growth rate (FGR). Typical morphology revealed by SEM of zinc dendrites growth in alkaline zincate solutions

Anode shape change and redistribution of zinc can be reduced by addition of special compounds that decrease or inhibit the dissolution of zinc in alkaline electrolytes. Such compounds can be classified into two categories: chemicals that form insoluble complexes with zinc and those that lower the electrolyte pH [36, 76, 137].

For example, those containing fluoride (KF), borate (K_3BO_3), phosphate (K_3PO_4), arsenate (K_3AsO_4), and carbonate (K_2CO_3) can be used because they have been shown to exhibit reduced zinc species solubility [55]. It has been reported that the solubility of ZnO in alkaline-fluoride electrolyte (15% KOH-15% KF) is only one-fourth of its solubility in 30% KOH electrolyte [17]. But KF has a main issue, its toxic and corrosive nature. On the other hand, the incorporation of additives reduces the ionic conductivity of the electrolyte but it could remain high enough for the system [55].

Another type of electrolytes could be a mix of organic-inorganic electrolytes such as CH_3OH -KOH which were used by Dzieciuch et al. [138] to suppress the solubility of zinc species in Zn- MnO_2 cells [17, 55, 130, 139-141].

Surfactants are believed to be effective additives for alkaline zinc batteries. Even small amounts of surfactants affect the growth of zinc moss and dendrites through the control of the electrode passivation. Structurally, a surfactant consists of two parts: polar and non-polar groups. The non-polar groups scape from the surface in order to form a protective layer inhibiting the corrosion of zinc, while the polar groups are absorbed on the zinc surface [122, 142]. For example, perfluorosurfactant is an efficient inhibitor of dendrites and it has excellent chemical stability. Its use is possible in severe conditions such as strong acids, bases or oxidants [143, 144]. Ein-Eli et al. [145] described that the addition of polyethylene glycol (PEG) is superior in reducing the rate of corrosion of zinc. **Fig. 11** shows the coverage of zinc surface adding a surfactant, in this case PEG 600 which is absorbed on the remaining active sites [142, 146].

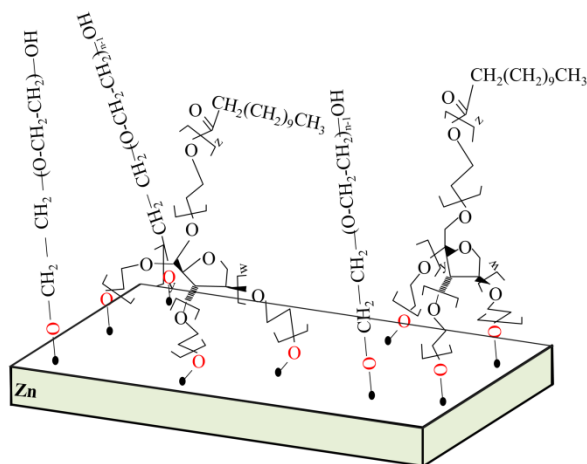


Fig. 11 Schematic adsorption of the surfactant inhibitor on zinc

The combinations of additives may improve their effect on the system. For example, Adler compared after hundreds of cycles the pattern of zinc shape change in alkaline-fluoride and alkaline carbonate electrolytes. He reported that carbonate anions produced a pattern in which zinc tended to concentrate more toward the edges and the center of the electrode giving a characteristic “bull’s eye” pattern. On the other hand, fluoride anions produced a complementary pattern in which the zinc retreated from the edges and the center of the electrode, forming a “donut” pattern. In conclusion the combination of two electrolytes results in a more uniform distribution of zinc [126].

2.2.5. Hydrogen evolution

Closely related with dendrite growth, suppression of hydrogen evolution reaction (HER) is necessary for secondary zinc-air batteries.

The hydrogen evolution reaction (HER) on the surface of the zinc anode deteriorates the utilization efficiency of the zinc, resulting both in increased internal pressure in the cell and water electrolysis. This side reaction decreases the cycle life of a zinc-air battery generating hydrogen gas, **Eq. (24)** [17, 72, 147-150];



To retard HER some additives can be added to alkaline electrolytes [17] as compounds containing lead, antimony, bismuth, cadmium, and gallium [61, 151], the use of which is limited due to their toxicity. In this context, organic compounds as surfactants are proposed.

Lee et al. [152] studied ZnO anodes in presence of phosphoric acid, tartaric acid, succinic acid, and citric acid as additives to alkaline solutions. These acids induce an increase in hydrogen overpotential of the ZnO electrode because during cathodic polarization the surface of zinc electrode is partially covered by adsorbed molecules which block some of the active sites of the electrode surface. Lee reported that while the highest

number of polar groups is believed to be acting as a helpful resistor of dendrite formation, for reduced HER the molecules with least number of polar groups are highly effective. Fluorosurfactants also have been reported as additives to raise hydrogen overpotential [143].

According to **Eq. (25)**, some researchers have added ZnO with the aim to reduce the activity of water and consequently the HER [70].



3.2.6. Conclusions

In secondary alkaline zinc-air batteries it is essential to choose a suitable electrolyte (concentration and additives). The system will have high ionic conductivity for elevated concentrations of OH^- , but the dissolution of zinc provokes shape change and dendrite growth. On the contrary, lower pH value leads to unwanted zinc species to be formed (**Fig. 12**). In order to achieve a better performance of the battery, the incorporation of additives should target the problems associated to the electrolyte.

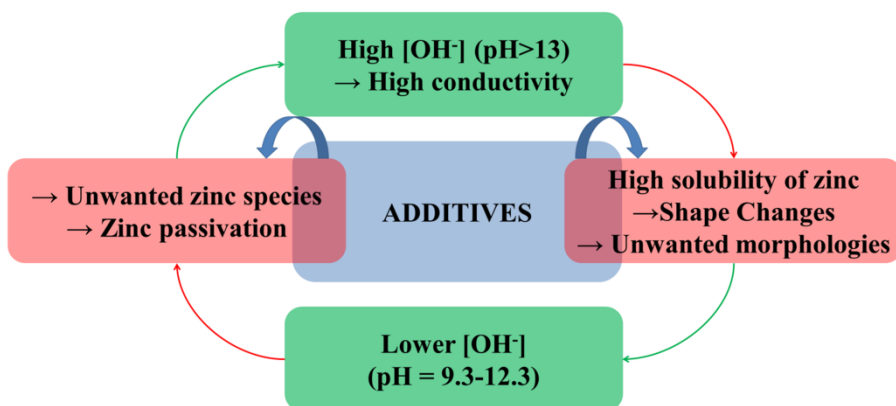


Fig. 12 Schema of alkaline electrolyte pH: issues (red) and solutions (green)

In general, the reversibility of zinc anode is closely related with the composition of the aqueous alkaline electrolyte. Although high concentration of OH^- provokes the dissolution of zinc in the aqueous alkaline electrolyte, it is preferable in order to overcome the more dramatic limitations associated with lower concentration of OH^- .

Therefore, the reduction of zinc dissolution is vital for the development of secondary zinc-air technology. This limitation can be minimized by the incorporation of additives, as it is described further in *Chapter I. Section 2.4* (see **Table 3**).

2.3. PROBLEMS ASSOCIATED TO THE BIFUNCTIONAL AIR ELECTRODE

2.3.1. Precipitation of insoluble carbonates

From the moment the alkaline zinc-air battery is exposed to the air, the electrolyte is very sensitive to carbon dioxide (CO₂) which reacts with hydroxyl groups (OH⁻) producing carbonate/bicarbonate anions (HCO₃⁻/CO₃²⁻) (**Eq. (26) – (27)**).



The mobility of HCO₃⁻/CO₃²⁻ is lower than that of OH⁻ and hence, the carbonation process causes a decline in the ionic conductivity of the aqueous alkaline electrolyte. However the aqueous alkaline electrolyte is still more conductive than other electrolytes, such as acids. The major problem of carbonates is their low solubility, because they tend to precipitate in the micropores of the air electrode impeding oxygen access. Eventually, it causes cathode damage with subsequent deterioration of performance. In this context, KOH is preferred over NaOH because its reaction products with atmospheric CO₂ (K₂CO₃ or KHCO₃) are more soluble than the sodium counterparts (Na₂CO₃ or NaHCO₃), and therefore minimizing the blocking of the porous air electrode structure due to the precipitation of these insoluble carbonates [6, 16, 34, 50, 153-160].

According to **Eq. (26) – (27)** OH⁻ concentration decreases and consequently, electrolyte conductivity decreases while the electrolyte viscosity increases due to the formation of carbonates. The high viscosity complicates oxygen transport in the electrolyte, resulting in a worse oxygen reduction reaction (ORR) of the bifunctional air electrode [6, 16, 34, 50, 153-159].

The carbonation must be extreme to be harmful in most applications because drastic effects only take place when 80-100% of KOH is converted [16].

To reduce CO₂ effect, the alkaline battery requires a CO₂ filter in order to achieve a suitable cycle life performance of the bifunctional air electrode. The filtering effect of absorbents is based on chemical and/or physical absorption [161]. In physical absorption, CO₂ molecules are dissolved in a liquid solvent and no chemical reactions take place. The principal advantage of physisorption is that the capacity to absorb CO₂ is higher than chemisorption. However, chemical bonds are stronger than physical interactions, offering a fast and effective removal of most CO₂ in one stage of adsorption-absorption. [162, 163].

Drillet et al. [164] used solid adsorbents as LiOH and LiOH-Ca(OH)₂ to remove CO₂ from a feed gas in alkaline zinc-air batteries, the filtering effect of which is based on physisorption and chemisorption processes (**Eq. (28)**) [165]. They reported that for 2,500 liters of ambient air (409 ppm CO₂) carbon dioxide is lowered to 20 ppm or less using 9.2 g of LiOH-Ca(OH)₂.



Chen et al. [161] used piperazine (PZ), 2-(2-aminoethylamino) ethanol (AEEA) and monoethanolamine (MEA) for the chemisorption process. The success of these solvents is the high rate of reaction of the primary or secondary amine with carbon dioxide. They reduced CO₂ concentration below 20 ppm showing that under the same experimental conditions, PZ was more effective than AEEA and MEA [166-169].

2.3.2. Management of water concentration in the electrolyte

Electrolyte evaporation or ambient moisture uptake is one of the problems in aqueous metal-air batteries. It occurs when a partial pressure difference exists between the vapor pressure of the electrolyte and the surrounding environment. A typical electrolyte consisting of 30 wt. % concentration of KOH, it will lose water when humidity at room temperature is below 60 wt. % and will gain water at humidity above 60% [16].

In humid environments excess of water accumulates causing the air electrode to become flooded. Since oxygen cannot readily diffuse through water, less oxygen can enter and become reduced within the air cathode. This restriction causes losses on its electrochemical activity. In addition, as the electrolyte is diluted, the ionic conductivity is reduced [16].

On the other hand, excessive water loss increases the concentration of electrolyte which could cause the cell failure due to an inadequate electrolyte concentration to maintain the discharge reaction [16, 34]. The water transfer can be optimized with the design of zinc-air battery. For that purpose, it is necessary to regulate the volume and composition of electrolyte, the amount of zinc, and the degree of gas diffusion [16]. To solve the electrolyte outflow, ReVolt developed a water management approach based on air electrode architecture with hydrophobic and hydrophilic pores. The hydrophilic pores are at least partially filled with aqueous liquid electrolyte, a hygroscopic material and OH⁻ ions, whereby water vapor exchange with the environment is limited. The hygroscopic material is used to control the humidity of the system. This system demonstrated no weight loss associated to the water evaporation over several thousand operating hours [170]. It has been found that gelling of the electrolyte can help minimize water loss, and enhance battery performance and life. Hydroponics gel has the capacity to store 20-100 times its weight [160]. It was first investigated by Othman and coworkers [171, 172] who use a gelling agent to immobilize the KOH. In a follow-up study, Mohamad [173] demonstrated that KOH solution mixed with hydroponics gel can be employed as a new alkaline electrolyte zinc-air battery.

2.4. ADDITIVES FOR AQUEOUS ALKALINE ELECTROLYTES

The incorporation of additives diminishes zinc concentration in the electrolyte and normally its conductivity [61], but they are necessary to prevent major issues of secondary zinc-air batteries. **Table 3** compiles various additives in alkaline electrolytes reported for secondary zinc cells and their general purpose.

The incorporation of additives to the aqueous alkaline electrolyte system is completely necessary for the improvement of secondary zinc-air battery performance. The reduction of the zinc solubility and the improvement of the electrochemical stability of the aqueous alkaline electrolyte system are the two main challenges of this technology related to the electrolyte system, in order to achieve a long cycle life secondary zinc-air battery.

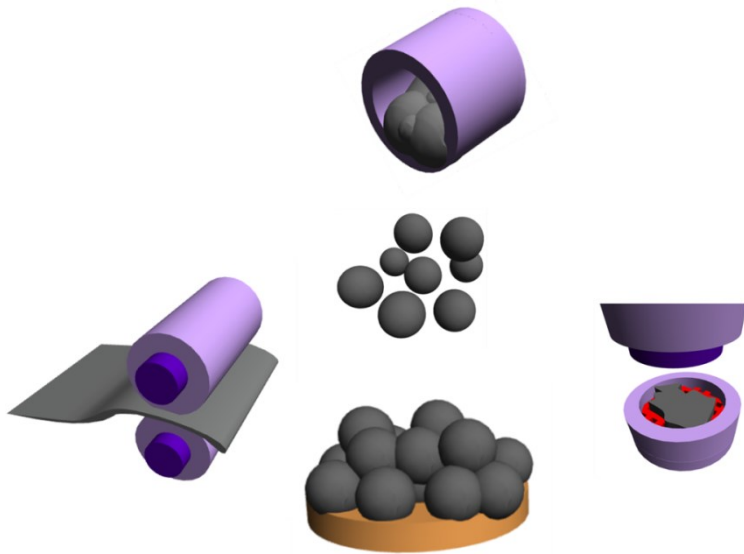
Table 3 Some of the additives used in alkaline zinc secondary cells

Additive	General purpose	Ref.
$(\text{NH}_4)_2\text{Cs}$	Reduction of zinc passivation	[76]
Al_2O_3	Reduction of zinc dissolution	[174]
Aluminate	Increase the degree of supersaturation on ZnO	[19]
Amine based absorbent (PZ, MEA, AEEA...)	Remove CO_2	[161]
Ammonium compound	Influences zinc deposit morphology	[55]
Bismuth soluble salt	Maintain the stability of the anode	[55]
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Remove CO_2 and reduction of zinc dissolution	[61, 161]
Citric acid	Prevention dendrite growth and increase hydrogen overpotential	[152]
Cs_2CO_3	Reduction of zinc dissolution	[55]
$\text{Cs}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reduction of zinc dissolution	[55]
CsCH_3CO_2	Reduction of zinc dissolution	[55]
CsF	Reduction of zinc dissolution	[55]
H_3PO_4	Prevention of dendrite growth and increase hydrogen overpotential	[152, 175]
$\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Anticorrosion additive, maintain the stability of the anode	[55]
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	Anticorrosion additive, maintain the stability of the anode	[55]
$\text{In}_3(\text{NO}_3)_2$	Anticorrosion additive, maintain the stability of the anode	[55]
$\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$	Improve ionic conductivity	[55]
K_2CO_3	Reduction of zinc dissolution	[17, 52, 126, 176]
K_2HBO_3	Reduction of zinc dissolution	[17, 176]
K_2HPO_4	Reduction of zinc dissolution	[17]
$\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	Auxiliary anticorrosion additive	[55]
K_3AsO_4	Reduction of zinc dissolution	[17, 55]
K_3BO_3	Reduction of zinc dissolution	[126, 174, 176]
K_3PO_4	Reduction of zinc dissolution	[55, 176]
KF	Reduction of zinc dissolution	[126, 176, 177]
$\text{KOH-CH}_3\text{OH}$	Reduction of zinc dissolution	[17]

Additive	General purpose	Ref.
LiOH	Remove CO ₂	[55, 161, 165]
LiOH-Ca(OH) ₂	Remove CO ₂	[161]
Na ₂ CO ₃	Reduction of zinc dissolution	[17]
Na ₂ HBO ₃	Reduction of zinc dissolution	[17]
Na ₂ HPO ₄	Reduction of zinc dissolution	[17]
Na ₂ Sn(OH) ₆	Auxiliary anticorrosion additive	[55]
Na ₃ BO ₃	Reduction of zinc dissolution	[17]
Na ₃ PO ₄	Reduction of zinc dissolution	[17]
NaOH-Na ₂ SiO ₃	Very low zincate solubility	[177]
Pb(CH ₃ COO) ₂	Suppress zinc dendrite growth	[17]
PbO	Suppress zinc dendrite growth	[17, 52]
Silicate	Increase the degree of supersaturation on ZnO	[19]
SiO ₃ ²⁻	Enhancement of zinc dissolution	[55, 178]
Soda lime	Remove CO ₂	[161]
Sorbitol	Increase the degree of supersaturation on ZnO	[19]
Stagnate	Increase the degree of supersaturation on ZnO	[19]
Succinic acid	Prevention dendrite growth and increase hydrogen overpotential	[152]
Surfactants	Inhibitor of growth of zinc	[122]
Tartaric acid	Prevention dendrite growth and increase hydrogen overpotential	[152]
Tin acetate	Auxiliary anticorrosion additive	[55]
Titanate	Increase the degree of supersaturation on ZnO	[19]
ZnO	Reduction of hydrogen evolution and zinc dissolution	[76]

I. INTRODUCTION

3. Zinc anode



3.1. INTRODUCTION

Zinc has been the favorable anode material for electrochemical power sources since the invention of the battery more than 200 years ago, as it is illustrated in **Fig. 13**. It has been coupled with numerous electrolyte systems and cathodes in the search for a high-performance, long-life secondary zinc based battery. Today, zinc based battery systems still retain their importance as power sources for a wide range of applications and it dominates about one-third of the world battery market [17, 19, 179].

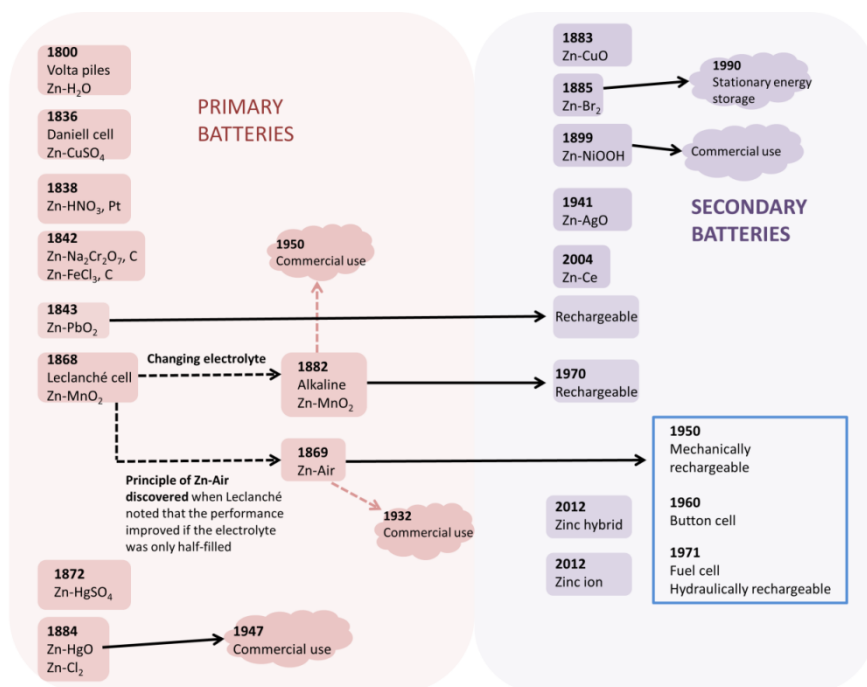


Fig. 13 Zinc based power batteries

The zinc anodes have extensively been used with aqueous alkaline electrolyte systems due to its chemical reversibility and fast electrochemical kinetics. However, the aqueous alkaline nature of the electrolyte system is the responsible of the fail of secondary zinc anode due to high zinc dissolution, passivation and parasite site reactions like hydrogen evolution reaction [180]. **Table 4** summarizes the limitations of zinc anode in alkaline electrolyte.

Table 4 Zinc anode limitations in presence of aqueous alkaline electrolyte system and the negative effect on secondary zinc anode

Zinc anode limitations	Negative effect	Ref.
Zinc passivation	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reduced capacity 2. Electrolyte depletion 3. Porosity reduction 4. Conductivity loss 	[109, 179, 181]
Zinc corrosion (HER)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reduction of charge retention and utilization efficiency 2. Negative effect on zinc, electrolyte and sealing structure 	[179, 182]
Zinc dissolution – shape changes and dendrite growth-	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reduced zinc anode stability 2. Battery failure 3. Capacity reduction 	[179, 183, 184]

The zinc electrode could consist on planar electrode (**Fig. 14a**), unconsolidated powder electrode (**Fig. 14b**) and consolidated porous electrode based on special design and structure (**Fig. 14c**) [35]. Among them, zinc porous electrodes (**Fig. 14b**) are desired because provide a better discharge capacity due to the high effective surface area and electrolyte reservoir [185].

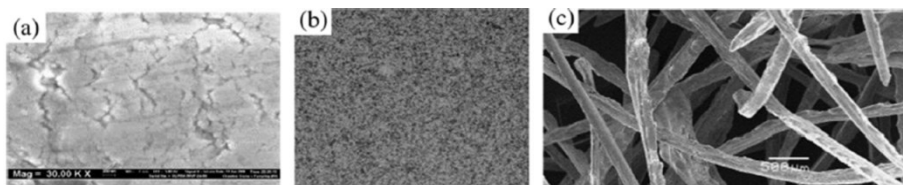


Fig. 14 Zinc electrode morphology (a) planar [186], (b) powder [187], and (c) fiber [10].
Reproduced with permission from Elsevier. License Number 4043010785704

By the other hand, a key feature for achieving long cycle life zinc anode is the selection and addition of the proper components which minimize any of the zinc anode limitations presented in the **Table 4**. **Fig. 15** shows the main components of a porous zinc electrode that can be used. They are the conductive material, the current collector, the gelling agent/binder and the additives, which play an important role in the performance and reversibility/stability of secondary zinc based anodes.

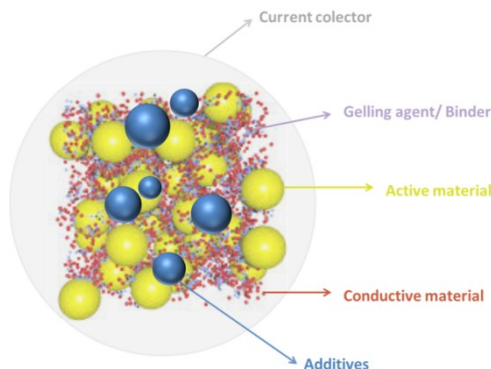


Fig. 15 Typical zinc anode composition

In the following sections the state of the art regarding to all anode components, as well as the zinc pretreatments processes and the most common zinc anode preparation techniques are described.

3.2. COMPONENTS OF THE ZINC ANODE

3.2.1. Active material

In the literature the information about secondary zinc anodes for secondary zinc-air batteries applications is scarce. It should be pointed out that a main efforts have been focused on the development of bifunctional air electrodes (BAE) which are usually characterized against a planar zinc electrode like zinc foil or plate [188-206]. The problem with that type of zinc electrode is its low discharge capacity, thus being porous zinc electrodes a more realistic and desired electrode to which BAE must be tested.

In this context, the use of zinc powder as active material is preferable in order to achieve a technology with an industrial application. The commercially available primary zinc-air batteries used a zinc paste where the majority of zinc powder is available for the electrochemical reactions. But the rechargeability of this zinc paste presents more challenges that are not so critical in the primaries. Hence, the zinc paste used for primary zinc-air should be improved in order to achieve a proper electrically rechargeable zinc based battery technology.

In the primary zinc-air batteries metallic zinc powder is used. In contrast, for secondary zinc-air technology, it has been suggested the incorporation of ZnO in order to achieve a proper electrochemical performance of porous zinc anode [17, 35, 207]. The incorporation of ZnO provides adequate reserves of discharge product because it could replace, to some extent, the dissolved zinc active material through the aqueous alkaline electrolyte system. Hereafter, the relation of Zn:ZnO will be simply denominated as zinc active material.

The incorporation of ZnO deals with other critical issue in secondary zinc-air technologies, the control of volume changes. When a secondary zinc-air battery is composed only by metallic zinc (*i.e.* full charged), the formed ZnO discharge product presents higher molar density than metallic zinc ($9.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for Zn vs. $14.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for ZnO) and it generates internal pressures in the cell due to almost 1.6 times volume expansion [61, 106]. The initial addition of ZnO to porous zinc electrode can accommodate some of the expected volume change due to the higher initial volume of zinc anode.

An optimal relation of Zn:ZnO has not been fixed in the literature, and only anode formulations containing Zn and ZnO without any justification about the given ratio Zn to ZnO can be found in some patents. It has to be pointed out that most of them fit the range of 1.5-2:1 (Zn:ZnO) proposed by Kainthla et al. [208]. Several shapes of Zn and ZnO powder have been reported including; atomized, flake, prismatic, ribbons, rod, spongy, plate and acicular [10, 17, 18, 179, 209-218].

The porous structure of zinc anode changes during the cycling due to a series of complex reaction kinetics, diffusion, atomic bond of crystal, crystals nucleation and growth. The porosity changes are related to morphological changes of zinc during lifecycle including shape change, dendrites and densification which reduce the battery capacity and induce its fail [35]. In this process, the non-uniform current density distribution among the porous structure [183, 184, 219] and the concentration gradients in the electrolyte system [220] are also responsible of this zinc anode shape changes resulting in a porosity decreases and loss of active surface area. As it is known, the intensity of the applied current density induces different zinc morphologies which can be classified in three main groups: (*i*) mossy or spongy morphologies which are generated by activation control at low current densities, (*ii*) layer-like (induced by epitaxial growth of crystal structure and orientation) and boulder-like morphologies (isoprobability growth at different crystal faces orientations) at middle current densities and, (*iii*) dendrite morphologies at high current density induced by preferred crystal orientation and crystal face under diffusion control [35].

As it has been explained above, a porous structure of zinc anode is needed in order to enhance the electrode-electrolyte interface giving good availability of electrolyte to the active material and hence increase the efficiency of the electrochemical reactions. The optimum porosity of the zinc electrode has been suggested to be between 60 and 80%. For that target, small particles are preferred in order to increase the surface area and porosity [221], although such kind of initial electrode characteristics might be lost during the charge/discharge cycling conditions to which the anode is exposed over the lifecycle. For example, the full charging of the battery has the tendency to decrease the porosity, whereas highly discharged battery promotes an enhancement of the porosity. In the last case, the electrode resistance is higher because of the discharged product (ZnO) is less electrical conductor than metallic zinc, and irreversible passivation processes can take place. Therefore, secondary zinc-air batteries should not be fully charged or discharged to assure long zinc anode reversibility and performance. In that sense, it has been proposed to charge the battery about 80% and not discharge it completely [61].

It must take into account that secondary zinc electrodes based on high porosity or surface area presents two main issues. The first one is the changes that the initial surface area suffers during the first charge/discharge cycles, and the second issue is related to the fact that high surface area provokes increase exposition of zinc to the aqueous electrolyte

promoting the higher zinc dissolution/corrosion. Hence, it is necessary to define the zinc active material particle size because of it plays an important role for the efficiency of secondary zinc based energy storage. In the literature, the particle size range between 0.1 and 10 μm [17, 18, 222, 223]. Bigger particles in the range from 100 to 300 μm sized have been used for zinc paste anode composed by mainly metallic zinc as active material [222].

Novel zinc active materials proposed for secondary nickel-zinc batteries are zinc based ionic solids. This approach has not been used in secondary zinc-air batteries but taking into account that in both technologies the anode reactions are the same, the authors consider it as a novel possibility for secondary zinc-air technology. The ionic solids have attracted a lot of research and have been applied in many fields [224-227] among them, as active material for electrochemical applications. The layered double hydroxides (LDH) are a class of ionic solid characterized by a layered structure with $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$ as general formula where $M(II)$ is a divalent metal cation, $M(III)$ is a trivalent metal, and A^{n-} is an anion [228]. The LDHs could be an important component of the electrode due to their alkalescence layered structure and their stability in alkaline solution [229-231]. An example of LDH structure is shown in **Fig. 16** [228].

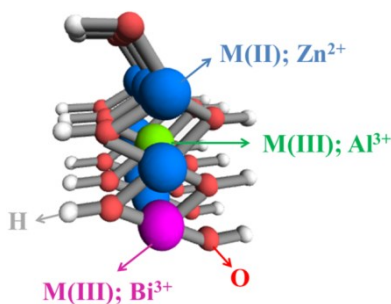


Fig. 16 Example of Zn-Al-Bi LDH structure

X. Fan *et al.* investigated for the first time the application of Zn-Al layered double hydroxide (Zn-Al-LDH) as a novel anode material for nickel-zinc secondary batteries [229]. The drawback of this material is the poor capacity and low conductivity of Zn-Al-LDH being unfavorable for electron transfer and consequently, it impacts to the electrochemical performance of the secondary zinc anode. In order to overcome this issue, Ag nanoparticles has been coated on Zn-Al-LDH surface [232] demonstrating high discharge capacity, good charge-discharge performance and excellent cycle stability attributed to the increased electronic conductivity [230].

The effect of partial replacement of trivalent transition metal cation (La^{3+}) on the electrochemical performance was studied by Fan [233]. It revealed that the presence of La^{3+} helps in the improvement of corrosion potential. R. Wang [234] has revealed that a partial replacement of aluminum by indium is in favor of better electrochemical performance. T. Wang [231] proposed a novel zinc electrode material based on Zn-Sn-Al-LDHs. Z. Zhang *et al.* [228] prepared Zn-Al-Bi LDH (the same structure that in the **Fig. 16**) showing better performances compared with Zn-Al LDH as anodic active material due to the presence of Bi which improved the electrochemical activity and decreased the polarization and charge

voltage of Zn-Al LDH. They reach 380 mAh g⁻¹ with capacity retention of 98.35% after 800 charge/discharge cycles for a secondary nickel-zinc battery.

In order to improve some aspect of LDHs, the layered double oxide (LDOs) have been proposed. They are the calcination products of LDHs, they remain large surface area, present higher theoretical capacity (on account of the absence of interlayer anion and water) and they present less diffusion resistance than that of LDHs [232, 235]. J. Huang *et al.* reported Zn-Al-LDO which exhibit satisfying capacity retention of about 460 mAh g⁻¹ after 1000 cycles [236].

3.2.2. Gelling agent/binder

The gelling agent and binder components are used in a secondary zinc anode to join the zinc particles when a porous zinc electrode based on zinc powder is used. The principal difference between the gelling agent and the binder is the electrolyte immobilizing ability (the binder does not absorb the electrolyte system [18]). In this section reported gelling agents and binders for secondary zinc anodes are described and summarized in **Table 5**.

The gelling agent is a polymeric material which minimizes the volume of the cell storing the electrolyte system inside zinc anode structure. The electrolyte penetration maintains the Zn-Zn particle contact area providing high electronic and ionic conductivity. Other remarkable advantage is the reduction of zinc mobility minimizing the dendrite formation, due to the coverage of zinc particles by the three dimensional ion conductive structure formed in the zinc electrode [171, 237, 238]. However, the principal limitations of gelling agent are the formation of passive layers under high discharge current densities and the tendency to break up due to repeated swelling and contraction of the zinc electrode [18].

In contrast, the binding agent is a polymer which provides mechanical stability and electrochemical properties. Usually, the binding agents are mixed with ZnO powder [179]. The principal challenge with the binder is its tendency to coagulate as a film during the lifecycle of the secondary zinc electrode which increases the battery resistance [18].

Table 5 Gelling agents and binders proposed and described in the literature

Gelling agent	Reference	Binder	Ref.
Acrylate polymers	[239]	Polyvinyl alcohol (PVA)	[222, 240]
Branched type (meth) acrylates	[18]	Starch or starch derivate	[239]
Carbopol	[18]	Polycarbonate	[241]
Carboxymethyl cellulose (CMC)	[222]	Polyethylene	[239]
Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)	[239]	Polypropylene	[239]
Methyl cellulose (MC)	[18]	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	[239]
Poly acrylic acid (PAA)	[237]	Rayon fibers	[239]
Polyacrylate (PA)	[18]	Rubber polymers	[239]
Polyethylene oxide (PEO)	[18]	Sodium silicate binder	[187]

3.2.3. Conductive material

Conductive materials are used to increase the electronic conductivity of the zinc electrode. Among them, graphite offers favorable effects because it improves the zinc anode discharge capability, inhibits zinc dissolution and promotes the re-precipitation of oxidized zinc species [242]. Other carbon based conductive materials like acetylene black [230, 236] or reduced graphene oxide (rGO) have also been used [243].

Regarding inorganic conductive materials, ceramic electronic conductors as TiN have been used for secondary nickel-zinc batteries. The Société de Conseil et de Prospective Scientifique S. A (SCPS) [244] develop a nickel-zinc battery with 800 to 1500 cycles based on TiN. The ceramic conductor retains the zincate ions allowing a homogenous zinc deposition during the charge of the battery.

3.2.4. Current collector

The current collector is an important component of secondary zinc anode. The main issue associated to this component is the galvanic corrosion related with the contact of two different metals in a corrosive solution [223]. The current collector metal has to meet two conditions: firstly, it has to be nobler than zinc to avoid being oxidized during the discharge, and secondly, it has to be stable in the electrolyte environment to which it is exposed. However, the zinc metal is at the low end of galvanic series and therefore, it is the preferentially corroded metal for many galvanic couples. In short, metals with corrosion potentials close to zinc, stable in the alkaline electrolyte and highly electrically conductive have not yet been identified [223].

The most commonly used current collectors for zinc anode enclose copper, nickel and silver although other studies have been conducted using brass, molybdenum, wolfram, tantalum, gold and platinum [223] but they are not good enough in order to remove the galvanic corrosion.

In this context, the electroplating of current collectors with other materials represents one of the most interesting solutions to reduce the galvanic corrosion of the secondary zinc anode. Ag, Ni, Pb, Cd and Sn have been used as plated material but also alloys like Pb-Sn or Sn-Zn have also been proposed [61, 106, 131, 230, 242, 245-251]. The current collector Optalloy (trademark of Wener Flühman AG, Dübendorf, Canton Zürich, Switzerland) is based on copper plated with a ternary alloy (Cu-Sn-Zn) which is commonly used for Zn-MnO₂ batteries [252-255]. M. Ghaemi *et al.* [256] deposited Opalloy on a pure zinc foil reporting relatively high hydrogen over-potential.

Regarding the morphology of the current collector, it is desirable to use a metal mesh, expanded metal or metal foam in order to increase the surface area of the electrode.

3.2.5. Additives

Many efforts have been focused on the use of the additives in the secondary zinc electrode. The benefits of the additives includes: (a) suppression of hydrogen formation, (b) reduction of zinc solubility in order to mitigate the zinc shape change and/or dendrite growth, (c) enhancement of the conductivity and, (d) more uniform current density distribution. **Table 6** encloses the benefits of some of the additives proposed in the literature for secondary zinc anodes.

Table 6 Additives for zinc anode electrodes where the effect number correspond to (a) suppression of H_2 formation, (b) reduction of zinc solubility, (c) enhancement of the conductivity and (d) uniform current density distribution

Additive	Effect	Ref.	Additive	Effect	Ref.
Ag	(c)	[17]	In(OH) ₃	(a), (b), (c), (d)	[257]
Al ₂ O ₃	(a)	[237]	In ₂ O ₃	(b), (c), (d)	[160]
Amidopoly ethylamines	(a)	[258]	Ni alloy	(a)	[237, 259]
BaO	(a), (b), (d)	[257]	Pb ₃ O ₄ ^(*)	(a), (b)	[106, 260]
Ba(OH) ₂	(b)	[261]	PbO	(a), (b), (c), (d)	[66, 260]
Bi	(a)	[61, 240]	Polyaniline	(b)	[262, 263]
Bi ₂ O ₃	(a), (b), (c), (d)	[160, 222]	Polypyrrole	(b)	[264]
Ca(OH) ₂	(b)	[265, 266]	Rubber polymers	(b)	[18]
Cd ^(*)	(a)	[61]	Sb ₂ O ₄	(a)	[61]
Ga	(a)	[17, 61]	Sb ₂ O ₃	(a)	[61]
Ga ₂ O ₃	(b), (c), (d)	[66, 240]	SnO ₂	(b)	[230, 240]
HgO ^(*)	(a), (c), (d)	[66]	Surfactants (anionic, cationic, non- ionic)	(b)	[267]
In	(a), (b), (d)	[246, 257, 268]	Tl ₂ O ₃	(b), (c), (d)	[160]

^(*) Environmental issues.

The additives can be divided into two main groups regarding their nature; inorganic or organic additives. The main objective of developed additives has been the zinc dissolution reduction. As example of the mechanism of each group of additive to prevent the dendrite growth is shown in **Fig. 17**. On plenty current collector without any additive there is a high tendency to dendrite formation (**Fig. 17 (a)**). However, when inorganic additives such as metal oxides-hydroxides are used (**Fig. 17 (b)**), they are reduced before zinc leading to the

formation of an electronic network which enhance the transport of electrons among the particles and thus, the current distribution along the zinc electrode is improved [160]. Calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) is one of the most used inorganic additives [76]. It reacts with zincate ions ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) to form a crystalline calcium zincate complex (**Eq. (29)**). The rapid deposition of zincate within the electrode matrix prevents the diffusion of zinc ions and hence, the dendrite growth is minimized [240].



On the other hand, the mechanism of organic additives is based on their adsorption on preferential areas where the dendrite grows (**Fig. 17 (c)**) [143]. They are also effective for minimizing the zinc diffusion into the aqueous alkaline electrolyte retaining inside the porous structure the discharge product of zinc, and re-complexing the zincate ions [262].

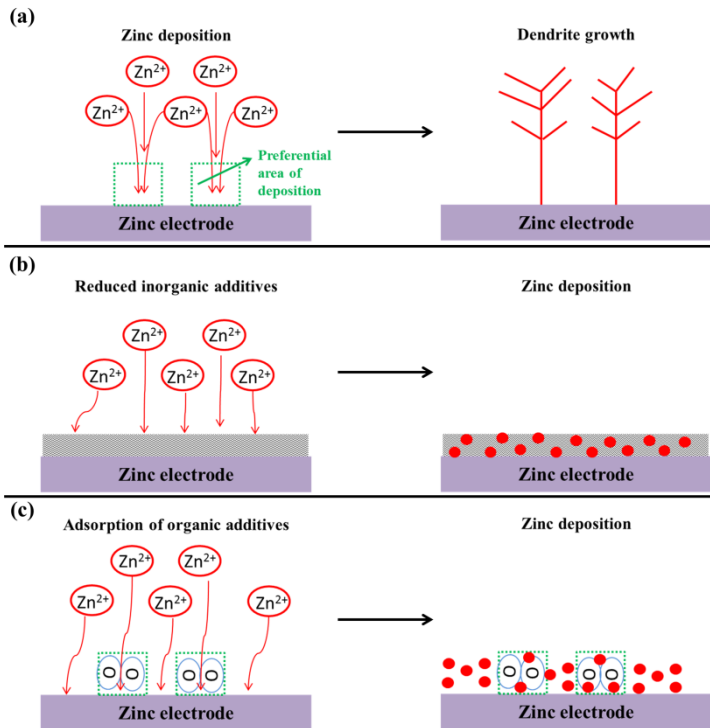


Fig. 17 The mechanism of the additives effects on the dendrite growth; (a) without additives, (b) with inorganic additives and, (c) with organic additives

However, the main issue related to the incorporation of additives in the secondary zinc anode is associated with the physical mixture process which promotes a non-uniform distribution of additives among the secondary zinc electrode [247, 269]. In addition, some additives can passivate, generate gas and reduce the specific energy of the battery [256].

3.3. PRETREATMENT OF ZINC ACTIVE MATERIAL

Regarding the zinc active material, the searching of solutions to improve the secondary zinc anode performance has been focused on the pretreatment of zinc active material. Even the planar zinc electrodes based on zinc foil request a pretreatment in order to remove a passive film formed on their surface. Different pretreatments have been proposed, for example, zinc foil degreasing in acetone followed by a short immersion in 50g HgCl₂ per liter [270] or 50% HCl [245] and also, by zinc foil polishing with emery paper and aluminum oxide powders [143]. This section is dedicated to the pretreatments of zinc active material based on powders which are used to manufacture the zinc porous electrodes.

The zinc coating pretreatment is based on the deposition of one film on zinc surface. Hydrothermal synthesis, direct precipitation, negative current application, chemical deposition, spin coater or in-situ polymerization are the most common methods applied to coat the zinc surface [237, 245, 262, 263, 265, 268, 271-276]. The principal advantage of coating pretreatment is the reduction of zinc solubility because the migration of Zn(OH)₄²⁻ is mechanically impeded by the film [269].

Alloying zinc with other metals is the most extended applied pretreatment. It reduces drastically the zinc corrosion [277], being that its main advantage of zinc alloying pretreatment [212, 259]. Therefore, it is commercially available in zinc particles prepared for electrochemical devices. This pretreatment can also offer higher specific capacity if the other metal presents higher capacity than pure zinc [223].

Both coating and alloying pretreatments have been widely considered since they are effective in the mitigation of the corrosion and dissolution of zinc. **Table 7** compiles some of the proposed materials for alloying and coating zinc.

Table 7 Proposed materials for alloying and coating zinc

Alloy material	Ref.	Coating material	Ref.
Zn/Al	[278]	In(OH) ₃	[271]
Zn/Ni/In	[259]	Ionomer solution	[273]
Zn/Bi/In	[279]	Bi	[269, 280]
Zn/Bi/In/Al	[277]	Ni	[269]
Coating material	Ref.	Polyaniline	[263]
Al ₂ O ₃	[237]	Polypyrrole	[262]
Carbon	[272]	Pb	[222]
Ca(OH) ₂	[265]	Sn	[222]
Hydroxide coatings	[245]	TiO ₂	[276]

3.4. ZINC ANODE PROCESSING

The zinc anode processing affects the final electrochemical properties of secondary zinc anode. For example, thick zinc electrodes are advantageous in terms of specific energy only if very low current densities are demanded, e.g. less than 1 mA cm^{-2} , but they exhibit low output voltages and thereby, poor energy efficiencies [61]. Aspects like thickness and porosity of the electrode can be handled selecting the proper conditions of processing the zinc anode. **Fig. 18** illustrates the two main zinc processing, namely, continuous and discontinuous processes.

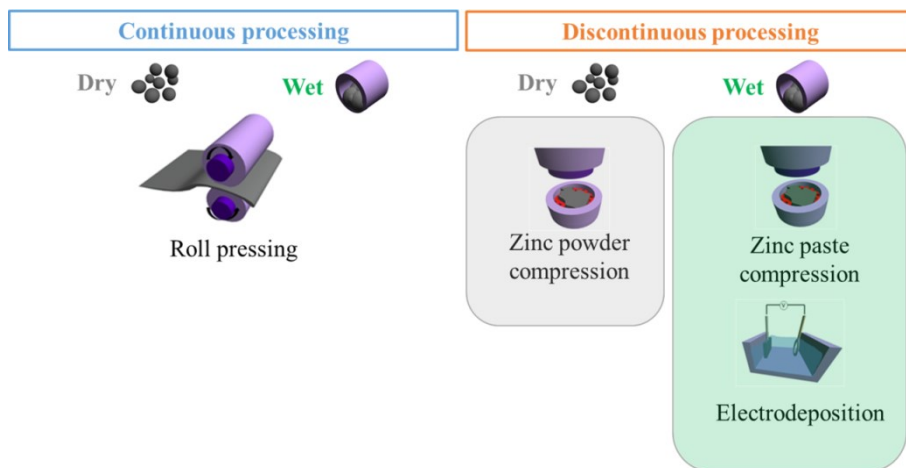


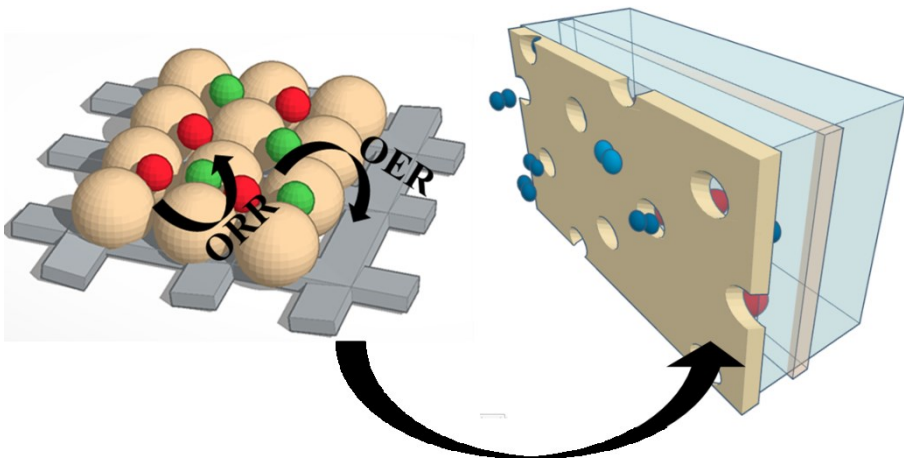
Fig. 18 Most extended techniques to process a secondary zinc electrode

The precursor mixture can be based on dry or wet materials being the zinc paste the most common one for real applications because it contains electrolyte, enhancing the accessibility to the zinc active material and hence, improving the zinc utilization [61, 243, 281, 282]. Different parameters like roll or compress pressure, temperature and time have to be well controlled in order to obtain the optimal thickness and porosity [232].

One of the discontinuous wet processing techniques is the electrodeposition of zinc. This method provides higher current densities due to the elimination of binder during the electrode manufacturing process [283-286]. The electrodeposition method allows to control the morphology (until certain extension), porosity and surface area of the electrode by means of controlling the deposition time, bath temperature, solution concentrations, current density, etc. [287-290]. However, it might tend to promote the dendrite growth, large particle size and lower surface area [291] if deposition parameters are not well controlled. In order to minimize those disadvantaged trends, it has been proposed the use of additives like earth metals [292], tartatic acid [293], polyalcohols [294] and surfactants [295] during the electrodeposition.

I. INTRODUCTION

4. Bifunctional air electrode

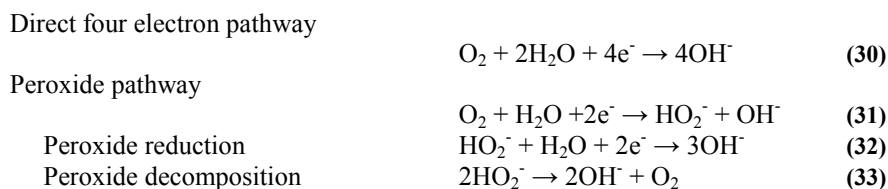


4.1. INTRODUCTION

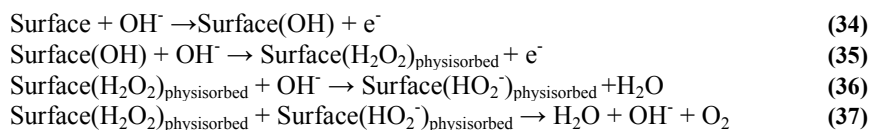
Rechargeable zinc-air technology based on aqueous alkaline electrolyte systems theoretically combine attractive properties as high rechargeability and specific energy. The high specific energy is related to cathodic active material, oxygen. It is present in the surrounding air and hence, it is not stored in any form inside the cell like traditional rechargeable batteries.

The cathodic electrochemical reactions are the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) during battery's discharge and charge, respectively. Both reactions are very complex because they involve multiple molecular adsorptions-desorptions, various elementary reaction steps and also, the formation of different products [296].

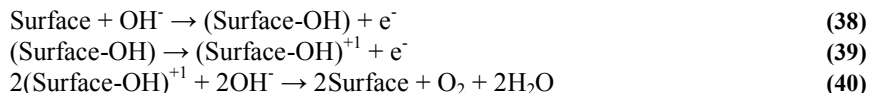
For the ORR there are two pathways; direct four electron reduction which products directly OH^- (**Eq. (30)**) and two electron reduction which previously produces peroxide (**Eq. (31)-(33)**) [16, 154]. The produced peroxide in two electron reduction pathway is very corrosive and it promotes an accelerated degradation of the bifunctional air electrode materials. For this reason, the four electron pathway is desirable and for this proposal it is critical to select proper catalysts in order to follow this pathway.



The electrochemical reactions related with the OER (**Eq. (34)-(37)**) require active, stable and conductive catalysts at the high potentials where OER takes place [154].



The rate determining step is the adsorption of OH radicals at the electrode surface (**Eq. (34)**) [154]. The changes in the oxidation state of the catalysts can be taken into account by the following sequence (**Eq. (38)-(40)**):



Conventionally, the bifunctional air electrode is based on two layers as it is shown in the **Fig. 19**. The first one is namely active layer (AL) and it is located next to the electrolyte. It contains the catalyst active material and it should be thin, mildly hydrophobic with fine porosity. The second one is the gas diffusion layer (GDL) which should be highly hydrophobic in order to provide gas transport but not to water [35, 154, 297].

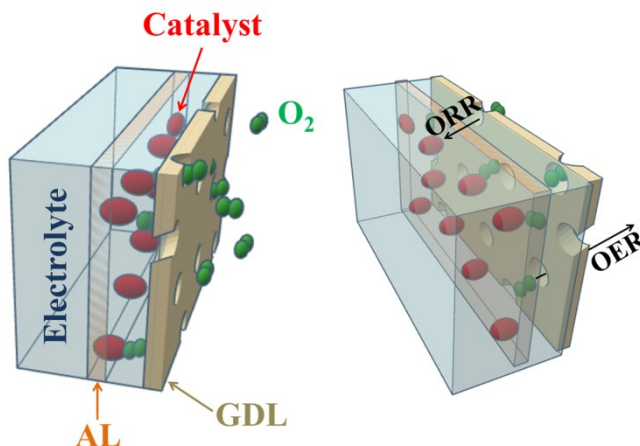


Fig. 19 *Bifunctional air electrode*

Regarding their composition, the AL is composed by catalysts, carbon materials, and binder. In this layer the electrochemical reactions occur, ORR and OER. The AL should present high reaction rates in order to favor the electrochemical reactions and also, high mechanical stability. The last property is necessary because during the OER the formed oxygen leads to local pressure buildup within the air electrode which leads the mechanical degradation of the bifunctional air electrode [296].

The GDL acts as a substrate for AL and its objective is to provide diffusion path for oxygen to travel through. The GDL is composed of carbon material and a hydrophobic binder such as polytetrafluoroethylene (PTFE) as a wet-proofing agent which maintains the permeation to air but not to the aqueous alkaline electrolyte system [298, 299].

In the following sections the bifunctional air electrodes components (see **Fig. 20**) and the electrode design which strongly affect to electrochemical performance are described.

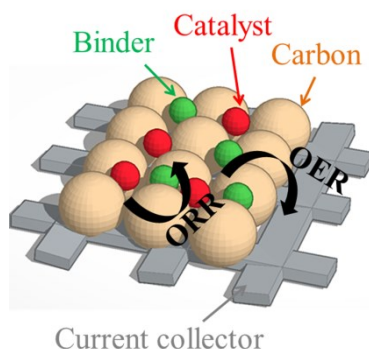


Fig. 20 *Bifunctional air electrode components*

4.2. COMPONENTES OF BIFUNCTIONAL AIR ELECTRODE

4.2.1. Binder

The gradual drying-out of the electrolyte or flooding of the air electrode are detrimental to battery performance [160] and the optimal selection of the binder could be an effective method to solve these problems [300]. The binder acts a wet-proofing agent in order to maintain the hydrophobicity in the bifunctional air electrode making bifunctional air electrode permeable to air but not to water [298, 299].

The AL should be relatively hydrophilic and for this reason it also requires a binder [301, 302]. Although catalytic reaction site can be covered by a thin film of electrolyte, an open, rather hydrophobic gas transport pore system must be maintained in order to optimize the gas access [303].

In this context, it is necessary to fix the ratio of binder for each layer of the bifunctional air electrode. The optimal balance is around 10-30% in PTFE – the most common binder used in the state of the art [304, 305] – for AL and 30-70% in PTFE for GDL [300].

4.2.2. Carbon

Carbon materials such as activated carbon and carbon nanotubes (CNT) function as a substrate for catalyst and also, their highly porous structure makes a diffusion path for oxygen [297]. Hence, this material is used for both, GDL and AL in a bifunctional air electrode.

Their properties should be carefully considered because they play an important role in the electrochemical performance of bifunctional air electrode. The used carbon in the AL must to present high surface area in order to facilitate the three-phase interface where ORR and OER take place - solid (catalyst), gas (oxygen) and liquid (electrolyte), **Eq. (30)** -. The higher interface of three-phase zone promotes an increased power density of secondary zinc-air technology because the ORR is favored [35]. Unfortunately, too high surface area is not recommended because it is easily corroded by the highly reactive oxygen generated from the OER [306, 307]. Thus, the particle size of carbon should be carefully selected in order to obtain a proper electrochemical performance [6, 308, 309].

The carbon material also affects to the hydrophobicity of bifunctional air electrode. As it has been explained before, excessive GDL wetting is a common cause of low cathode performance namely, electrode flooding when is caused by the slow penetration of electrolyte into the GDL [35]. But also, too high AL wetting reduces the effective area of the three-phase interface because the oxygen diffusion to the catalysts is impeded. Therefore, the GDL should be hydrophobic and AL should balance the hydrophobic and hydrophilic properties for facilitate the three-phase interface [310].

In this context, hydrophobic carbon blacks such as acetylene carbon [310] have been proposed for the GDL while the combinations of different carbons with high and low

surface areas have been proposed for the AL in order to control more effectively the electrolyte permeability [307, 311-315].

Regarding the catalytic activity, the carbon present catalytic activity for the ORR [316-318]. The ranking of the activities for ORR of the carbon materials was shown to be Ketjenblack > Vulcan as received > Vulcan graphitized and activated > Graphite HS-100 > Vulcan graphitized [319]. However, these materials are still considerably distant from catalysts as platinum which are described in the next section.

4.2.3. Catalysts

The range of a bifunctional oxygen electrode spans from 0.7 V vs. RHE during discharge to more than 1.8 V vs. RHE during charge [154]. The main objective of the catalyst is to favor the electrochemical reactions of the bifunctional air electrode in order to decrease the over-potential between the charge and discharge of the battery.

The catalysts can be divided into three main groups regarding their catalytic activities: bifunctional and unifunctional ORR and OER catalysts. The catalysts selected for the ORR present decisive impact on battery power density, energy efficiency and life time. The difficulty stems from the exceptionally strong O=O bond (498 kJ mol^{-1}), which is extremely hard to break electrochemically and it requires the presence of catalyst materials with high activities [160, 320-322]. Among them, the precious metals as platinum have been the most widely used in the state of the art [323, 324]. Unfortunately, the cost of manufacturing an air cathode increases dramatically when they are used impeding their commercialization [154].

In the secondary zinc-air batteries based on aqueous alkaline electrolyte systems, it is possible to use also non noble materials - typically transition metal oxides such as perovskite, pyrochlore and spinel, individual oxides, and their mixtures [154, 325-338] -. Among them, manganese oxide (MnO_x) is a particularly interesting candidate due to its rich oxidation states, chemical compositions and crystal structures with different electrochemical properties. In fact, MnO_2 material is the most common ORR catalyst used for primary commercial zinc-air batteries.

For electrically rechargeable zinc-air batteries the combination of multiple functional components – as for example, Co for OER and NiS for ORR [339]- or the employment of bifunctional oxygen catalysts that have been proposed [154, 340]. The most studied bifunctional catalysts can be divided into three main groups: metal oxides [341], spinel oxides - such as $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, MnCo_2O_4 , $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ and NiCo_2O_4 [327, 335, 336, 342] - and perovskite oxides – as $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (where A = Ca or Sr, and M = Co, Ni and Mn) [160, 343-345], specially $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ for zinc-air batteries [346-348] –.

The principal disadvantage of these catalysts is that the cycling stability of bifunctional electrodes in general, is far from satisfactory because the degradation usually starts within a few numbers of cycles [192, 197, 202, 349]. It is believed that the alternating reductive and oxidative environments during ORR and OER cycles cause a gradual but unrecoverable damage to catalysts materials. For example, even though MnO_x is often deemed as the most

popular bifunctional catalyst, it has a strong propensity to get oxidized to MnO_4^- at OER potentials [24].

4.2.4. Current collector

The most common current collectors used for air electrodes include metals – usually nickel - in mesh or foam morphologies and also, graphite felt or cloth have been reported [154, 160].

4.3. DESIGN OF BIFUNCTIONAL AIR ELECTRODE

The bifunctional air electrode can be manufactured by means of three different designs that are reflected in the **Fig. 21**: single layered, double layered and three electrode.

The single layered based bifunctional air electrode (**Fig. 21 (a)**) is composed by one AL composed by bifunctional catalysts for ORR and OER. The construction is relatively simple to manufacture and to integrate into batteries because it only presents the GDL and AL. The main issue of this design is the selection of bifunctional catalyst with high stability and catalytic activity. Also, the carbon should be stable due to the highly oxidizing conditions upon oxygen evolution as well as the more reducing conditions observed under ORR at high current density [154].

The double layered design improves the stability and hence, the electrochemical performance of the bifunctional air electrode. In this construction, the hydrophilic side for OER which can easily have a flooded pore system is facing to the electrolyte whereas the layer used for ORR is oriented toward the air side (**Fig. 21 (b)**). With this design, each layer can include the optimal materials and concentrations for each task as a better control of the porosity or of the wettability [35, 154]. The main problem is the higher manufacturing complexity compared with the single layered based bifunctional air electrode.

The three electrode design also presents two electrodes for ORR and OER. The main advantage comparing with double layered bifunctional air electrode is that the ORR and OER electrodes are not exposed to oxidative or reductive potentials because they are physically separated – each electrode is located in each side of the zinc anode, see **Fig. 21 (c)**-. The zinc anode acts as a third electrode which is connected to ORR electrode for discharge, and switches to OER electrode for charge. However, three electrode manufacturing is even more complex and also, it adds volume and weight to the system decreasing the volumetric energy and power density [35, 154, 160, 350].

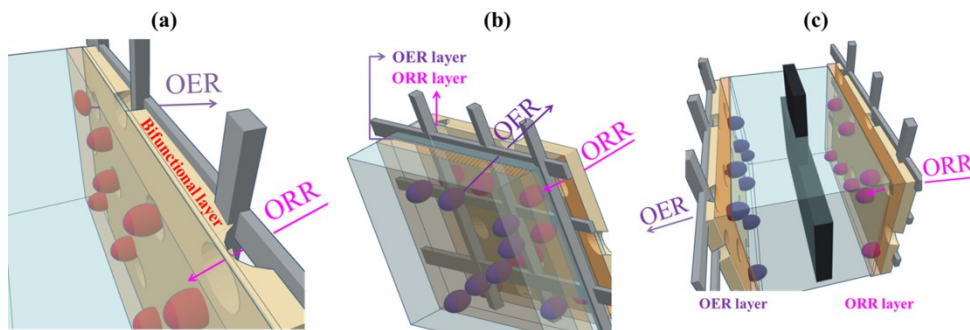


Fig. 21 Design principles of bifunctional air electrodes: (a) single layered, (b) double layered and, (c) three electrode

REFERENCES

- [1] M. Winter and R. J. Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?*, Chem. Rev. 10 (2004) 4245-4269.
- [2] European Commission, *Taking stock of the Europe 2020 strategy for smart, sustainable and inclusive growth*, COM (2014) 130 final, Brussels, 2014.
- [3] R. A. Huggins, *Energy storage*, New York: (2010) Springer.
- [4] J. Wang, Y. Li, and X. Sun, *Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium-air batteries*, Nano Energy 2 (2013) 443-467.
- [5] M. Kar, et al., *Chelating ionic liquids for reversible zinc electrochemistry*, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 7191-7197.
- [6] J. S. Lee, et al., *Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air*, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 34-50.
- [7] J. Chen and F. Cheng, *Combination of Lightweight Elements and Nanostructured Materials for Batteries*, Accounts of Chemical Research 42 (2009) 713-723.
- [8] E. Deiss, F. Holzer, and O. Haas, *Modeling of an electrically rechargeable alkaline Zn-air battery*, Electrochimica Acta 47 (2002) 3995-4010.
- [9] J. Goldstein, I. Brown, and B. Koretz, *New developments in the Electric Fuel Ltd. zinc/air system*, Journal of Power Sources 80 (1999) 171-179.
- [10] X. G. Zhang, *Fibrous zinc anodes for high power batteries*, Journal of Power Sources 163 (2006) 591-597.
- [11] K. F. Blurton and A. F. Sammells, *Metal-air batteries: their status and potential- a review*, Journal of Power Sources 4 (1979) 263-279.
- [12] M. Armand and J. M. Tarascon, *Building better batteries*, Nature 451 (2008) 652-657.
- [13] J. F. M. Oudenhoven, R. J. M. Vullers, and R. V. Schaijk, *A review of the present situation and future developments of micro-batteries for wireless autonomous sensor systems*, Int. J. Energy Res. 36 (2012) 1139-1150.
- [14] K. F. Blurton and A. F. Sammells, *Metal/air batteries: Their status and potential-a review*, Journal of Power Sources 4 (1979) 263-279.
- [15] G. Koscher and K. Kordesch, *Can refillable alkaline methanol-air systems replace metal-air cells?*, Journal of Power Sources 136 (2004) 215-219.
- [16] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of batteries third ed.*, McGraw-Hill, (2002) New York.
- [17] F. R. McLarnon and E. J. Cairns, *The Secondary Alkaline Zinc Electrode*, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 645-656.

- [18] B. Trygve, Revolt Technology AS, *Zinc electrode comprising an organic gelling agent and an organic binder*, US **2006/0257744 A1**.
- [19] X. G. Zhang, *Secondary Batteries - Zinc Systems. Zinc Electrodes: Overview*, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (**2009**) 454-468.
- [20] H. Chen, et al., *Progress in electrical energy storage system: A critical review*, Progress in Natural Science 19 (**2009**) 291-312.
- [21] P. Sapkota and H. Kim, *Zinc-air fuel cell, a potential candidate for alternative energy*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15 (**2009**) 445-450.
- [22] F. Beck and P. Rüetschi, *Rechargeable batteries with aqueous electrolytes*, Electrochimica Acta 45 (**2000**) 2467-2482.
- [23] G. G. Kumar and S. Sampath, *Electrochemical Characterization of a Zinc-Based Gel-Polymer Electrolyte and Its Application in Rechargeable Batteries*, J. Electrochem. Soc. 150 (**2003**) A608-A615.
- [24] G. Toussaint, et al., *Development of a rechargeable zinc-air battery*, ECS Transactions 28 (**2010**) 25-34.
- [25] P. G. Bruce, et al., *Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage*, Nature Materials 11 (**2012**) 19-29.
- [26] T. H. I. Arise, F. R. McLarnon and Y. Fukunaka, *Zinc Surface Morphological Variations and Ionic Mass Transfer Rates in Alkaline Solution*, ECS Trans. 35 (**2011**) 3-9.
- [27] A. R. Polu, R. Kumar, and G. M. Joshi, *Effect of zinc salt on transport, structural, and thermal properties of PEG-based polymer electrolytes for battery application*, Ionics 20 (**2014**) 675-679.
- [28] H. Kim, et al., *Metallic anodes for next generation secondary batteries*, Chem. Soc. Rev. 42 (**2013**) 9011-9034.
- [29] K. M. Abraham, *A Brief History of Non-aqueous Metal-Air Batteries*, ECS Transactions 3 (**2008**) 67-71.
- [30] R. Y. Wang, D. W. Kirk, and G. X. Zhang, *Effects of Deposition Conditions on the Morphology of Zinc Deposits from Alkaline Zincate Solutions*, J. Electrochem. Soc. 153 (**2006**) C357-C364.
- [31] Peter G. Bruce, et al., *Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage*, Nature Materials 11 (**2012**) 19-29.
- [32] J. J. Xu, H. Ye, and J. Huang, *Zinc Polymer Gel Electrolytes Based on Oligomeric Polyethers and Ionic Liquids*, 207th ECS Meeting (**2005**).
- [33] J. J. Xu, H. Ye, and J. Huang, *Novel zinc ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquids*, Electrochemistry Communications 7 (**2005**) 1309-1317.

- [34] S. Amendola, et al. *Electrically Rechargeable, Metal-Air Battery Systems and Methods*, WO **2012/012558** A3.
- [35] P. Pei, K. Wang, and Z. Ma, *Technologies for extending zinc-air battery's cyclelife: A review*, Applied Energy 128 (**2014**) 315-324.
- [36] N. Shaigan, W. Qu, and T. Takeda, *Morphology Control of Electrodeposited Zinc from Alkaline Zincate Solutions for Rechargeable Zinc Air Batteries*, ECS Transactions 28 (**2010**) 35-44.
- [37] H. Y. Kang and C. C. Liang, *The Anodic Oxidation of Manganese Oxides in Alkaline Electrolytes*, J. Electrochem. Soc. 115 (**1968**) 6-10.
- [38] D. Boden, et al., *The Alkaline Manganese Dioxide Electrode II. The Charge Process*, J. Electrochem. Soc. 115 (**1968**) 333-338.
- [39] K. Kordesch, et al., *The rechargeability of manganese dioxide in alkaline electrolyte*, Electrochimica Acta 26 (**1981**) 1495-1504.
- [40] T. Shoji and T. Yamamoto, *Zinc/aluminum salt (aq)/ manganese dioxide galvanic cell with high voltage and high energy density*, Inorg. Chim. Acta 129 (**1987**) L21-L22.
- [41] W. J. Wruck, et al., *Rechargeable Zn-MnO₂ Alkaline Batteries*, J. Electrochem. Soc. 138 (**1991**) 3560-3567.
- [42] T. Shoji and T. Yamamoto, *Charging and discharging behavior of zinc-manganese dioxide galvanic cells using zinc sulfate as electrolyte*, Journal of Electroanalytical Chemistry 362 (**1993**) 153-157.
- [43] R. Patrice, et al., *Understanding the Second Electron Discharge Plateau in MnO₂-Based Alkaline Cells*, J. Electrochem. Soc. 148 (**2001**) A448-A455.
- [44] A. Iarochenko and A. Shteiman, *Electrochemical Air Breathing Voltage Supply and Power Source Having In-Situ Neutral-pH electrolyte*, US **2010/0119919** A1.
- [45] M. Mokaddem, P. Volovitch, and K. Ogle, *The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel*, Electrochimica Acta 55 (**2010**) 7867-7875.
- [46] D. Boden, et al., *Alkaline manganese dioxide electrode. II. The charge process*, Journal of Electrochemical Society 115 (**1968**) 333-338.
- [47] T. Shoji and T. Yamamoto, *Zn|Al salt (aq)|MnO₂ galvanic cell with high voltage and high energy density*, Inorganica Chimica Acta 129 (**1987**) L21-L22.
- [48] W. J. Wruck, et al., *Rechargeable zinc-manganese dioxide alkaline batteries*, Journal of Electrochemical Society 138 (**1991**) 3560-3567.

- [49] P. Sapkota and H. Kim, *An experimental study on the performance of a zinc air fuel cell with inexpensive metal oxide catalysts and porous organic polymer separators*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16 (2010) 39-44.
- [50] E. S. Smotkin, et al. *Hybrid Electrolyte System*, US 1998/5846669 A.
- [51] L. Coury, *Conductance Measurements. Part 1: Theory*, Current Separations 18:3 (1999) 91-96.
- [52] J. Jindra, *Progress in sealed Ni-Zn cells, 1991-1995*, Journal of Power Sources 66 (1997) 15-25.
- [53] R. J. Gilliam, et al., *A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 359-364.
- [54] S. Amendola, et al. *Electrically Rechargeable Metal-Air Battery Systems and Methods*, US 2012/0021303 A1 (2013).
- [55] L. F. Li, *Non-Toxic Alkaline Electrolyte with Additives for Rechargeable Zinc Cells*, US 2010/0062327 A1 (2010).
- [56] M. Cai and S.-M. Park, *Spectroelectrochemical Studies on Dissolution and Passivation of Zinc Electrodes in Alkaline Solutions*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2125-2131.
- [57] C. Cachet, B. Saidani, and R. Wiert, *The Behavior of Zinc Electrode in Alkaline Electrolytes: II . A Kinetic Analysis of Anodic Dissolution*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 644-654.
- [58] S. E. Ziemniak, M. E. Jones, and K. E. S. Combs, *Zinc(II) Oxide Solubility and Phase Behavior in Aqueous Sodium Phosphate Solutions at Elevated Temperatures*, Journal of Solution Chemistry 21 (1992) 1153-1176.
- [59] S. J. Limmer, E. A. Kulp, and J. A. Switzer, *Epitaxial Electrodeposition of ZnO on Au(111) from Alkaline Solution: Exploiting Amphoterism in Zn(II)*, Langmuir 22 (2006) 10535-10539.
- [60] M. Ghaemi, et al., *New advances on bipolar rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc batteries*, Journal of Power Sources 117 (2003) 233-241.
- [61] O. Haas and J. V. Wesemael, *Zinc-Air: Electrical Recharge*, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009) 384-392.
- [62] S. Siahrostami, et al., *First principles investigation of zinc-anode dissolution in zinc-air batteries*, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 6416-6421.
- [63] M. R. Anseau, et al., *Interactions of Silicate Ions with Zinc(II) and Aluminum(III) in Alkaline Aqueous Solution*, Inorg. Chem. 44 (2005) 8023-8032.

- [64] H. H. Hassan, *Perchlorate and oxygen reduction during Zn corrosion in a neutral medium*, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5966–5972.
- [65] D. C. W. Kannangara and B. E. Conway, *Zinc Oxidation and Redeposition Processes in Aqueous Alkali and Carbonate Solutions I. pH and Carbonate Ion Effects in Film Formation and Dissolution*, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 894-906.
- [66] R. Shivkumar, G. P. Kalaignan, and T. Vasudevan, *Studies with porous zinc electrodes with additives for secondary alkaline batteries*, *Journal of Power Sources* 75 (1998) 90–100.
- [67] M. Cai and S.-M. Park, *Oxidation of Zinc in Alkaline Solutions Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3895-3902.
- [68] C. Cachet, U. Ströder, and R. Wiart, *The kinetics of zinc electrode in alkaline zincate electrolytes*, *Electrochimica Acta* 27 (1982) 903-908.
- [69] C. Cachet, B. Saïdani, and R. Wiart, *The Behavior of Zinc Electrode in Alkaline Electrolytes. I. A Kinetic Analysis of Cathodic Deposition*, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 678-687.
- [70] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Spring Street, New York, 1996.
- [71] J. O. M. Bockris, Z. Nagy, and A. Damjanovic, *Deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions*, *Journal of Electrochemical Society* 119 (1972) 285-295.
- [72] V. S. Muralidharan and K. S. Rajagopalan, *Kinetics and mechanism of corrosion of zinc in sodium hydroxide solutions by steady-state and transient methods*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 94 (1978) 21-36.
- [73] J. Hendrikx, et al., *The electrodeposition and dissolution of zinc and amalgamated zinc in alkaline solutions*, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 81-89.
- [74] Y. C. Chang and G. Prentice, *A Model for the Anodic Dissolution of Zinc in Alkaline Electrolyte*, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1465-1468.
- [75] Y. C. Chang and G. Prentice, *Anodic Dissolution of Zinc Electrodes in Alkaline Electrolyte: Mass Transport Effects*, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 375-378.
- [76] R. Shivkumar, G. P. Kalaignan, and T. Vasudevan, *Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery systems*, *Journal of Power Sources* 55 (1995) 53-62.
- [77] T. P. Dirkse and N. A. Hampson, *The Zn(II)/Zn exchange reaction in KOH solution-I. Exchange current density measurements using the galvanostatic method*, *Electrochimica Acta* 17 (1972) 135-141.
- [78] T. P. Dirkse and N. A. Hampson, *The Zn(II)/Zn exchange reaction in KOH solution-II. Exchange current density measurements using the double-impulse method*, *Electrochimica Acta* 17 (1972) 383-386.

- [79] T. P. Dirkse and N. A. Hampson, *The Zn(II)/Zn exchange reaction in KOH solution-III. Exchange current measurements using the potentiostatic method*, *Electrochimica Acta* 17 (1972) 1113-1119.
- [80] T. P. Dirkse, *The Behavior of the Zinc Electrode in Alkaline Solutions. I. The Effect of Ionic Strength at the Equilibrium Potential*, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1591-1594.
- [81] T. P. Dirkse, *The Behavior of the Zinc Electrode in Alkaline Solutions. II. Reaction Orders at the Equilibrium Potential*, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 541-543.
- [82] T. P. Dirkse, *The Behavior of the Zinc Electrode in Alkaline Solutions : IV. The Effect of Ionic Strength in the Tafel Region*, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1452-1456.
- [83] S. K. Sharma and M. D. Reed, *Raman study of zincate ions in concentrated alkaline solutions*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 1971-1972.
- [84] K. M. El'kind, M. G. Mikhalenko, and V. N. Flerov, *Nature of supersaturated potassium zincate solutions and mechanism of their aging*, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 56 (1978) 1225-1228.
- [85] T. P. Dirkse, *The Behavior of the Zinc Electrode in Alkaline Solutions : V. Supersaturated Zincate Solutions*, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1412-1415.
- [86] Y. Han, et al., *Reduction of N-Nitrosodimethylamine with zero-valent zinc*, *Water research* 47 (2013) 216-224.
- [87] N. Takeno, *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Research Center for Deep Geological Environments, 2005.
- [88] B. Beverskog and I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix Diagrams for Zinc at 25-300°C*, 39 (1997) 107-114.
- [89] P. Delahay, M. Pourbaix, and P. V. Rysselberghe, *Potential-pH Diagram of Zinc and Its Applications to the Study of Zinc Corrosion*, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 101-105.
- [90] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Nace Houston TX and CEBELCOR Brussels (1974).
- [91] H. E. Johnson and J. Leja, *On the Potential/pH Diagrams of the Cu-NH₃-H₂O and Zn-NH₃-H₂O Systems*, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 638-641.
- [92] A. Anderko, et al., *Proceedings of the Symposium on Rechargeable Zinc Batteries*, United States of America 95-14 (1996) 36-47.
- [93] S. M. El-Raghy and M. F. El-Demerdash, *In Mining and Metal Processing II*, eds. P. E. Richardson and R. Woods, Atlanta, 1988, p. 372.

-
- [94] S. M. El-Raghy and M. F. El-Demerdash, *Computation of E_H -pH Diagrams for M-S- H_2O Systems: A New Approach*, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3647-3654.
- [95] D. G. Brokins, *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-Verlag New York (1988).
- [96] K. Wippermann, et al., *The inhibition of zinc corrosion by bisaminotriazole and other triazole derivatives*, Corrosion Science 32 (1991) 205-223.
- [97] D. Cubicciotti, *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 6*, BNES, London, 1992, p. 206.
- [98] T. Xue, et al., *Effect of fluoride ions on the corrosion of aluminium in sulphuric acid and zinc electrolyte*, Journal of Applied Electrochemistry 21 (1991) 238-246.
- [99] B. Skrifvars, *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, Barcelona 1 (1993) 437.
- [100] T. P. Dirkse and N. A. Hampson, *The anodic behaviour of zinc in aqueous KOH solution -I. Passivation experiments at very high current densities*, Electrochimica Acta 16 (1971) 2049-2056.
- [101] P. L. Cabot, et al., *Potentiodynamic passivation of zinc in aqueous potassium hydroxide solutions*, J. Electroanal. Chem. 201 (1986) 85-100.
- [102] P. L. Cabot, et al., *Potentiostatic passivation of zinc in alkaline solutions*, Journal of Applied Electrochemistry 23 (1993) 371-378.
- [103] T. P. Dirkse, D. D. Wit, and R. Shoemaker, *The Anodic Behavior of Zinc in KOH Solutions*, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 442-444.
- [104] R. W. Powers and M. W. Breiter, *The Anodic Dissolution and Passivation of Zinc in Concentrated Potassium Hydroxide Solutions*, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 719-729.
- [105] B. Aurian-Blajeni and M. Tomkiewicz, *The Passivation of Zinc in Alkaline Solutions*, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1511-1515.
- [106] S. Müller, F. Holzer, and O. Haas, *Optimized zinc electrode for the rechargeable zinc-air battery*, Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 895-898.
- [107] D. D. Macdonald, K. M. Ismail, and E. Sikora, *Characterization of the Passive State on Zinc*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3141-3149.
- [108] S. Thomas, et al., *Corrosion of zinc as a function of pH*, Corrosion 68 (2012) 015009/1-015009/9.
- [109] L. M. Baugh and A. Higginson, *Passivation of zinc in concentrated alkaline solution-I. Characteristics of active dissolution prior to passivation*, Electrochimica Acta 30 (1985) 1163-1172.

- [110] M. C. H. McKubre and D. D. Macdonald, *The Dissolution and Passivation of Zinc in Concentrated Aqueous Hydroxide*, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 524-530.
- [111] S. Thomas, et al., *Revisiting zinc passivation in alkaline solutions*, Electrochimica Acta 97 (2013) 192-201.
- [112] H. Yang, et al., *Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives*, Journal of Power Sources 128 (2004) 97-101.
- [113] A. H. L. Goff, et al., *In-situ Raman spectroscopy applied to the study of the deposition and passivation of zinc in alkaline electrolytes*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 263 (1989) 127-135.
- [114] D. D. Macdonald, *Passivity - the key to our metals-based civilization*, Pure and Applied Chemistry 71 (1999) 951-978.
- [115] D. D. Macdonald, *The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects*, Electrochimica Acta 56 (2011) 1761-1772.
- [116] K. Huber, *Anodic formation of coatings on magnesium, zinc, and cadmium*, J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 376-382.
- [117] V. N. Flerov, *Mechanism of discharge of powdered zinc electrodes*, Zhurnal Prikladnoi Khimii 32 (1959) 132-137.
- [118] Z. Nagy and J. O. M. Bockris, *Electrochemistry of porous zinc electrodes in alkaline solutions*, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1129-1136.
- [119] M. B. Liu, G. M. Cook, and N. P. Yao, *Passivation of Zinc Anodes in KOH Electrolytes*, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1663-1668.
- [120] B. E. Conway and C. W. Kannangara, *Zinc oxidation and redeposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions. II. Distinction between dissolution and oxide film formation processes*, Journal of Electrochemical Society 134 (1987) 906-918.
- [121] J. Y. Hout, *The effects of silicate ion on the corrosion of zinc powder in alkaline solutions*, Journal of Applied Electrochemistry 22 (1992) 443-447.
- [122] R. K. Ghavami, Z. Rafiei, and S. M. Tabatabaei, *Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn-MnO₂ alkaline batteries*, Journal of Power Sources 164 (2007) 934-946.
- [123] G. G. Kumar and S. Sampath, *Electrochemical characterization of poly(vinylidene fluoride)-zinc triflate gel polymer electrolyte and its application in solid-state zinc batteries*, Solid State Ionics 160 (2003) 289-300.
- [124] K. Bass, P. J. Wicox, and J. Smith, *Methods for the reduction of shape change and dendritic growth in zinc-based secondary cells*, J. Power Sources 35 (1991) 333-351.

-
- [125] M. Ma, et al., *Electrochemical performance of ZnO nanoplates as anode materials for Ni/Zn secondary batteries*, Journal of Power Sources 179 (2008) 395-400.
- [126] T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Investigations of a New Family of Alkaline-Fluoride-Carbonate Electrolytes for Zinc/Nickel Oxide Cells*, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3237-3241.
- [127] E. G. Gagnon, *Effects of KOH Concentration on the Shape Change and Cycle Life of Zn/NiOOH Cells*, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1989-1995.
- [128] S. Szpak, C. J. Gabriel, and T. Katan, *The Zn-KOH System: Fragmentation of Dendritic Zinc Clusters on Electrode Cycling*, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1063-1069.
- [129] M. Bergman, *Synthesis, preparation and characterization of materials for metal air battery applications*, Master of Science Thesis in Applied Physics. Chalmers University of Technology, Sweden (2013).
- [130] J. T. Nichols, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Zinc electrode cycle-life performance in alkaline electrolytes having reduced zinc species solubility*, Chem. Eng. Commun, 37 (1985) 355-379.
- [131] T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Low-Zinc-Solubility Electrolytes for Use in Zinc/Nickel Oxide Cells*, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 289-294.
- [132] M. M. Jaksic, *Impurity effects on the macromorphology of electrodeposited zinc. II. Causes, appearances and consequences of spongy zinc growth*, Surf. Coat. Technol. 28 (1986) 113-127.
- [133] M. M. Jaksic, *Impurity effects on the macromorphology of electrodeposited zinc. III: Potential sweep analysis*, Surf. Coat. Technol. 29 (1986) 95-104.
- [134] J. O. M. Bockris, Z. Nagy, and D. Drazic, *On the morphology of zinc electrodeposition from alkaline solutions*, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 30-41.
- [135] D. T. Chin, R. Sethi, and J. McBreen, *Zinc electrode morphology in alkaline solutions. I. Study of alternating voltage modulation on a rotating disk electrode*, Journal of Electrochemical Society 129 (1982) 2677-2685.
- [136] J. W. Diggle, R. J. Fredericks, and A. C. Reimschuessel, *Crystallographic and morphological studies of electrolytic zinc dendrites grown from alkaline zincate solutions*, Journal of materials science 8 (1973) 79-87.
- [137] J. L. Zhu and Y. H. Zhou, *Effects of ionomer films on secondary alkaline zinc electrodes*, Journal of Power Sources 73 (1998) 266-270.
- [138] M. A. Dzieciuch, N. Gupta, and H. S. Wroblowa, *Rechargeable cells with modified manganese dioxide cathodes*, Journal of Electrochemical Society 135 (1988) 2415-2418.

- [139] E. M. Jost. *Nickel-zinc battery system having an aqueous electrolyte consisting of potassium hydroxide and potassium carbonate*, US **1969**/3485673 A.
- [140] M. Eisenberg, *Alkaline galvanic cells*, US **1975**/3920475 A.
- [141] M. Cheiky and W. Hago, *Silver-zinc alkaline rechargeable battery (stacking order)*, US **2004**/6743548 B2.
- [142] M. Liang, et al., *Synergistic effect of polyethylene glycol 600 and polysorbate 20 on corrosion inhibition of zinc anode in alkaline batteries*, J. Appl. Electrochem. 41 (**2011**) 991-997.
- [143] J. Zhu, Y. Zhou, and C. Gao, *Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution*, Journal of Power Sources 72 (**1998**) 231-235.
- [144] Y. Ein-Eli and M. Auinat, *The Behavior of Zinc Metal in Alkaline Solution Containing Organic Inhibitors : I. Electrochemical Studies of Zinc*, J. Electrochem. Soc. 150 (**2003**) A1606-A1613.
- [145] Y. Ein-Eli, M. Auinat, and D. Starosvetsky, *Electrochemical and surface studies of zinc in alkaline solutions containing organic corrosion inhibitors*, Journal of Power Sources 114 (**2003**) 330-337.
- [146] T. Cohen-Hyams, Y. Ziengerman, and Y. Ein-Eli, *In situ STM studies of zinc in aqueous solutions containing PEG DiAcid inhibitor: Correlation with electrochemical performances of zinc-air fuel cells*, Journal of Power Sources 157 (**2006**) 584-591.
- [147] K. Kim, et al., *Anions of organic acids as gas suppressants in zinc-air batteries*, Materials Research Bulletin 45 (**2010**) 262-264.
- [148] R. E. F. Einerhand, W. H. M. Visscher, and E. Barendrecht, *Hydrogen production during zinc deposition from alkaline zincate solutions*, J. Appl. Electrochem. 18 (**1988**) 799-806.
- [149] V. Ravindran and V. S. Muralidharan, *Cathodic processes on zinc in alkaline zincate solutions*, Journal of Power Sources 55 (**1995**) 237-241.
- [150] C. Chakkaravarthy, A. K. A. Waheed, and H. V. K. Udupa, *Zinc-air alkaline batteries-A review*, Journal of Power Sources 6 (**1981**) 203-228.
- [151] C. W. Lee, et al., *Studies on suppression of hydrogen evolution reaction for Zinc/air fuel cell*, Materials Science Forum Vols. 539-543 (**2007**) 1427-1430.
- [152] C. W. Lee, et al., *Novel electrochemical behavior of zinc anodes in zinc/air batteries in the presence of additives*, Journal of Power Sources 159 (**2006**) 1474-1477.
- [153] J. Jindra, J. Mrha, and M. Musilová, *Zinc-air cell with neutral electrolyte*, J. Appl. Electrochem. 3 (**1973**) 297-301.

- [154] L. Jörissen, *Bifunctional oxygen/air electrodes*, Journal of Power Sources 155 (2006) 23-32.
- [155] N. Fujiwara, et al., *Reversible air electrodes integrated with an anion-exchange membrane for secondary air batteries*, Journal of Power Sources 196 (2011) 808-813.
- [156] A. Verma and S. Basu, *Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell*, Journal of Power Sources 145 (2005) 282-285.
- [157] T. D. Ping, et al., *Alkaline polymer electrolyte fuel cells: Principle, challenges, and recent progress*, Science China Chemistry 53 (2010) 357-364.
- [158] A. V. Nemukhin, et al., *On the Origin of Potential Barrier for the Reaction $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ in Water: Studies by Using Continuum and Cluster Solvation Methods*, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1734-1740.
- [159] J. P. Birk. *Acid-Base Equilibria*. Accessed 11 November 2014: http://www.public.asu.edu/~jpbirk/CHM-115_BLB/ClassNotes/chpt16.pdf.
- [160] Y. Li and H. Dai, *Recent advances in zinc-air batteries*, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5257-5275.
- [161] H. H. Cheng and C. S. Tan, *Reduction of CO_2 concentration in a zinc/air battery by absorption in a rotating packed bed*, Journal of Power Sources 162 (2006) 1431-1436.
- [162] E. Keskes, et al., *A physical absorption process for the capture of CO_2 from CO_2 -rich natural gas streams*, American Institute of Chemical Engineers, Annual Meeting (2008).
- [163] S. I. Plasynski and Z. Y. Chen, *Review of CO_2 capture technologies and some improvement opportunities*, in Fall Symposium Whashington DC 45 (2000) 644-649.
- [164] J. F. Drillet, et al., *Influence of CO_2 on the stability of bifunctional oxygen electrodes for rechargeable zinc/air batteries and study of different CO_2 filter materials*, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 368-371.
- [165] J. R. Jaunsen. A. United States Naval Academy, *The Behavior and Capabilities of Lithium Hydroxide Carbon Dioxide Scrubbers in a Deep Sea Environment*, USNA-TSPR-157 (1989).
- [166] S. Bishnoi and G. T. Rochelle, *Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility*, Chemical Engineering Science 55 (2000) 5531-5543.
- [167] W. Bouhamra and E. Alper, *Reaction kinetics of carbon dioxide, carbonyl sulfide and carbon disulfide with aqueous 2-(2-aminoethylamino) ethanol*, Chem. Eng. Tech. 23 (2000) 421-423.

- [168] A. Aroonwilas and A. Veawab, *Characterization and Comparison of the CO₂ Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column*, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2228-2237.
- [169] J. T. Cullinane and G. T. Rochelle, *Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Potassium Carbonate and Piperazine*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 2531-2545.
- [170] ReVolt Develops Rechargeable High Energy Zinc-Air Battery. Accessed 11 November 2014: <http://www.evwind.es/2009/10/30/revolt-develops-rechargeable-high-energy-zinc-air-battery/2019>.
- [171] R. Othman, et al., *Hydroponics gel as a new electrolyte gelling agent for alkaline zinc-air cells*, Journal of Power Sources 103 (2001) 34-41.
- [172] R. Othman, A. H. Yahaya, and A. K. Arof, *Zinc-air cell with KOH-treated agar layer between electrode and electrolyte containing hydroponics gel*, J. New Mat. Electrochem. Syst. 5 (2002) 177-182.
- [173] A. A. Mohamad, *Zn/gelled 6M KOH/O₂ zinc-air battery*, Journal of Power Sources 159 (2006) 752-757.
- [174] C. C. Hu and C. Y. Chang, *Anodic stripping of zinc deposits for aqueous batteries: effects of anions, additives, current densities, and plating modes*, Materials Chemistry and Physics 86 (2004) 195-203.
- [175] C. J. Lan, C. Y. Lee, and T. S. Chin, *Tetra-alkyl ammonium hydroxides as inhibitors of Zn dendrite in Zn-based secondary batteries*, Electrochimica Acta 52 (2007) 5407-5416.
- [176] R. F. Thornton and E. J. Carlson, *Properties of Alternate Electrolytes for Secondary Zinc Batteries*, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1448-1452.
- [177] T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Rechargeable zinc cell with alkaline electrolyte which inhibits shape change in zinc electrode*, US 1994/5302475.
- [178] Y. C. Chang, *A kinetic model for the anodic dissolution of zinc in alkaline electrolyte with sodium metasilicate additions*, Electrochimica Acta 41 (1996) 2425-2432.
- [179] G. X. Zhang, *Zinc as an Energy Carrier for Energy Conversion and Storage*, ECS Transactions 16 (2009) 47-59.
- [180] A. R. Mainar, et al., *Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview*, Int. J. Energy Res. 40 (2016) 1032-1049.
- [181] L. M. Baugh and A. R. Baikie, *Passivation of zinc in concentrated alkaline solution—II. Role of various experimental factors and the distinction between the solid-state and dissolution—precipitation mechanisms*, Electrochimica Acta 30 (1985) 1173-1183.

- [182] L. Binder and K. Kordesch, *Corrosion of zinc electrode mixtures in alkaline media*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 180 (1984) 495-510.
- [183] T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Low zinc solubility electrolytes for use in zinc/nickel oxide cells*, Journal of Electrochemical Society 140 (1993) 289-294.
- [184] J. T. Nichols, F. R. McLarnon and E. J. Cairn, *Zinc electrode cycle-life performance in alkaline electrolytes having reduced zinc species solubility*, Chem. Eng. Commun. 37 (1985) 355-379.
- [185] M. Minakshi, D. Appadoo, and D. E. Martin, *The Anodic Behavior of Planar and Porous Zinc Electrodes in Alkaline Electrolyte*, Electrochem. Solid-State Lett. 13 (2010) A77-A80.
- [186] C. K. Yap, et al., *Synthesis of zinc oxide by zinc-air system*, Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 934-938.
- [187] M. Hilder, B. Winther-Jensen, and N. B. Clark, *The effect of binder and electrolyte on the performance of thin zinc-air battery*, Electrochimica Acta 69 (2012) 308-314.
- [188] F. W. T. Goh, et al., *Ag nanoparticle-modified MnO₂ nanorods catalyst for use as an air electrode in zinc-air battery*, Electrochimica Acta 114 (2013) 598-604.
- [189] Y. Liu, et al., *Boron and Nitrogen Codoped Nanodiamond as an Efficient Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction*, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 14992-14998.
- [190] D. U. Lee, et al., *Morphologically controlled Co₃O₄ nanodisks as practical bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air battery applications*, Electrochemistry Communications 43 (2014) 109-112.
- [191] B. Li, et al., *Co₃O₄ nanoparticles decorated carbon nanofiber mat as binder-free air-cathode for high performance rechargeable zinc-air batteries*, Nanoscale 7 (2015) 1830-1838.
- [192] G. Du, et al., *Co₃O₄ nanoparticle-modified MnO₂ nanotube bifunctional oxygen cathode catalysts for rechargeable zinc-air batteries*, Nanoscale 5 (2013) 4657-4661.
- [193] T. An, et al., *Co₃O₄ nanoparticles grown on N-doped Vulcan carbon as a scalable bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries*, RSC Adv. 5 (2015) 75773-75780.
- [194] Y. Li, et al., *Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts*, Nat. Commun 4 (2013) doi:10.1038/ncomms2812.
- [195] M. Prabu, P. Ramakrishnan, and S. Shanmugam, *CoMn₂O₄ nanoparticles anchored on nitrogen-doped graphene nanosheets as bifunctional electrocatalyst for*

- rechargeable zinc–air battery*, *Electrochemistry Communications* 41 (2014) 59-63.
- [196] D. U. Lee, et al., *Synergistic Bifunctional Catalyst Design based on Perovskite Oxide Nanoparticles and Intertwined Carbon Nanotubes for Rechargeable Zinc–Air Battery Applications*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 902-910.
- [197] Z. Chen, et al., *Highly active and durable core-corona structured bifunctional catalyst for rechargeable metal-air battery application*, *Nano Lett.* 12 (2012) 1946-1952.
- [198] D. U. Lee, et al., *Highly active Co-doped LaMnO₃ perovskite oxide and N-doped carbon nanotube hybrid bi-functional catalyst for rechargeable zinc–air batteries*, *Electrochemistry Communications* 60 (2015) 38-41.
- [199] K. N. Jung, et al., *One-dimensional manganese-cobalt oxide nanofibres as bi-functional cathode catalysts for rechargeable metal-air batteries*, *Scientific Reports* 5 (2015) 7665.
- [200] Y. Zhan, et al., *Mn and Co co-substituted Fe₃O₄ nanoparticles on nitrogen-doped reduced graphene oxide for oxygen electrocatalysis in alkaline solution*, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 16217-16223.
- [201] A. Sumboja, et al., *Manganese Oxide Catalyst Grown on Carbon Paper as an Air Cathode for High-Performance Rechargeable Zinc–Air Batteries*, *Chem. Plus. Chem* 80 (2015) 1341-1346.
- [202] Z. Chen, et al., *Manganese dioxide nanotube and nitrogen-doped carbon nanotube based composite bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air battery*, *Electrochimica Acta* 69 (2012) 295-300.
- [203] H. Ma and B. Wang, *A bifunctional electrocatalyst α -MnO₂-LaNiO₃/carbon nanotube composite for rechargeable zinc–air batteries*, *RSC Adv.* 4 (2014) 46084–46092.
- [204] X. Ge, et al., *Dual-Phase Spinel MnCo₂O₄ and Spinel MnCo₂O₄/Nanocarbon Hybrids for Electrocatalytic Oxygen Reduction and Evolution*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 12684-12691.
- [205] X. Liu, et al., *Integrating Ni Co Alloys with Their Oxides as Efficient Bifunctional Cathode Catalysts for Rechargeable Zinc–Air Batteries*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 9654-9658.
- [206] M. Prabu, K. Ketpang, and S. Shanmugam, *Hierarchical nanostructured NiCo₂O₄ as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc–air batteries*, *Nanoscale* 6 (2014) 3173-3181.
- [207] C. W. Lee, et al., *Preliminary comparative studies of zinc and zinc oxide electrodes on corrosion reaction and reversible reaction for zinc/air fuel cells*, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1588-1591.

- [208] R. C. Kainthla and David J. Manko, *Anodic zinc electrode for use in an alkaline based electrochemical cell*, US **2003**/0113630 A1.
- [209] F. U. Lewis and E. Ohio, *Zinc anode for an electrochemical cell*, US **2000**/6022639.
- [210] M. Maa, et al., *Electrochemical performance of ZnO nanoplates as anode materials for Ni/Zn secondary batteries*, Journal of Power Sources 179 (**2008**) 395–400.
- [211] C. C. Yang and S. J. Lin, *Improvement of high-rate capability of alkaline Zn-MnO₂ battery*, Journal of Power Sources 112 (**2002**) 174-183.
- [212] J. Goldstein, M. Givon, and Y. Zingerman, *Enhanced performance zinc*, US **2000**/3015636.
- [213] N. C. Tang, *Electrode for an electrochemical cell including ribbons*, US **2001**/6221527 B1.
- [214] Y. F. Yuan, et al., *Size and morphology effects of ZnO anode nanomaterials for Zn/Ni secondary batteries*, Nanotechnology 16 (**2005**) 803-808.
- [215] S. I. Smedley and X. G. Zhang, *A regenerative zinc-air fuel cell*, Journal of Power Sources 165 (**2007**) 897-904.
- [216] M. Minakshi, D. Appadoo, and D. E. Martin, *The Anodic Behavior of Planar and Porous Zinc electrodes in Alkaline Electrolyte*, Electrochem. Solid-State Lett. 13 (**2010**) A77-A80.
- [217] J. F. Parker, et al., *Retaining the 3D Framework of Zinc Sponge Anodes upon Deep Discharge in Zn-Air Cells*, Appl. Mater. Interfaces 6 (**2014**) 19471-19476.
- [218] Y. F. Yuan, et al., *Size and morphology effects of ZnO anode nanomaterials for Zn/Ni secondary batteries*, Nanotechnology 16 (**2005**) 803–808.
- [219] O. Haas, *Metal/air batteries: the zinc/air case*, Handbook Fuel Cells, (**2010**).
- [220] K. W. Choi, *Engineering analysis of shape change in zinc secondary electrodes II*, Journal of Electrochemical Society 123 (**1976**) 1628-1637.
- [221] S. Ullah, et al., *Solvothermal Preparation of ZnO Nanorods as Anode Material for Improved Cycle Life Zn/AgO Batteries*, Plos One 8 (**2013**) 1-7.
- [222] J. Phillips, et al., *Pasted zinc electrode for rechargeable nickel-zinc batteries*, US **2010**/291439 A1.
- [223] A. D. Martin, *High-performance zinc-base anodes for zinc-air battery application*, **2012**, Tennessee Technological University.
- [224] B. Yang and Z. Yang, *Structure and improved electrochemical performance of a nanostructured layered double hydroxide-carbon nanotube composite as a novel anode material for Ni-Zn secondary batteries*, RSC Advances 3 (**2013**) 12589-12592.

- [225] S. Huang, et al., *Assembling Exfoliated Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheet/Carbon Nanotube (CNT) Hybrids via Electrostatic Force and Fabricating Nylon Nanocomposites*, J. Phys. Chem. 114 (2010) 16766-16772.
- [226] C. Chen, et al., *Silver Nanoparticles Deposited Layered Double Hydroxide Nanoporous Coatings with Excellent Antimicrobial Activities*, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 780-787.
- [227] M. Q. Zhao, et al., *Hierarchical Composites of Single/Double-Walled Carbon Nanotubes Interlinked Flakes from Direct Carbon Deposition on Layered Double Hydroxides*, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 677-685.
- [228] Z. Zhang, et al., *Enhancement of electrochemical performance with Zn-Al-Bi layered hydrotalcites as anode material for Zn/Ni secondary battery*, Electrochimica Acta 155 (2015) 61-68.
- [229] X. Fan, et al., *The application of Zn-Al-hydrotalcite as a novel anodic material for Ni-Zn secondary cells*, Journal of Power Sources 224 (2013) 80-85.
- [230] B. Yang, Z. Yang, and R. Wang, *Facile synthesis of novel two-dimensional silver-coated layered double hydroxide nanosheets as advanced anode material for Ni-Zn secondary batteries*, Journal of Power Sources 251 (2014) 14-19.
- [231] T. Wang, et al., *The electrochemical performances of Zn-Sn-Al-hydrotalcites in Zn-Ni secondary cells*, Journal of Power Sources 257 (2014) 174-180.
- [232] Y. Liu, et al., *Layered Double Oxides Nano-flakes Derived From Layered Double Hydroxides: Preparation, Properties and Application in Zinc/Nickel Secondary Batteries*, Electrochimica Acta 185 (2015) 190-197.
- [233] X. Fan, et al., *The electrochemical behaviors of Zn-Al-La-hydrotalcite in Zn-Ni secondary cells*, Journal of Power Sources 241 (2013) 404-409.
- [234] R. Wang and Z. Yang, *Synthesis and high cycle performance of Zn-Al-In hydrotalcite as anode materials for Ni-Zn secondary batteries*, RSC Adv. 3 (2013) 19924-19928.
- [235] W. Shi, et al., *Calcined layered double hydroxides as a "biomolecular vessel" for bromelain: Immobilization, storage and release*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 47 (2007) 58-65.
- [236] J. Huang, et al., *Zn-Al layered double oxides as high-performance anode materials for zinc-based secondary battery*, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 7429-7436.
- [237] S. M. Lee, et al., *Improvement in self-discharge of Zn anode by applying surface modification for Zn-air batteries with high energy density*, Journal of Power Sources 227 (2013) 177-184.
- [238] X. Zhu, et al., *Preparation and electrochemical characterization of the alkaline polymer gel electrolyte polymerized from acrylic acid and KOH solution*, Electrochimica Acta 49 (2004) 2533-2539.

- [239] T. Yager, *Rechargeable zinc air battery and anode*, WO **2012/044319** A1.
- [240] C. Zhang, et al., *Study of the performance of secondary alkaline pasted zinc electrode*, J. Appl. Electrochem 31 (**2001**) 1049-1054.
- [241] M. Hilder, B. Winther-Jensen, and N. B. Clarka, *Paper-based, printed zinc-air battery*, Journal of Power Sources 194 (**2009**) 1135-1141.
- [242] R. Othman, A. H. Yahaya, and A. K. Arof, *A zinc-air cell employing a porous zinc electrode fabricated from zinc-graphite-natural biodegradable polymer paste*, Journal of Applied Electrochemistry 32 (**2002**) 1347-1353.
- [243] D. Ozgit, P. Hiralal, and G. A. J. Amaratunga, *Improving Performance and Cyclability of Zinc-Silver Oxide Batteries by Using Graphene as a Two Dimensional Conductive Additive*, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (**2014**) 20752-20757.
- [244] B. Bugnet, D. Doniat, and R. Rouget, *Ceramique conductrice pretraitee par oxydation pour anode de zinc*, WO **2004/013064** A2.
- [245] J. L. Zhu, Y. H. Zhou, and H. Yang, *Effects of lanthanum and neodymium hydroxides on secondary alkaline zinc electrode*, Journal of Power Sources 69 (**1997**) 169-173.
- [246] D. Zeng, et al., *Preparation and electrochemical performance of In-doped ZnO as anode material for Ni-Zn secondary cells*, Electrochimica Acta 56 (**2011**) 4075-4080.
- [247] Y. F. Yuan, et al., *Influence of surface modification with $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ on electrochemical performance of ZnO in Zn/Ni secondary cells*, Journal of Power Sources 165 (**2007**) 905-910.
- [248] R. Jain, et al., *Development of long-lived high-performance zinc-calcium/nickel oxide cells*, Journal of Applied Electrochemistry 22 (**1992**) 1039-1048.
- [249] L. Zhang, et al., *Study of zinc electrodes for single flow zinc/nickel battery application*, Journal of Power Sources 179 (**2008**) 381-387.
- [250] E. G. Gagnon, *Effect of Ten Weight Percent KOH Electrolyte on the Durability of Zinc/Nickel Oxide Cells Containing Zinc Electrodes with Calcium Hydroxide*, J. Electrochem. Soc. 138 (**1991**) 3173-3176.
- [251] H. Malik, *Effect of pH and temperature on the performance of zinc anodes for a risk-based storage tank management approach*, Anti-Corrosion Methods and Materials 55 (**2008**) 243-249.
- [252] H. Karami, M. F. Mousavi, and M. Shamsipur, *A new design for dry polyaniline rechargeable batteries*, Journal of Power Sources 117 (**2003**) 255-259.
- [253] H. Karami, M. F. Mousavi, and M. Shamsipur, *A novel dry bipolar rechargeable battery based on polyaniline*, Journal of Power Sources 124 (**2003**) 303-308.

- [254] H. Karami, et al., *New dry and wet Zn-polyaniline bipolar batteries and prediction of voltage and capacity by ANN*, Journal of Power Sources 154 (2006) 298-307.
- [255] M. Ghaemi, et al., *New advances on bipolar rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc batteries*, Journal of Power Sources 117 (2003) 233-241.
- [256] M. Ghaemi, et al., *New advances on bipolar rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc batteries*, J. Power Sources 117 (2003) 233-241.
- [257] R. Wang, et al., *Superior cycle stability and high rate capability of Zn-Al-In hydrotalcite as negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries*, Journal of Power Sources 251 (2014) 344-350.
- [258] M. Abdallah, A. Y. El-Etre, and M. F. Moustafa, *Amidopoly Ethylamines as Corrosion Inhibitors for Zinc Dissolution in Different Acidic Electrolytes*, Portugaliae Electrochimica Acta 27 (2009) 615-630.
- [259] C. W. Lee, et al., *Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery*, Journal of Power Sources 160 (2006) 1436-1441.
- [260] C. W. Lee, et al., *Effect of additives on the electrochemical behaviour of zinc anodes for zinc/air fuel cells*, Journal of Power Sources 160 (2006) 161-164.
- [261] Y. Zheng, et al., *Effects of barium on the performance of secondary alkaline zinc electrode*, Materials Chemistry and Physics 84 (2004) 99-106.
- [262] J. Vatsalarani, et al., *Stabilization of zinc electrodes with a conducting polymer*, Journal of Power Sources 158 (2006) 1484-1489.
- [263] J. Vatsalarani, et al., *Effect of Polyaniline Coating on "Shape Change" Phenomenon of Porous Zinc Electrode*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1974-A1978.
- [264] J. Huang and Z. Yang, *A one-pot method to prepare a ZnO/Ag/polypyrrole composite for zinc alkaline secondary batteries*, RSC Adv. 5 (2015) 33814-33817.
- [265] Y. F. Yuan, et al., *Effect of ZnO nanomaterials associated with Ca(OH)₂ as anode material for Ni-Zn batteries*, Journal of Power Sources 159 (2006) 357-360.
- [266] R. Wang, et al., *A novel alcohol-thermal synthesis method of calcium zincates negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries*, Journal of Power Sources 246 (2014) 313-321.
- [267] R. K. Ghavami and Z. Rafiei, *Performance improvements of alkaline batteries by studying the effects of different kinds of surfactant and different derivatives of benzene on the electrochemical properties of electrolytic zinc*, Journal of Power Sources 162 (2006) 893-899.
- [268] X. Fan, et al., *The preparation and electrochemical performance of In(OH)₃-coated Zn-Al-hydrotalcite as anode material for Zn-Ni secondary cell*, Electrochimica Acta 92 (2013) 365-370.

- [269] Y. F. Yuan, et al., *Electrochemical performances of Bi based compound film-coated ZnO as anodic materials of Ni-Zn secondary batteries*, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4378-4383.
- [270] T. P. Dirkse, *The behavior of the zinc electrode in alkaline solutions. III. The equilibrium potential*, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1456-1459.
- [271] S. Wang, Z. Yang, and L. Zeng, *Effect of Surface Modification with In(OH)₃ on Electrochemical Performance of Calcium Zincate*, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) A18-A21.
- [272] Z. Feng, et al., *The superior cycling performance of the hydrothermal synthesized carbon-coated ZnO as anode material for zincenickel secondary cells*, *Journal of Power Sources* 276 (2015) 162-169.
- [273] K. Miyazaki, et al., *Suppression of Dendrite Formation of Zinc Electrodes by the Modification of Anion-Exchange Ionomer*, *Electrochemistry* 80 (2012) 725-727.
- [274] W. Gan, et al., *Stable zinc anodes by in situ polymerization of conducting polymer to conformally coat zinc oxide particles*, *J. Appl. Electrochem* 45 (2015) 913-919.
- [275] J. Huang and Z. Yang, *Synthesis of ZnO/polypyrrole composites and an application in Zn/Ni rechargeable batteries*, *RSC Adv.* 4 (2014) 19205-19209.
- [276] S. H. Lee, C. W. Yi, and K. Kim, *Characteristics and Electrochemical Performance of the TiO₂-Coated ZnO Anode for Ni-Zn Secondary Batteries*, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2572-2577.
- [277] M. G. Perez, et al., *Identification of phases in zinc alloy powders using electron backscatter diffraction*, *Materials Science and Engineering A* 424 (2006) 239-250.
- [278] W. R. Osório, C. M. Freire, and A. Garcia, *The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys*, *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 179-191.
- [279] M. Yano, et al., *Effect of additives in zinc alloy powder on suppressing hydrogen evolution*, *Journal of Power Sources* 74 (1998) 129-134.
- [280] Y. F. Yuan, et al., *Preparation and electrochemical performance of nanosized Bi compounds-modified ZnO for Zn/Ni secondary cell*, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6617-6621.
- [281] D. Coates, E. Ferreira, and A. Charkey, *An improved nickel/zinc battery for ventricular assist systems*, *Journal of Power Sources* 65 (1997) 109-115.
- [282] L. C. Woo, et al. *Preparation method of electrode for Zn/air fuel cell by preparing powdered zinc or zinc oxide, compressing it and current collector, and applying pressure to it*, KR 2007/014507 A.
- [283] S. Ullah, et al., *Electrodeposited Zinc Electrodes for High Current Zn/AgO Bipolar Batteries*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3801-3811.

- [284] C. Iwakura, et al., *Charge–discharge characteristics of nickel/zinc battery with polymer hydrogel electrolyte*, Journal of Power Sources 152 (2005) 291-294.
- [285] C. M. Shepherd and H. C. Langelan, *High Rate Battery Electrodes*, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 8-13.
- [286] P. A. Barbic, et al., *Thin-film zinc-manganese dioxide electrodes based on microporous polymer foils*, Journal of Power Sources 79 (1999) 271-276.
- [287] H. Karami and E. Mohammadzadeh, *Synthesis of Cobalt Nanorods by the Pulsed Current Electrochemical Method*, Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 1032-1045.
- [288] Q. H. Tian, et al., *Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices*, Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices 460 (2012) 300-303.
- [289] T. Qinghua and G. Xueyi, *Manufacturing Microporous Foam Zinc Materials with High Porosity By Electrodeposition*, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 26 (2011) 843-846.
- [290] M. Chamoun, et al., *Hyper-dendritic nanoporous zinc foam anodes*, Asia Materials (2015) 1-8.
- [291] C. C. Yang and S. J. Lin, *Improvement of high-rate capability of alkaline Zn-MnO₂ battery*, Journal of Power Sources 112 (2002) 174-183.
- [292] J. Torrent-Burgués and E. Guaus, *Effect of tartaric acid in the electrodeposition of zinc*, J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 643-651.
- [293] R. K. Ghavami and Z. Rafiei, *Performance improvements of alkaline batteries by studying the effects of different kinds of surfactant and different derivatives of benzene on the electrochemical properties of electrolytic zinc*, Journal of Power Sources 162 (2006) 893-899.
- [294] J. Y. Huot and E. Boubour, *Electrochemical performance of gelled zinc alloy powders in alkaline solutions*, Journal of Power Sources 65 (1997) 81-85.
- [295] X. Jin, et al., *Ultra-thin silver electrodes for high power density pulse batteries*, Journal of Power Sources 102 (2001) 124-129.
- [296] T. Burchardt and A. Becquet, *Bifunctional air electrode*, EP 2012/1977475.
- [297] S. Müller, K. Striebel, and O. Haas, *La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃: a stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes*, Electrochimica Acta 39 (1994) 1661-1668.
- [298] J. H. Kim, et al., *Effects of PTFE contents on characteristics of cathode for Zn-air batteries*, Journal of the Korean Electrochemical Society 6 (2003) 203-207.

- [299] Z. Q. Fang, et al., *Preparation and electrochemical property of three-phase gas-diffusion oxygen electrodes for metal air battery*, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5654-5659.
- [300] G. Lin and T. V. Nguyenz, *Effect of Thickness and Hydrophobic Polymer Content of the Gas Diffusion Layer on Electrode Flooding Level in a PEMFC*, *Journal of Electrochemical Society* 152 (2005) A1942-A1948.
- [301] H. Meng and P. K. Shen, *Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction*, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 588-594.
- [302] J. Chottiner, *Size and weight graded multi-layered EAS diffusion electrodes*, EP 1979/0110491 A2.
- [303] M. A. Rahman, X. Wang, and C. Wen, *High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review*, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) A1759-A1771.
- [304] G. Henry, *Air cathode for air depolarized cells*, US 1982/4333993 A.
- [305] E. S. Buzzet, *Metal/air cells and improved air electrodes for use therein*, US 1976/3977901.
- [306] L. Joerissen, *Bifunctional oxygen/air electrodes*, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 23-32.
- [307] V. R. Shepard, Y. G. Smalley, and R. D. Bentz, *Bifunctional metal-air electrode*, US 1994/5306579.
- [308] S. W. Eom, et al., *The roles and electrochemical characterizations of activated carbon in zinc air battery cathodes*, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1592-1595.
- [309] W. H. Zhu, et al., *New structures of thin air cathodes for zinc-air batteries*, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 29-36.
- [310] T. Hyodo, et al., *Denki Kagaku Kogyo Butsuri Kakagku* 62 (1984) 158.
- [311] N. Koshiba, et al., *Air cell electrode and process for preparing its catalyst*, US 1984/4595643.
- [312] N. Golovin, *Methods for making oxygen reduction catalyst using micelle encapsulation and metal-air electrode including said catalyst*, US 2002/6428931 B1.
- [313] E. Ndzebet, *Manganese oxide based electrode for alkaline electrochemical system and method of its production*, US 2002/6780347 B2.
- [314] B. G. Demczyk and C. T. Liu, *Potential distribution on a carbon-based bifunctional air electrode*, *Journal of the Electrochemical Society* 129 (1982) 1159-1164.

- [315] C. T. Liu and J. F. Jackovitz, *Bifunctional gas diffusion electrodes employing wettable, non-wettable layered structure using the mud-caking concept*, US **1994/5318862**.
- [316] Y. Zheng, et al., *Nanostructured Metal-Free Electrochemical Catalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction*, *Small* **8** (2012) 3550-3566.
- [317] S. Maldonado and K. J. Stevenson, *Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes*, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 4707-4716.
- [318] L. Qu, et al., *Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells*, *ACS Nano* **4** (2010) 1321-1326.
- [319] S. Müller, et al., *A study of carbon-catalyst interaction in bifunctional air electrodes for zinc-air batteries*, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2** (1999) 227-2332.
- [320] F. Cheng and J. Chen, *Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts*, *Chemical Society Reviews* **41** (2012) 2172-2192.
- [321] R. Cao, et al., *Recent progress in non-precious catalysts for metal-air batteries*, *Advanced Energy Materials* **2** (2012) 816-829.
- [322] Z. L. Wang, et al., *Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes*, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 7746-7786.
- [323] P. C. Foller, *Improved slurry zinc/air systems as batteries for urban vehicle propulsion*, *Journal of Applied Electrochemistry* **16** (1986) 527-543.
- [324] R. Thacker, *Use of palladium-catalyzed air cathodes in a secondary zinc-air cell*, *Energy Conversion* **12** (1972) 17-20.
- [325] V. Neburchilov, et al., *A review on air cathodes for zinc-air fuel cells*, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 1271-1291.
- [326] M. Hamdani, R. N. Singh, and P. Chartier, *Co₃O₄ and Co- based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes*, *International Journal of Electrochemical Science* **5** (2010) 556-577.
- [327] V. Nikolova, et al., *Electrocatalysts for bifunctional oxygen/air electrodes*, *Journal of Power Sources* **185** (2008) 727-733.
- [328] B. Wang, *Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction*, *Journal of Power Sources* **152** (2005) 1-15.
- [329] F. Cheng, et al., *MnO₂-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media*, *Chem. Mater.* **22** (2010) 898-905.
- [330] Y. Gorlin, et al., *Mn₃O₄ Supported on Glassy Carbon: An Active Non-Precious Metal Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction*, *ACS Catalysis* **2** (2012) 2687-2694.

- [331] F. Cheng, et al., *Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on MnO₂ with Vacancies*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 2474-2477.
- [332] J. Feng, et al., *Engineering manganese oxide/nanocarbon hybrid materials for oxygen reduction electrocatalysis*, *Nano Research* 5 (2012) 718-725.
- [333] Y. Liang, et al., *Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction*, *Nature Materials* 10 (2011) 780-786.
- [334] Y. Liang, et al., *Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis*, *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 2013-2036.
- [335] Y. Liang, et al., *Covalent Hybrid of Spinel Manganese-Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts*, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 3517-3523.
- [336] F. Cheng, et al., *Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts*, *Nature Chemistry* 3 (2010) 79-84.
- [337] J. S. Lee, et al., *Ionic liquid modified graphene nanosheets anchoring manganese oxide nanoparticles as efficient electrocatalysts for Zn-air batteries*, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 4148-4154.
- [338] J. S. Lee, et al., *Ketjenblack Carbon Supported Amorphous Manganese Oxides Nanowires as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solutions*, *Nano Lett.* 11 (2011) 5362-5366.
- [339] J. F. Jackovitz and C.-T. Liu, *Bifunctional gas diffusion electrodes employing wettable, non-wettable layered structure using the mud-caking concept*, *US 1994/5318862 A*.
- [340] C. Fierro, et al., *In situ Moessbauer effect spectroscopy of a model iron perovskite electrocatalyst*, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 941-945.
- [341] S. Trasatti, *Physical electrochemistry of ceramic oxides*, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 225-241.
- [342] D. U. Lee, B. J. Kim, and Z. Chen, *One-pot synthesis of a mesoporous NiCo₂O₄ nanoplatelet and graphene hybrid and its oxygen reduction and evolution activities as an efficient bi-functional electrocatalyst*, *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* 1 (2013) 4754-4762.
- [343] H. M. Zhang, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, *Preparation of perovskite-type oxides with large surface area by citrate process*, *Chemistry Letters* 4 (1987) 665-668.
- [344] H. Tanaka and M. Misono, *Advances in designing perovskite catalysts*, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 5 (2001) 381-387.

- [345] J. Suntivich, et al., *Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries*, Nature Chemistry 3 (2011) 546-550.
- [346] N. Yamazoe, et al., *High-performance gas diffusion electrode using large surface area perovskite oxide for zinc-air battery*, Progress in Batteries & Solar Cells 8 (1989) 276-279.
- [347] S. Muller, F. Holzer, and O. Haas, *Progress towards a 20 Ah/12 V electrically rechargeable zinc/air battery Proceedings*, Electrochemical Society 97-18 (1997) 859-868.
- [348] X. Wang, et al., *Studies on the oxygen reduction catalyst for zinc-air battery electrode*, Journal of Power Sources 124 (2003) 278-284.
- [349] K. N. Jung, et al., *Doped Lanthanum Nickelates with a Layered Perovskite Structure as Bifunctional Cathode Catalysts for Rechargeable Metal-Air Batteries*, ACS Applied Materials & Interfaces 5 (2013) 9902-9907.
- [350] T. Tsai and A. Vartek, *Rechargeable metal air electrochemical cell incorporating collapsible cathode assembly*, WO 2003/061057 A1.

“Dime y lo olvido, enséñame y lo recuerdo,
involúcrame y lo aprendo”

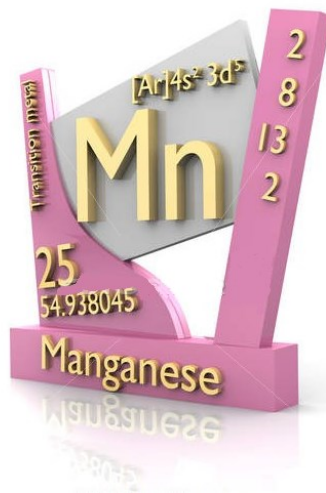
Benjamin Franklin

CAPÍTULO II.

MATERIALES

II. MATERIALES

1. CATALIZADORES: Catalizadores bifuncionales en base a óxidos de manganeso (Mn_xO_y)



1.1. MOTIVACIÓN

Una de las principales limitaciones de las baterías secundarias de zinc-aire es la reducida durabilidad y rendimiento que presentan. Gran parte de este inconveniente se atribuye a los catalizadores utilizados para la reacción de evolución de oxígeno (OER) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR) –carga y descarga de la batería, respectivamente [1-3]-. El elevado sobre-potencial entre ambos procesos electroquímicos da lugar a una baja eficiencia de la batería [2, 4, 5] y la variación continua del estado de oxidación del catalizador durante el ciclado provoca un daño irreversible que fomenta una pérdida continua de su actividad catalítica [6].

Los metales preciosos tales como el platino, han sido los catalizadores más citados y utilizados en los cátodos de aire debido a su elevada actividad catalítica. Desgraciadamente, el elevado coste de estos materiales supone un incremento considerable del precio del producto final [7, 8].

En este contexto, la búsqueda de catalizadores alternativos de bajo coste ha despertado el interés de la comunidad científica. Los metales de transición como los óxidos de manganeso (Mn_xO_y), han sido y son objeto de estudio debido a su elevada actividad catalítica en sistemas electrolíticos acuosos alcalinos y a otras propiedades prácticas como; bajo coste, abundancia, baja toxicidad, etc. [7, 8].

Los catalizadores en base Mn_xO_y pueden adoptar un amplio número de geometrías estructurales con diversas propiedades en función de su estequiometría, fase cristalina, polimorfismo [9-14] y método de síntesis [9, 11, 15-25], donde la morfología [9], porosidad [26] y tamaño de partícula [27] pueden ser parcialmente controlados.

El desarrollo de métodos de síntesis medioambientalmente seguros y económicamente eficientes que produzcan materiales nanoestructurados de estructura compleja es clave para alcanzar un mayor control sobre las propiedades catalíticas de estos materiales [28].

En el presente trabajo, se sintetizaron distintas estequiometrías de óxidos de manganeso, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y α - MnO_2 , mediante métodos de síntesis sencillos. El principal precursor utilizado en la síntesis de estos catalizadores fue el óxido de manganeso electrolítico (EMD), bien conocido por su empleo como catalizador de ORR en pilas comerciales de zinc-aire. Sin embargo, su baja capacidad de catalizar la reacción de evolución de oxígeno (OER) y su rápida corrosión a elevados potenciales, imposibilitan su uso en baterías secundarias de zinc-aire [29].

La principal innovación de este trabajo se basó en la correlación de las propiedades físico-químicas (dependientes de las condiciones de síntesis y estequiometría de los catalizadores en base a Mn_xO_y) con las propiedades electroquímicas resultantes.

1.2. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES Mn_xO_y

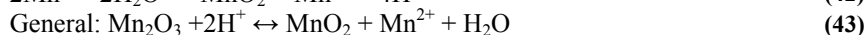
1.2.1. Síntesis de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 a partir del EMD

Los catalizadores Mn_2O_3 y Mn_3O_4 fueron sintetizados a partir de un tratamiento térmico aplicado al dióxido de manganeso electrolítico (EMD) en donde el rango de temperaturas debe de estar comprendido entre 650-850 °C y 850-100 °C, respectivamente [30]. En el presente trabajo la síntesis del Mn_2O_3 se llevó a cabo por tratamiento térmico del EMD aplicando una rampa de temperatura de 5 °C min^{-1} hasta alcanzar una temperatura final de 700 °C que fue mantenida durante 24 horas en atmósfera de aire. De forma análoga, el catalizador Mn_3O_4 fue sintetizado por un tratamiento térmico del EMD durante 2 horas a 1000 °C en atmósfera de aire (rampa de temperatura: 20 °C min^{-1}).

Las muestras, una vez enfriadas a temperatura ambiente, fueron almacenadas en un desecador. A su vez, el catalizador Mn_2O_3 sintetizado fue empleado como precursor de diferentes catalizadores del polimorfo α - MnO_2 .

1.2.2. Síntesis de α - MnO_2 mediante digestión ácida del Mn_2O_3

La formación de MnO_2 mediante digestión ácida se divide en dos etapas bien diferenciadas; la disolución del Mn_2O_3 (**Ec. (41)**) y su posterior dismutación-precipitación (**Ec. (42)**) para formar MnO_2 . La etapa determinante de la reacción es la dismutación del Mn(III) a Mn(IV) y Mn(II) en el sistema electrolítico [31, 32]:



El polimorfo de MnO_2 que se obtiene de la **Ec. (43)** γ -, α - ó β - así como sus combinaciones, depende de la concentración de ácido y de la temperatura utilizada durante la síntesis. La **Fig. 22** muestra el diagrama de la condición concentración-temperatura necesaria para obtener distintos polimorfos [33].

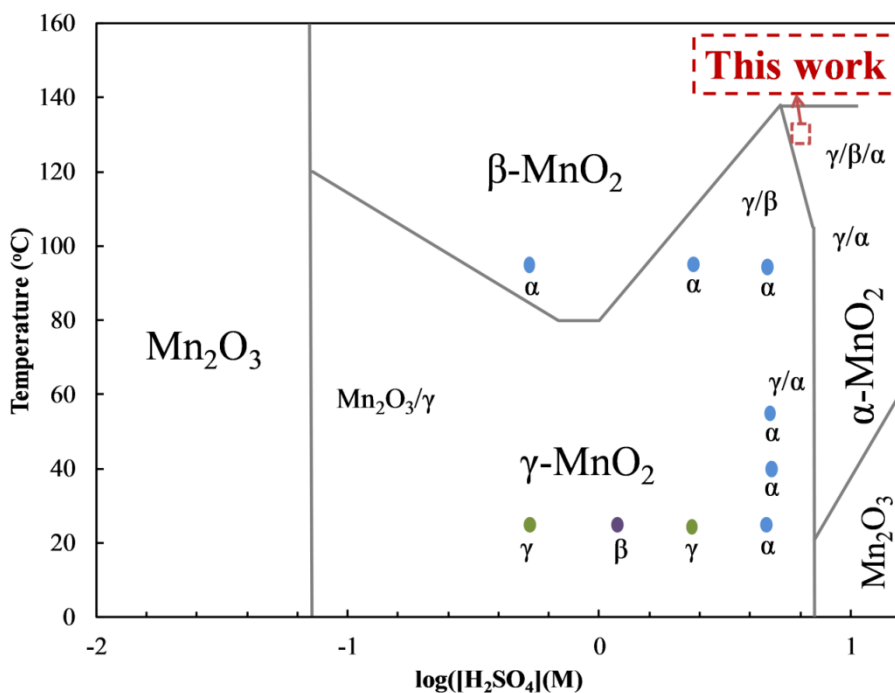


Fig. 22 Diagrama de fases resultante de la digestión ácida a partir del Mn_2O_3 [33]

La transformación cinética del Mn_2O_3 a MnO_2 fue descrita por D. K. Walanda como una reacción auto-catalítica de primer orden (**Ec. (44)**) donde k es una constante y X_A y X_B son las fracciones molares del Mn_2O_3 y del MnO_2 , respectivamente [31].

$$v = k(X_A)(X_B) \quad (44)$$

La adición de diferentes cantidades de Mn_2O_3 a una misma concentración de H^+ varía la cinética de reacción dando lugar a productos MnO_2 de distinto polimorfismo y propiedades. Este fenómeno fue objeto de estudio en el presente trabajo en donde se sintetizaron catalizadores α - MnO_2 variando la relación $H^+ : Mn_2O_3$. En vista de las múltiples posibilidades que ofrece este sistema binario y con el objetivo de centrar este trabajo en el desarrollo de un procedimiento que permitiese reducir los costes de la síntesis de estos materiales, se decidió variar de forma exclusiva la cantidad de Mn_2O_3 adicionada en un medio altamente ácido para aumentar a priori, el rendimiento de la reacción.

Se adicionaron de forma separada 3, 10, 13, 15, 18, 20 y 30 gramos del Mn_2O_3 a un litro de una disolución ácida 6 M de H_2SO_4 (Scharlau, pureza 98%). Las mezclas fueron mantenidas bajo agitación durante 16 horas a 130 °C. Las condiciones de temperatura y concentración de ácido sitúan la síntesis propuesta dentro del zoom que se muestra en la **Fig. 22**. En dicha zona es a priori mayoritaria la formación de la fase α -, que ha sido extensamente investigada por ser la que presenta una mayor actividad catalítica [34].

Cabe destacar que en el desarrollo del presente trabajo se propusieron distintas concentraciones ácidas y temperaturas para obtener el catalizador α - MnO_2 (**Fig. 22**). Sin

embargo, en ninguna de ellas a excepción de la descrita anteriormente, fue posible sintetizar α -MnO₂ de elevada pureza. Es bien conocido que una mayor temperatura favorece cinéticamente la formación de α -MnO₂ (**Ec. (43)**) [31]. Por lo tanto, cuando se utilizaron temperaturas menores de 130 °C se obtuvieron catalizadores α -MnO₂ de baja pureza. Por otro lado, el empleo de mayores concentraciones de H₂SO₄ no permitió obtener la fase α -MnO₂.

Una vez transcurridas las 16 horas de síntesis, las disoluciones fueron filtradas obteniendo en todos los casos un precipitado negro que fue lavado repetidas veces con agua destilada y etanol con el fin de eliminar trazas de ácido superficial. Las muestras sintetizadas fueron posteriormente secadas a 110 °C durante 2 horas y almacenadas en un desecador.

Los catalizadores α -MnO₂ van a ser denominados en función de la cantidad de Mn₂O₃ añadida al medio ácido de reacción; α -MnO₂-3, α -MnO₂-10, α -MnO₂-13, α -MnO₂-15, α -MnO₂-18, α -MnO₂-20 y α -MnO₂-30.

1.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

La estequiometría de las muestras Mn_xO_y fue determinada mediante difracción de rayos X (Bruker XS, D8 equipada con radiación Cu-K α). Los espectros de difracción fueron obtenidos en un rango de 2 θ comprendido entre 10° y 80° con un paso de 0.02° 2 θ y unas cuentas de 2s por paso.

En la identificación de los materiales se empleó la base de datos de compuestos de referencia “Join Commitee on Powder Diffraction Standards ,JCPDS”. Los espectros obtenidos de los distintos catalizadores fueron asignados al EMD (card no. 14-0644), Mn₂O₃ (card no. 01-071-0636), Mn₃O₄ (card. No. 24-0734) y α -MnO₂ (card no. 44-0141).

La **Fig. 23** recoge los espectros de difracción de rayos X obtenidos del precursor EMD y de los catalizadores Mn₂O₃ y Mn₃O₄ -sintetizados a partir de un tratamiento térmico del EMD-, mientras que la **Fig. 24** recoge los espectros de los catalizadores α -MnO₂ – sintetizados mediante digestión ácida de Mn₂O₃-. Los espectros son consecuentes con los asignados por JCPDS e indican una fase única de las muestras sintetizadas.

El tratamiento térmico del precursor de EMD reduce el manganeso a menores estados de valencia, un efecto que promueve cambios estructurales en donde las reacciones que tienen lugar se basan en las **Ec. (45)** y **Ec. (46)**.



La diferencia entre el precursor y las muestras sintetizadas es apreciable. En primer lugar, mientras que el espectro del EMD presenta picos anchos, los espectros del Mn₂O₃ y Mn₃O₄ están compuestos por picos estrechos y bien definidos que indican una elevada cristalinidad.

El tamaño de cristalitas de las muestras fue calculado mediante la ecuación de Scherrer [35] tomando la anchura a media altura (FWHM) del pico de difracción (211) y cuyos valores se muestran en la **Tabla 8**. Se observa que el tamaño de cristalito de la muestra Mn_3O_4 es prácticamente el doble que aquel que presenta el Mn_2O_3 . Este fenómeno está estrechamente relacionado con la mayor temperatura utilizada durante la síntesis del Mn_3O_4 (1000 °C). Los valores de los catalizadores α - MnO_2 están comprendidos entre 19.5 nm (α - MnO_2 -20) y 43.5 nm (α - MnO_2 -18).

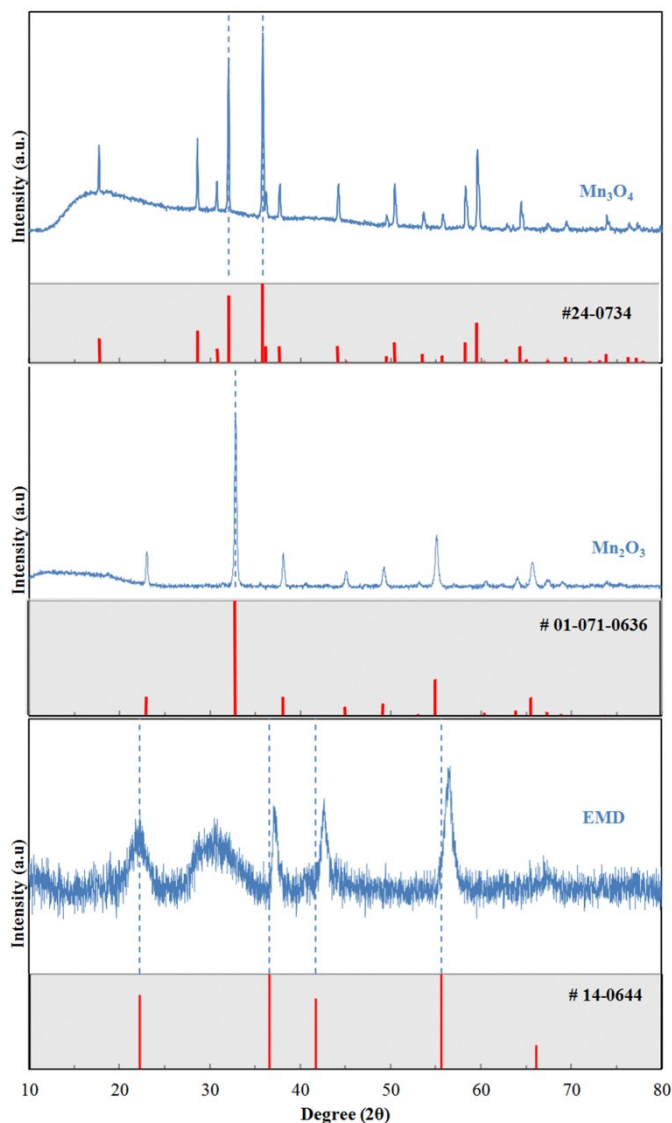


Fig. 23 Espectros de difracción de Rayos X del precursor EMD y los Mn_xO_y sintetizados mediante tratamiento térmico

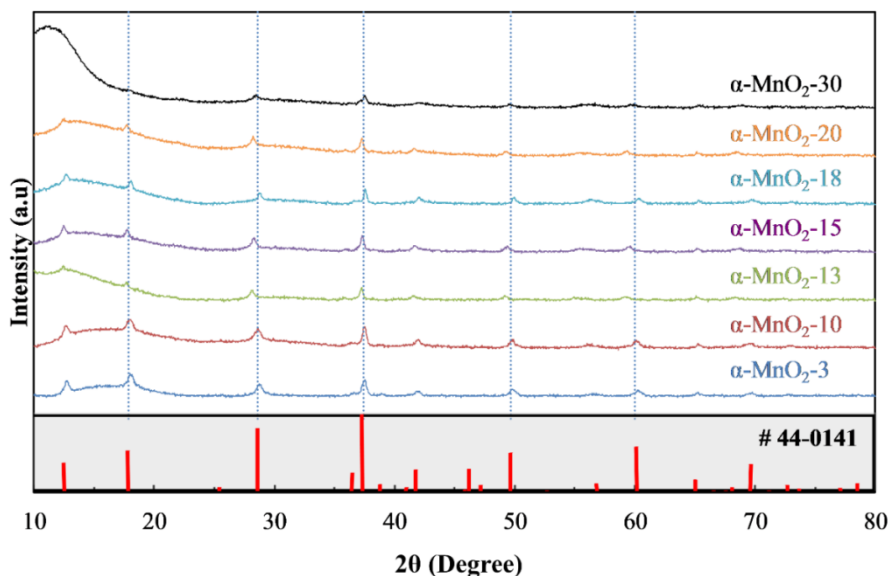


Fig. 24 Espectros de difracción de Rayos X de las muestras α -MnO₂ sintetizadas mediante digestión ácida

Tabla 8 Caracterización físico-química de las muestras Mn_xO_y

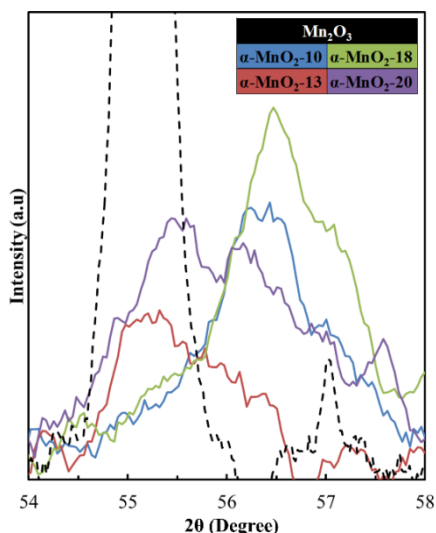
Sample	BET (m ² g ⁻¹)	Crystalite size (nm)	Superficial water (%)	Structural water (%)	Total water (%)
EMD	34.15	N.A	1.00	3.00	4.00
Mn ₂ O ₃	3.33	32.5	0.23	0.09	0.32
Mn ₃ O ₄	0.48	62.3	0.15	0.06	0.21
α -MnO ₂ -3	13.00	25.3	0.93	3.25	4.18
α -MnO ₂ -10	55.58	32.2	4.70	7.28	11.98
α -MnO ₂ -13	46.58	25.6	9.20	2.86	12.06
α -MnO ₂ -15	40.37	27.7	3.60	3.01	6.61
α -MnO ₂ -18	67.36	43.5	19.80	2.74	22.54
α -MnO ₂ -20	38.40	19.5	10.50	2.46	12.96
α -MnO ₂ -30	60.12	24.9	15.00	2.00	17.00

En los espectros de difracción de las muestras α -MnO₂ sintetizadas a partir de la digestión ácida del Mn₂O₃ se observan 5 picos característicos cuya contribución de intensidad supera el 50% en relación al 100% asignado a 37.52° (ver **Tabla 9**). Los picos están situados en 17.86°, 28.84°, 37.52°, 49.86° y 60.27° y están relacionados con el cuerpo central del tetrágono α -MnO₂.

Tabla 9 Intensidad relativa en los catalizadores α - MnO_2 sintetizados en donde I es la intensidad atribuida al pico a analizar e I_0 la respectiva al plano (211) utilizada como referencia

I/I_0 for α - MnO_2 -X based samples								
2 θ (plane)	#44-0141	3	10	13	15	18	20	30
12.58 (110)	37.00	46.83	63.06	34.97	54.77	48.49	35.71	---
17.86 (200)	53.00	60.70	65.01	44.56	56.04	66.69	46.26	---
28.57 (310)	82.00	67.69	61.72	63.03	59.51	60.75	65.19	61.22
37.45 (211)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
41.96 (301)	28.00	35.75	35.69	25.11	30.15	39.14	26.70	32.13
49.70 (411)	50.00	38.97	42.14	38.88	34.12	48.41	38.43	42.68
59.99 (521)	58.00	36.59	42.68	36.29	26.07	47.15	31.08	35.73

La **Fig. 24** indica una fase pura de todos los α - MnO_2 sintetizados y no se aprecian refracciones asociadas al precursor Mn_2O_3 . Sin embargo, en la magnificación de los espectros entre 2θ 54° y 58° (ver **Fig. 25**) se observa que las muestras α - MnO_2 -13 y α - MnO_2 -20 tienen el pico ligeramente desplazado hacia el plano (440) (2θ 55.14°) asignado al Mn_2O_3 (JCPDS No. 01-071-0636). Como se verá en el apartado de electrodos bifuncionales de aire, esta peculiaridad afecta a las propiedades electroquímicas que presentan los catalizadores sintetizados de α - MnO_2 .

**Fig. 25** Espectro DRX magnificado del precursor Mn_2O_3 (línea punteada negra) y cuatro muestras sintetizadas de α - MnO_2 (líneas sólidas de color)

La morfología de las muestras ha sido examinada mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM, Zeiss Gemini Ultraplus). La **Fig. 26** muestra las morfologías obtenidas de los catalizadores Mn_2O_3 y Mn_3O_4 sintetizados a partir del calentamiento térmico del EMD. El material de partida (EMD, **Fig. 26 (a)**) presenta una superficie de partícula porosa, al contrario que los catalizadores Mn_3O_4 y Mn_2O_3 cuyas superficies de partícula son lisas.

El Mn_2O_3 está compuesto por partículas micrométricas con tamaños comprendidos entre 4.5-70 μm que a su vez están constituidas por partículas nanométricas de morfología esférica. El tamaño de dichas nanopartículas está comprendido entre 81.81 y 650 nm. Y. Park et al. [36] observaron una morfología similar mediante otra ruta de síntesis basada en el tratamiento térmico del Mn_3O_4 . Por otro lado, la morfología del catalizador Mn_3O_4 sintetizado en el presente trabajo (**Fig. 26 (c)**) destaca por ser más densa y menos porosa que la del Mn_2O_3 .

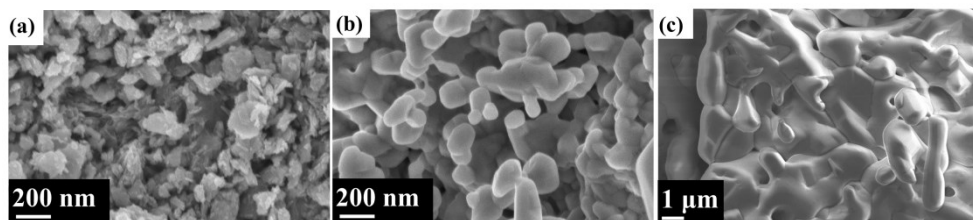


Fig. 26 Micrografías FE-SEM de las muestras (a) EMD, (b) Mn_2O_3 y (c) Mn_3O_4

La **Fig. 27** contiene las micrografías obtenidas por FE-SEM de las muestras $\alpha\text{-MnO}_2$ sintetizadas por digestión ácida del Mn_2O_3 . Las morfologías de los distintos catalizadores $\alpha\text{-MnO}_2$ sintetizados son ligeramente diferentes y se asemejan a láminas, agujas, fibras o barras en función de la muestra. En este sentido, se podría afirmar que la cantidad inicial del Mn_2O_3 utilizado influye en la morfología final de las muestras sintetizadas. Entre ellas, la morfología del catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-3}$ (**Fig. 27 (a)**) es el que más difiere del resto, ya que está compuesto por partículas laminadas lisas de tamaños comprendidos entre 100 y 350 nm. Además, es posible observar partículas en forma de aguja cubriendo la superficie de dichas láminas.

Por otra parte, la morfología de las muestras $\alpha\text{-MnO}_2\text{-10}$, -13, -15, -18 y -30, **Fig. 27 (b); (c); (d); (e) y (g)**, respectivamente, son similares entre sí, partículas con forma de barras dispersadas al azar. Entre estas muestras difiere el grado de aglomeración, longitud, anchura, rugosidad y porosidad de dichas barras. Por último, la morfología de la muestra $\alpha\text{-MnO}_2\text{-20}$ (**Fig. 27 (f)**) es ligeramente diferente a las mencionadas anteriormente, similar a fibras.

En todos los casos, es posible identificar cierta homogeneidad en sus respectivas morfologías, pero no existe una coherencia apreciable acorde con la cantidad inicial de Mn_2O_3 adicionada en la síntesis y la morfología obtenida.

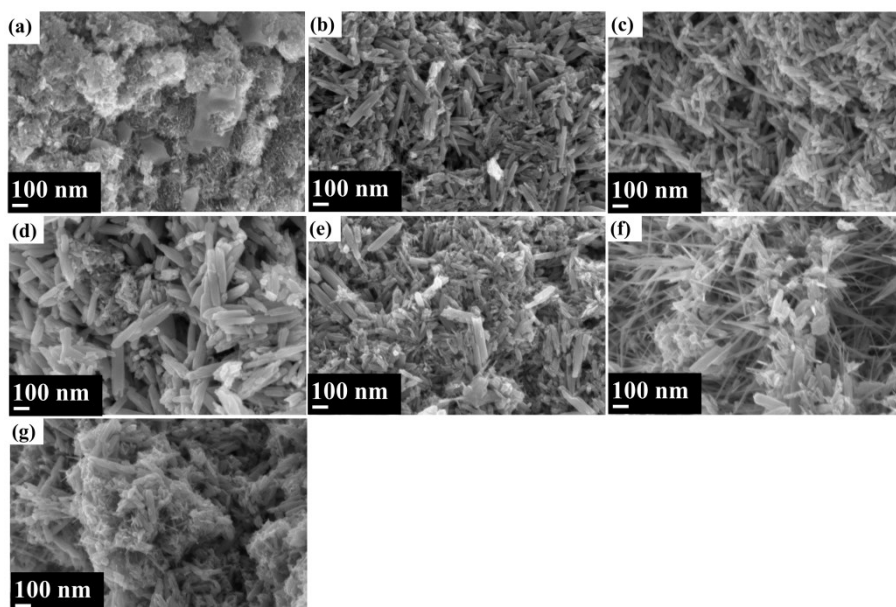


Fig. 27 Micrografías FE-SEM de las muestras (a) α - MnO_2 -3, (b) α - MnO_2 -10, (c) α - MnO_2 -13, (d) α - MnO_2 -15, (e) α - MnO_2 -18, (f) α - MnO_2 -20 y (g) α - MnO_2 -30

La caracterización físico-química de los catalizadores fue completada con medidas del área específica superficial que fue determinada mediante Brunauer-Emmett-Tellet (BET). Los datos fueron obtenidos mediante la fisisorción de N_2 utilizando un ASAP 2020 analyzer (Micromeritics, USA). Los valores de área específica fueron cuantificados a partir de las isotermas de adsorción a una presión relativa (P/P_0) de 0.3 [37]. El acondicionamiento previo de las muestras se basó en una desgasificación a 150 °C durante 5 min y un enfriamiento a vacío durante 7 horas. La rampa de temperatura utilizada fue de 10 °C min^{-1} .

El área superficial BET es una propiedad física que varía en función del método de síntesis o del tratamiento de la muestra [38-41] y se ve afectada por la porosidad y por la rugosidad de las muestras. La **Tabla 8** refleja el efecto que provoca el calentamiento térmico en el área superficial de los catalizadores obtenidos; una reducción de al menos un orden de magnitud respecto al precursor EMD en la muestra Mn_2O_3 (EMD: 34.15 $m^2 g^{-1}$ vs. Mn_2O_3 : 3.33 $m^2 g^{-1}$) e incluso dos órdenes de magnitud en el caso del Mn_3O_4 (0.48 $m^2 g^{-1}$).

En definitiva, el calentamiento térmico aplicado al precursor de EMD además de inducir cambios de fase, también induce cambios morfológicos (**Fig. 26**) y una reducción del área superficial de las muestras sintetizadas. Mediante los ensayos físico-químicos desarrollados, se concluye que el calentamiento térmico reduce drásticamente la microporosidad de los materiales, tal y como respaldan las isotermas de adsorción de N_2 (**Fig. 28**) a bajas presiones relativas.

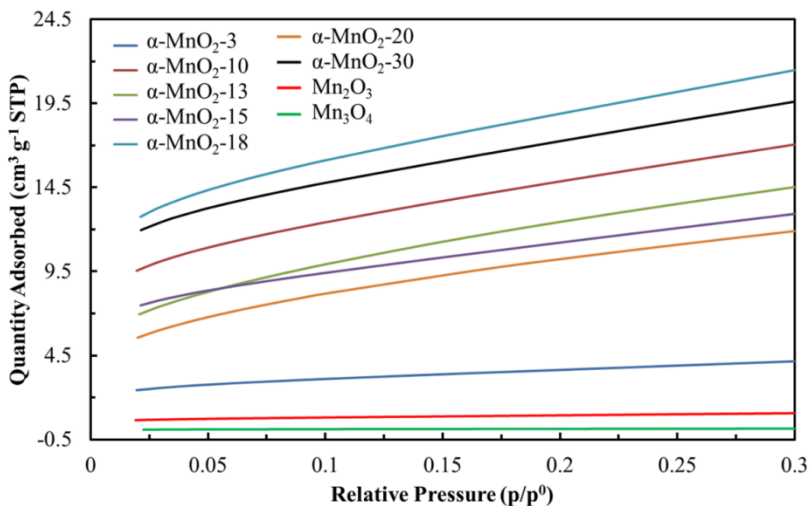


Fig. 28 Isotermas de adsorción del N_2 en el rango de presión relativa comprendida entre 0.05-0.3 obtenida para el cálculo del área superficial BET

Por otro lado, los valores de área superficial BET de las muestras α - MnO_2 sintetizadas por digestión ácida están comprendidos entre 13 y $67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta ruta de síntesis permite incrementar el área superficial respecto al precursor en algunos casos (ver **Tabla 8**). Los distintos valores obtenidos pueden ser asociados a diferentes micro y nanoporosidades que no tienen por qué estar estrictamente relacionados con la cantidad inicial de Mn_2O_3 utilizada en su síntesis. De hecho, después de la formación del α - MnO_2 , la presencia de restos de ácido puede influir en la formación de defectos superficiales. El área superficial y la microporosidad asociada a la región $\leq 0.3 \text{ p/p}^0$ de las isotermas de adsorción (ver **Fig. 28**) disminuye en el siguiente orden; α - MnO_2 -18 > -30 > -10 > -13 > -15 > -20 > -3.

Para comprender los defectos estructurales de los catalizadores de α - MnO_2 obtenidos que provocan alteraciones en el área superficial BET, se determinó el contenido de agua estructural y superficial de todas las muestras [42]. El agua retenida físicamente o agua superficial, fue cuantificada por diferencia de pesada tras someter a las muestras a un calentamiento térmico de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas en atmósfera de aire. El contenido de agua estructural o agua retenida químicamente [43], se calculó igualmente por diferencia de pesada pero aplicando un tratamiento térmico de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

La **Tabla 8** muestra los valores correspondientes al contenido de agua superficial, estructural y total (sumatorio del contenido de agua superficial y estructural). En ellos se aprecia que el agua superficial y el contenido de agua total disminuyen a medida que aumenta la temperatura aplicada en los catalizadores obtenidos por tratamiento térmico del EMD. Este efecto está en consonancia con la reducción observada en el área superficial BET. Ambos parámetros podrían estar relacionados, ya que un mayor valor de área superficial BET está asociado a una mayor rugosidad y/o porosidad y por lo tanto, a la cantidad de agua que puede ser adsorbida en la superficie o al agua ocluida en los poros de las muestras.

Entre las muestras de α - MnO_2 se observa que el catalizador α - MnO_2 -18 presenta mayor contenido de agua superficial, mientras que α - MnO_2 -10 presenta mayor contenido de agua estructural. Tras una revisión profunda del estado del arte no se consiguió encontrar evidencias anteriores que permitieran asociar o relacionar este efecto a la cantidad inicial del precursor Mn_2O_3 adicionado en el proceso de digestión ácida.

No obstante, la evaluación del contenido de agua puede aportar información y ayudar en la justificación sobre el comportamiento electroquímico de estos catalizadores. A partir del modelo de vacantes de cationes [30, 34, 35, 42, 43], Ruetschi relacionó el contenido de agua con la actividad electroquímica de catalizadores en base a óxidos de manganeso. Para ello, estableció una relación del agua estructural con las vacantes (Mn^{4+}) y $Mn(III)$ que a su vez están relacionadas con los defectos de las muestras. Los materiales con mayor contenido de agua retenida químicamente o agua estructural, presentaban mejor comportamiento electroquímico. Además, el contenido de agua alteraba otras propiedades como su densidad y conductividad electrónica que están también intrínsecamente relacionadas con el comportamiento electroquímico de estos catalizadores[43].

Estos defectos estructurales también fueron analizados por Prélot et al. que se basaron en el modelo estructural de Pannetier [44] para explicar que la topografía local de las capas de óxido exteriores influyen en las propiedades de la capa de agua adsorbida. Selvakumar et al. [41] estudiaron distintas morfologías de α - MnO_2 (nanoalambres, nanotubos, nanopartículas y nanoflores). Su estudio concluyó en que la desorción de las moléculas de agua fisisorbidas o químisorbidas influyen de forma decisiva en la morfología y forma del material. Entre las distintas morfologías se estableció que el agua estructural interacciona más fuertemente con los nanotubos de α - MnO_2 que en otras morfologías como las nanoflores de α - MnO_2 .

Los estudios realizados por los investigadores citados anteriormente ponen sobre aviso que la superficie y las propiedades estructurales -en el presente trabajo representado por el área superficial BET y el contenido de agua superficial y estructural-, pueden influir en la actividad catalítica de los materiales sobre la reacción de evolución de oxígeno (OER) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR). En este contexto, la discusión de la caracterización electroquímica que se describe a continuación será soportada con la ayuda de algunas de las propiedades físico-químicas descritas anteriormente.

1.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La actividad catalítica de los materiales Mn_xO_y sintetizados fue evaluada en un electrodo de disco giratorio (RDE). El electrodo de trabajo fue preparado mediante la deposición de una suspensión catalítica de los distintos catalizadores obtenidos sobre un sustrato de carbón vítreo.

La suspensión catalítica se compuso de 9.8 mg de catalizador Mn_xO_y , 9.8 mg de carbón (Vulcan XC-72, Carbot-Corp) y 5 mL de una disolución isopropanol-agua (7:3, v:v). Tras dispersar la mezcla en ultrasonidos durante 10 min, 10 μ l de la misma fue depositada sobre el electrodo de carbón vítreo (\varnothing 5 mm, 0.196 cm^2). El disolvente fue evaporado a temperatura ambiente por rotación del electrodo. La carga de catalizador en el film

depositado fue de $0.1 \text{ mg}_{\text{Mn}_x\text{O}_y} \text{ cm}^{-2}$. El procedimiento establecido se basó en el propuesto por Y. Meng et al. [14] para catalizadores en base a Mn_xO_y .

La celda electroquímica utilizada en la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados fue la que se muestra en la **Fig. 29** en donde una vara de platino y un electrodo reversible de hidrógeno (RHE, Gaskatel GmbH.) fueron empleados como contra-electrodo y electrodo de referencia, respectivamente.

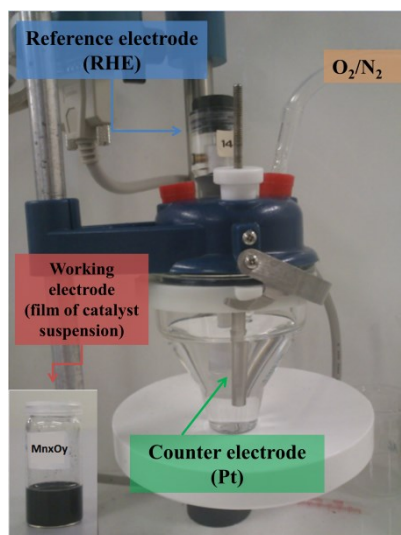


Fig. 29 Celda electroquímica utilizada en la evaluación de la actividad catalítica por RDE

Las medidas electroquímicas fueron llevadas a cabo en un sistema electrolítico acuoso alcalino de 0.1 M de KOH (Sigma-Aldrich, 85% de pureza) para lo que se empleó agua destilada y posteriormente, el electrolito fue saturado con aire sintético (Air Liquide ALPHAGAZ 1 AIR; 20% O_2 , 80% N_2 ; pureza: 5. 0).

Para asegurar la estabilidad de las muestras se realizó un barrido de 5 ciclos consecutivos a los electrodos de trabajo y a una velocidad de rotación de 1600 rpm [45, 46]. En el análisis de la actividad catalítica de los catalizadores sobre la ORR se escogió un rango de voltajes comprendido entre el voltaje del circuito abierto (OCV) y 0.55 V, mientras que para la OER el rango estuvo comprendido entre el OCV y 1.6 V. La velocidad de barrido utilizada en la medida de la actividad catalítica de los catalizadores fue de 5 mV s^{-1} [47].

La **Fig. 30 (a, d)** contiene las curvas originales obtenidas del ensayo electroquímico realizado. Para completar el estudio se calcularon las actividades másicas y las actividades específicas de los catalizadores Mn_xO_y y fueron representadas por las curvas de Tafel, **Fig. 30 (c, f)** y **Fig. 30 (b, e)**, respectivamente.

La actividad másica es un parámetro que refleja la viabilidad de un catalizador ya que conocido su coste, se conoce el coste de la conversión de energía. Para ello, se divide la densidad de corriente por la cantidad de catalizador utilizado. Mediante este valor es posible calcular la actividad específica que refleja la actividad intrínseca del material, es

decir, la actividad catalítica por sitio activo de catalizador. Este parámetro se obtiene dividiendo la actividad másica por la correspondiente área superficial BET [16].

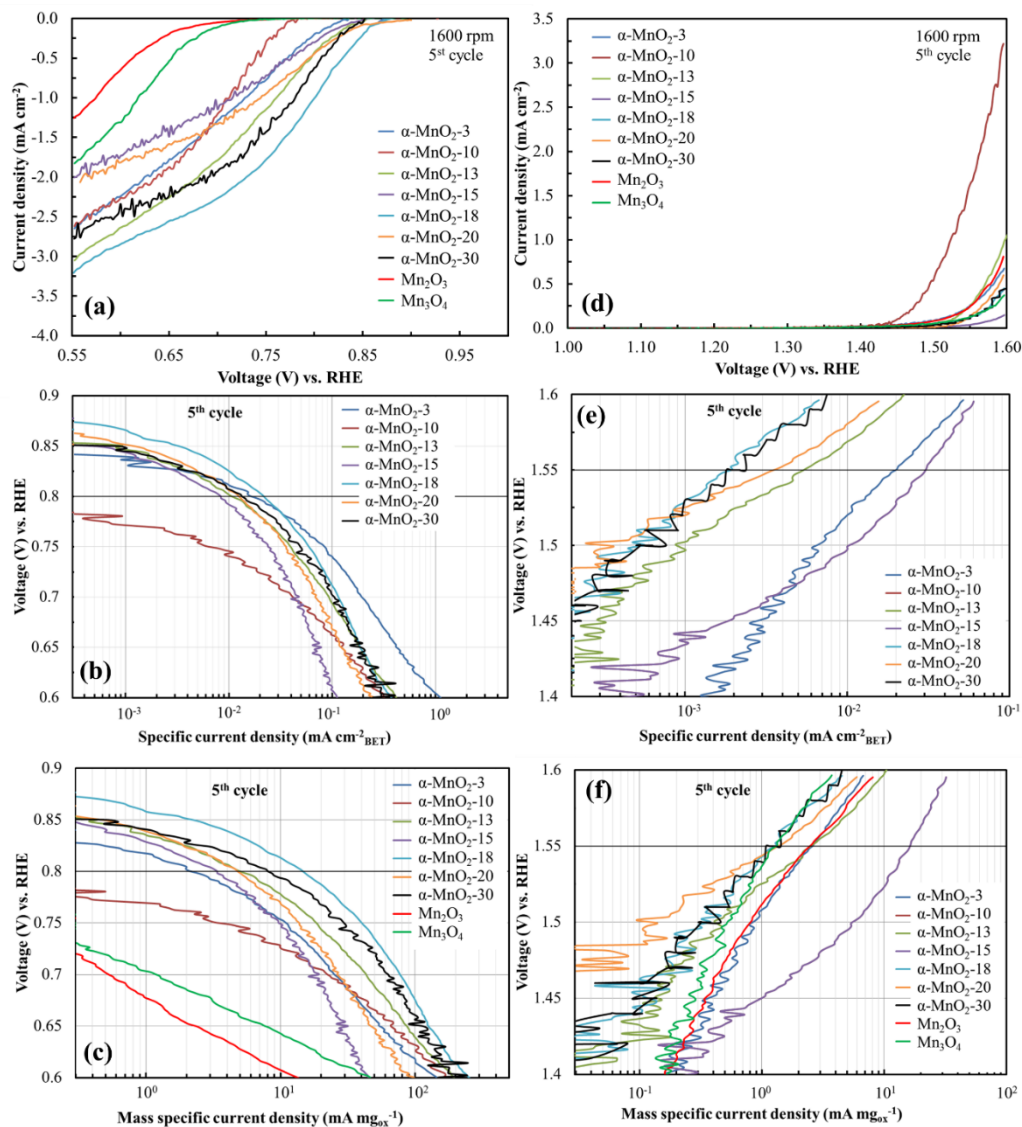
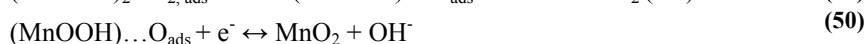
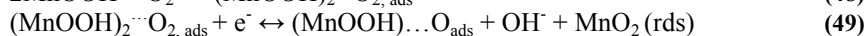


Fig. 30 Curvas de polarización (a) ORR, (d) OER; curvas normalizadas al área superficial BET de (b) ORR y (e) OER – actividad específica -; curvas normalizadas a la masa específica de (c) ORR y (f) OER – actividad másica -

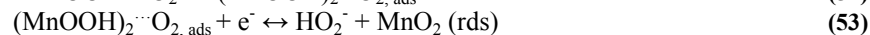
La reacción de reducción de oxígeno (ORR) puede desarrollarse a través de dos rutas principales. La primera de ellas y la más conveniente, es la reducción a través de cuatro electrones (Ec. (47)-(50)). La otra ruta contiene una fase intermedia en donde se produce peróxidos de hidrógeno (H_2O_2) (Ec. (51)-(53)) altamente corrosivos y que fomentan una degradación acelerada de los materiales que componen el electrodo de aire [48]. La ruta de

reducción a través de cuatro electrones es la más común para la mayoría de estructuras cristalográficas de MnO₂ [8].

Reducción mediante la ruta de cuatro electrones



Reducción mediante la ruta de dos electrones, formación de peróxidos



En ambos casos, la primera etapa (**Ec. (47)** y **Ec. (51)**) engloba la conversión del dióxido de manganeso al oxyhidróxido de manganeso (MnOOH), en el cual se produce una adsorción disociativa del oxígeno molecular (**Ec. (48)** y **Ec. (52)**). La etapa determinante en cualquiera de las dos rutas es la transferencia de electrones hacia el oxígeno molecular adsorbido (**Ec. (49)** y **Ec. (53)**).

K. Selvakumar et al. [41] demostraron que el α -MnO₂ con morfologías de nanoalambres y nanobarras (formas similares al presente estudio (**Fig. 27**)) es capaz de reducir el oxígeno mediante la ruta de cuatro electrones. Mediante la teoría de densidad funcional (DFT) demostraron que la reducción directa del oxígeno está asociada a la nanoestructuración del material. Los sitios activos con dos puentes cortos Mn-O distribuidos a lo largo de una distancia óptima Mn-Mn favorecen la adsorción del oxígeno mediante una interacción tipo puente que beneficia la disociación del oxígeno y por lo tanto, la ruta de cuatro electrones.

P.-C. Li et al. [38] confirmaron que la actividad catalítica sobre la ORR en catalizadores puros de α -MnO₂ se produce mediante la ruta de cuatro electrones. En base a las mencionadas publicaciones y teniendo en cuenta que la morfología de las muestras sintetizadas en el presente trabajo es nanométrica, se ha asumido que la reducción de oxígeno de los catalizadores α -MnO₂ se produce mediante la ruta de cuatro electrones.

La **Tabla 10** compara las actividades específicas y másicas sobre la ORR y OER de los catalizadores sintetizados. Este estudio se llevó a cabo fijando un potencial de corte de 0.8 V vs. RHE para la ORR y a 1.55 V vs. RHE para la OER [16]. Los catalizadores α -MnO₂-18 y α -MnO₂-10 destacan frente al resto de catalizadores α -MnO₂ sintetizados ya que son los más activos sobre la ORR y OER, respectivamente. Sus actividades catalíticas no solo destacan frente a los demás catalizadores Mn_xO_y sintetizados, sino que también superan a otros catalizadores α -MnO₂ reportados anteriormente en el estado del arte [9, 12, 14, 49]. En el caso del α -MnO₂-18, se obtiene una actividad másica de 14.78 A g⁻¹_{ox} a 0.8 V vs. RHE, siendo este resultado superior a cualquiera publicado hasta la fecha para un catalizador α -MnO₂ [49].

Cabe señalar que las actividades obtenidas por Y. Meng et al. [14] (reflejadas en la **Tabla 10**) están referidas para un voltaje de 1.679 V vs. RHE sobre la OER. En el presente trabajo los catalizadores no fueron expuestos a potenciales mayores de 1.6 V vs. RHE debido a la ausencia de un binder que asegurase la estabilidad del electrodo a mayores

voltajes, ya que la capa catalítica podría ser despegada debido a la evolución de hidrógeno. En este contexto, se ha reportado la densidad de corriente a 1.60 V vs. RHE.

Tabla 10 Comparativa de las corrientes específicas superficiales y másicas para la ORR (0.8 V vs. RHE) y OER (1.55 V vs. RHE)

Sample	$J_k(0.8V)$ ($\mu A\ cm^{-2}_{BET}$)	$J_k(0.8V)$ ($A\ g^{-1}_{ox}$)	$J_{1.55V}$ ($\mu A\ cm^{-2}_{BET}$)	$J_{1.55V}$ ($A\ g^{-1}_{ox}$)	Ref.
Mn_2O_3	---	---	---	2.41	This work
Mn_3O_4	---	---	---	1.33	This work
α - MnO_2 -3	16.07	2.09	20.17 (51.9*)	2.62 (6.8*)	This work
α - MnO_2 -10	---	---	30.19 (60.1*)	16.18 (32.2*)	This work
α - MnO_2 -13	10.49	4.89	5.55 (22*)	2.58 (10.6*)	This work
α - MnO_2 -15	8.36	3.37	0.96	0.38	This work
α - MnO_2 -18	21.94	14.78	1.95	1.31	This work
α - MnO_2 -20	12.48	4.79	3.43	1.32	This work
α - MnO_2 -30	13.40	8.06	1.80	1.08	This work
α - MnO_2 (nanorod SF)	6 ($147\ m^2\ g^{-1}$)	8.8	---	---	[49]
α - MnO_2	6.4 ($112\ m^2\ g^{-1}$)	7.2	20.89**	23.40**	[14]
α - MnO_2 - HT	--- ($67\ m^2\ g^{-1}$)	---	26.41**	17.7**	[14]
α - MnO_2 /C	10 ($8\ m^2\ g^{-1}$)	0.8	---	---	[9]
α - MnO_2 (nanorod)	2 ($19.5\ m^2\ g^{-1}$)	0.38	---	---	[12]
α - MnO_2 (nanotube)	1 ($26\ m^2\ g^{-1}$)	0.26	---	---	[12]

* A 1.6 V vs. RHE ** A 1.697 V vs. RHE (potencial convertido)

Los catalizadores Mn_3O_4 y Mn_2O_3 sintetizados mediante el precursor EMD, presentan bajos valores de actividad catalítica sobre la ORR respecto a los catalizadores α - MnO_2 (Fig. 30 (c)). Este hecho está asociado a la estructura de estos materiales, ya que los túneles (2x2) de los catalizadores α - MnO_2 presentan una mayor actividad intrínseca respecto a los materiales laminados debido a la mayor accesibilidad del agua y a los defectos del material [14]. Entre los distintos polimorfos de MnO_2 se ha demostrado que la actividad catalítica sobre la ORR sigue el siguiente orden; α - > β - > γ - MnO_2 . Este hecho es atribuido tanto al tamaño de túnel como a la conductividad eléctrica de estas estructuras.

Recientemente, J. Liu et al. [50] demostraron una mejora significativa en la actividad catalítica sobre la ORR en catalizadores de Mn_3O_4 . Para ello sintetizaron distintas morfologías de Mn_3O_4 ; nanopartículas cortas (NP-S), nanopartículas largas (NP-L), nanoláminas y nanohilos. Reportaron valores de $16.4\ A\ g^{-1}_{ox}$ a 0.83 V para NP-S. La misma metodología fue reportada por K. Selvakumar et al [40] pero aplicada en catalizadores bifuncionales de α - MnO_2 con distintas morfologías; nanopartículas (NP), nanoalambres (NW) y nanotubos (NT). Entre ellos, la morfología NW presentaba la mayor actividad catalítica sobre la ORR y OER. Este fenómeno fue asociado a las energías superficiales y a

la adsorción del agua en la superficie de las partículas ya que, la forma del material influye en la cantidad de agua retenida físicamente (superficial) y químicamente (estructural), tal y como se ha discutido previamente. Ambos grupos [40, 50] señalaban que la morfología de los catalizadores está relacionada con su actividad catalítica y que existe una correlación de la actividad catalítica sobre la ORR con los planos expuestos preferencialmente - (001) en nanoláminas (NF) de Mn_3O_4 [50] y (310) en NW $\alpha\text{-MnO}_2$ [40], ya que termodinámicamente la transferencia de electrones es más simple-.

Por lo tanto, la naturaleza de los planos expuestos de los óxidos de manganeso es otro factor influyente en las actividades electroquímicas [51]. La relación de la actividad catalítica con la contribución de los planos se planteó a partir de los valores reflejados en la **Tabla 9**. K. Selvakumar et al. [40] demostraron la interacción de los planos (310) y (200) de catalizadores $\alpha\text{-MnO}_2$ con las moléculas de agua.

Entre las muestras sintetizadas se observa que el segundo plano preferente de las muestras $\alpha\text{-MnO}_2\text{-18}$ y $\alpha\text{-MnO}_2\text{-10}$ es el (200), al contrario que el resto de catalizadores $\alpha\text{-MnO}_2$ cuya segunda contribución está asociada al plano (310). Dichas muestras presentan las mayores actividades catalíticas sobre la ORR y OER respecto al resto de muestras sintetizadas (ver **Fig. 30**). La mayor actividad catalítica podría estar relacionado con lo reportado por Ruetschi [30, 43], ya las muestras $\alpha\text{-MnO}_2\text{-18}$ y $\alpha\text{-MnO}_2\text{-10}$ son las que presentan mayor contenido de agua superficial y estructural, respectivamente.

Los valores del contenido de agua superficial y de la actividad másica sobre la ORR de las muestras sintetizadas están correlacionados variando en la misma secuencia tal y como se refleja en la **Tabla 8** y la **Tabla 9**. La muestra $\alpha\text{-MnO}_2\text{-15}$ es la única que no cumple con lo anteriormente expuesto, ya que a pesar de presentar un área superficial BET elevado ($40.37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) similar a las muestras $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ ($46.58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y $\alpha\text{-MnO}_2\text{-20}$ ($38.40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) tiene una reducida actividad catalítica. Este comportamiento podría asociarse a su cristalografía en donde la contribución en los planos (310), (110) y (200) es parecida y menor del 60% en cualquiera de ellos.

En definitiva, la distribución cristalográfica de los planos en términos de intensidad que se observa en la **Tabla 9** y el contenido de agua -ya sea estructural o superficial-, podrían estar relacionados con las actividades catalíticas sobre la ORR y OER en las muestras $\alpha\text{-MnO}_2$ sintetizadas. En este sentido, la actividad catalítica está relacionada con los defectos estructurales o de superficie creados durante la digestión ácida del Mn_2O_3 [34] en donde se producen mayores defectos (vacantes de cationes relacionados con el agua estructural) cuando el crecimiento y la precipitación de los cristalitos son mayores. Es decir, el aumento de la concentración de ácido permite obtener cristalitos de mayor tamaño y los mencionados defectos en la estructura del MnO_2 [34].

Los resultados obtenidos muestran que no se ha sintetizado ningún catalizador $\alpha\text{-MnO}_2$ que destaque tanto en la ORR como en la OER. La actividad catalítica fue analizada en ciclos estables de la voltametría cíclica, ya que tal y como se muestra en la **Fig. 31**, la diferencia entre el primer y quinto ciclo están asociadas al acondicionamiento de las muestras - pérdida de químicos residuales de la tinta y/u oxidación parcial del carbón utilizado como medio conductor y que puede contribuir en la medida de la corriente de Faraday -.

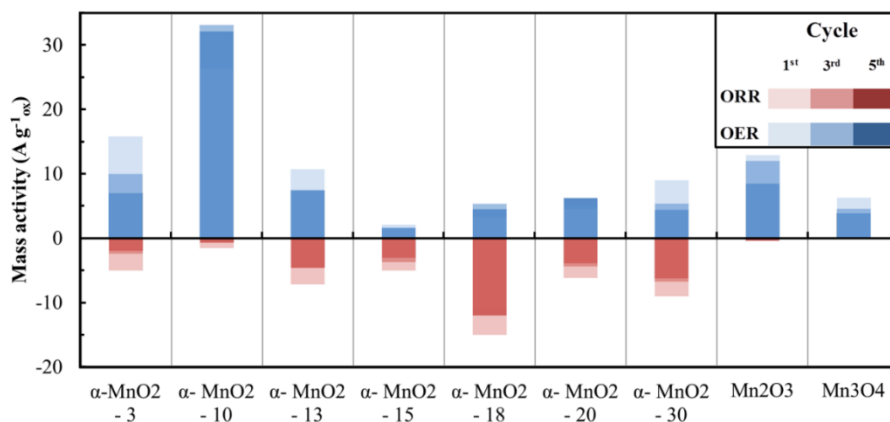
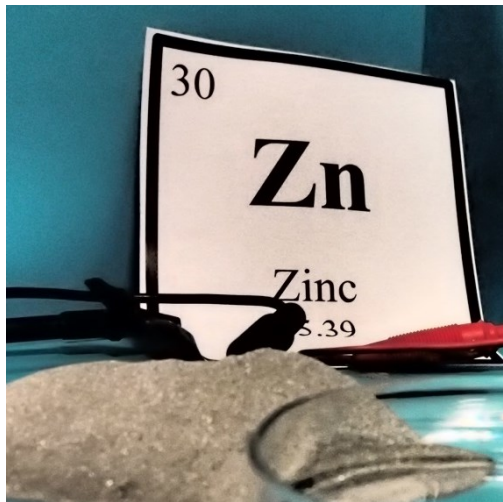


Fig. 31 Variación de las actividades máxicas específicas de la OER (color azul) y la ORR (color rojo) en función del número de ciclos

Se ha de tener en cuenta que el principal objetivo de este trabajo fue aplicar el catalizador bifuncional óptimo en una batería secundaria de zinc-aire. En este contexto, se propuso el análisis a nivel de electrodo bifuncional de aire de cuatro muestras α -MnO₂ sintetizadas y fueron comparadas con los catalizadores Mn₃O₄ y Mn₂O₃. La elevada actividad catalítica sobre la OER del α -MnO₂-10, sobre la ORR del α -MnO₂-18, la elevada reversibilidad del α -MnO₂-13 y la peculiar morfología del α -MnO₂-20 fue el argumento de selección de los mencionados catalizadores α -MnO₂ para su evaluación en un electrodo de aire real.

II. MATERIALES

2. ZINC: Selección de material activo de zinc



2.1. MOTIVACIÓN

La elevada disolución del zinc en sistemas electrolíticos acuosos alcalinos convencionales es en gran medida responsable de la baja reversibilidad del ánodo de zinc, ya que fomenta el crecimiento de dendritas y el cambio de forma del electrodo durante el ciclado [52]. Además, la naturaleza acuosa de dicho sistema electrolítico permite que pueda existir una competencia entre la reacción de evolución de hidrógeno (HER) (Ec. (54)) y la reacción de reducción/deposición del zinc en el ánodo, ya que ambos procesos electroquímicos se producen a potenciales próximos entre sí [53-62].



En este contexto, en este apartado se han estudiado y evaluado distintos materiales activos de zinc comerciales, para lo que se llevó a cabo la medida de su reversibilidad, resistencia a la corrosión, eficiencia e inhibición al crecimiento de dendritas. A partir de dichas propiedades, se seleccionó uno de los materiales como material activo de zinc de referencia para ser incorporado en el ánodo de zinc desarrollado en el marco de esta tesis.

Los materiales comerciales de zinc seleccionados fueron divididos en dos grupos bien diferenciados: materiales basados en tamaños de partícula nanométrico y materiales basados en tamaños de partícula micrométrico.

Cabe indicar que las muestras de zinc basadas en tamaños de partícula micrométrico fueron adquiridas procedentes de proveedores industriales que las comercializan para la fabricación de baterías primarias de zinc. Estas muestras de zinc contienen ciertas trazas metálicas, que como se explicará posteriormente, permiten mejorar la respuesta electroquímica del material resultante, por lo que a partir de este momento las denominaremos “aleaciones de zinc”. No fue posible la adquisición de “aleaciones de zinc” de tamaño de partícula nanométrico.

En este contexto, se asume que la comparativa entre ambos grupos de muestras de zinc no puede hacerse desde un punto de vista práctico puesto que no pueden ser comparadas muestras de zinc puro (nanométrico) y aleaciones de zinc (muestras micrométricas), estas últimas especialmente diseñadas para su uso en baterías. No obstante, se consideró oportuno llevar a cabo un estudio preliminar que permitiera entender y cuantificar el efecto del uso de partículas nanométricas de zinc, con el fin de evaluar posibles líneas futuras de investigación en este campo.

2.2. PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE ZINC

2.2.1. Estado del arte y objetivos

El tamaño de partícula del material activo de zinc juega un papel fundamental en las propiedades finales del sistema que lo contiene. Las partículas nanométricas son preferibles debido a su elevada área superficial [63] y en consecuencia, mediante su concurso es

posible reducir problemas asociados a la difusión de especies y a la transferencia de carga asociada a los procesos redox que se producen durante la carga/descarga de la batería.

En el presente trabajo, se adquirieron dos muestras de zinc de las casas comerciales Sigma-Aldrich (SAch) y Good Fellow (GF). El objetivo principal de esta sección fue analizar y comprender cómo el tamaño de partícula, así como la ausencia de ciertas trazas metálicas afecta a las prestaciones del ánodo de zinc.

2.2.2. Caracterización estructural y morfológica

La morfología de las nanopartículas de zinc fue examinada mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM, Zeiss Gemini Ultraplus). La **Fig. 32** muestra para todas las muestras analizadas una morfología casi esférica. Entre ellas, la diferencia principal es el diámetro medio de partícula (SAch: 2.2-7.2 μm vs. GF: 1-5 μm).

La diferencia de tamaño de partícula induce cambios importantes en el área superficial de las muestras. La medida del área superficial fue determinada por adsorción de N_2 a partir del modelo Brunauer-Emmett-Tellet (BET): Como era de esperar, a menor tamaño de partícula el área superficial es mayor: SAch; 0.2190 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ vs. GF; de 0.4120 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

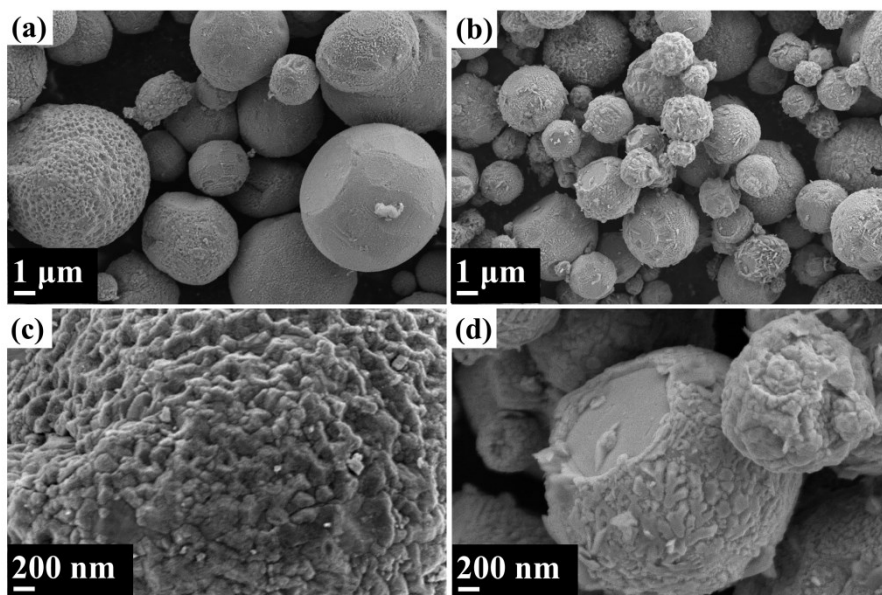


Fig. 32 Micrografías de FE-SEM de las partículas de zinc nanométricas (a, c) SAch y (b, d) GF

La estructura cristalográfica de los materiales adquiridos fue analizada mediante difracción de rayos X (Bruker XS, D8 equipada con radiación Cu-K α). Los espectros fueron obtenidos en un rango de 2θ comprendido entre 10° y 80° , con un paso de $0.02^\circ 2\theta$ y unas cuentas de 2s por paso. Las reflexiones de los difractogramas coinciden con el patrón (JCPDS (65-5973)) - líneas verticales punteadas en la **Fig. 33** -.

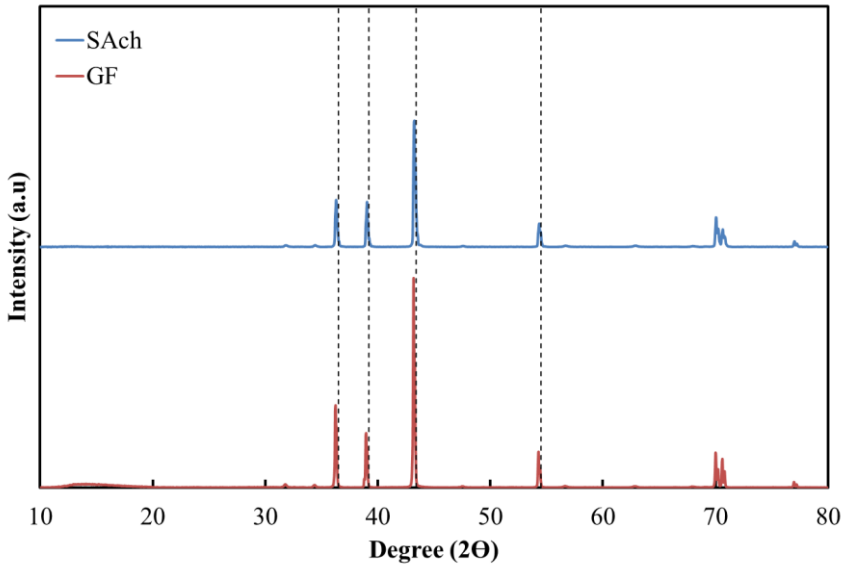


Fig. 33 DRX de las partículas de zinc

Cada grano en un agregado policristalino normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente a la de sus vecinos. Considerando como un todo las orientaciones de todos los granos, éstos pueden estar aleatoriamente distribuidos o pueden tender a agruparse en mayor o menor medida alrededor de una o varias orientaciones particulares. Cualquier agregado caracterizado por esta condición se dice que posee orientación preferente o textura. La orientación preferente está estrechamente relacionada con las intensidades de los picos de difracción, siendo ésta la principal diferencia que se observó entre las muestras, **Fig. 33**.

El coeficiente de textura (T_c) de las muestras de zinc fue calculado mediante la **Ec. (55)** [64] en donde; $I_{(hkl)}$ es la intensidad relativa de la muestra para un plano determinado, $I_{0(hkl)}$ es la intensidad relativa del difractograma patrón JCPDS (65-5973) y n es el número de picos de difracción de la muestra. Tanto las intensidades relativas de cada plano como los coeficientes de textura de las muestras SAch y GF se muestran en la **Tabla 11**.

$$T_c(hkl) = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \frac{1}{\frac{1}{n} \sum \left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right)} \quad (55)$$

Tabla 11 Intensidad relativa de las muestras de zinc en donde I es la intensidad atribuida al pico a analizar e I_0 la respectiva al plano (101) utilizado como referencia

2θ (plane)	#65-5973	I/I_0 for Zn samples		Texture coefficient T_c	
		SAch	GF	SAch	GF
36.29 (002)	33.5	37.1	39.1	1.02	1.20
38.99 (100)	21.1	35.2	25.8	1.54	1.24
43.22 (101)	100	100	100	0.92	1.02
54.32 (102)	17.8	17.7	17.0	0.91	0.97
70.07 (103)	23.7	23.3	16.4	0.90	0.70
70.63 (110)	15.7	12.2	13.4	0.70	0.87

El análisis de los coeficientes de textura obtenidos sugiere que la muestra SAch presenta una orientación preferente en el plano (100). Las diferencias cristalográficas de las muestras estudiadas probablemente estén asociadas a la ruta seguida durante su proceso de manufactura, ya que ambas muestras presentan morfologías similares y elevada pureza (99.99%). En el estado del arte se han identificado diferentes parámetros de síntesis tales como el pH, temperatura, presencia de iones y/o aditivos, etc. como factores determinantes que afectan considerablemente a las orientaciones preferentes de un mismo material [65-68]. Estas diferencias cristalográficas pueden afectar a las propiedades de estos materiales.

Nayana et al. [65, 69] analizaron la cristalografía de depósitos de zinc obtenidos en condiciones ácidas. Se estableció que el plano (002) es preferente en ausencia de aditivos mientras que la preferencia de orientación en el plano (100) es indicativa de la presencia combinada de diferentes aditivos en el medio. Como ya se ha comentado anteriormente, las muestras han sido adquiridas de casas comerciales y nada se sabe sobre la ruta de manufactura en cada una de ellas.

El análisis de la cristalografía del zinc GF y SAch fue complementado con el cálculo del tamaño de cristalitas mediante la ecuación de Scherrer [35] tomando la anchura a media altura (FWHM) del pico de difracción (101). Los valores obtenidos equivalen a 59.3 nm y 86.5 nm para las muestras de SAch y GF, respectivamente.

2.2.3. Caracterización electroquímica

La reversibilidad, la corrosión y el crecimiento de dendritas de los materiales de zinc adquiridos, fueron evaluados en una celda de tres electrodos compuesta por un vaso de una capacidad de 20 mL y una tapa de tres cavidades como elementos periféricos. En las tres cavidades de la tapa (**Fig. 34 (b)**) se colocaron; el electrodo de referencia (lámina de zinc de 5 x 2 cm), el contra-electrodo (platino o pastilla de zinc, **Fig. 34 (c)**) y el electrodo de trabajo (pastilla de zinc de 0.3 g y área superficial geométrica de 0.5 cm², **Fig. 34 (d)**). El contra-electrodo de platino fue utilizado en el análisis de la reversibilidad y de la corrosión

del zinc, mientras que otra pastilla de zinc fue utilizada como contra-electrodo en la evaluación del crecimiento de dendritas. Las pastillas de zinc fueron sostenidas por una pinza y sumergidas en un sistema electrolítico acuoso alcalino tradicional de composición 8 M de KOH.

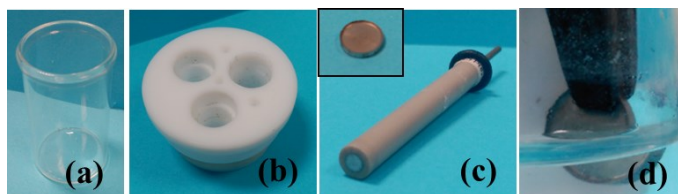


Fig. 34 Celda electroquímica utilizada en la caracterización electroquímica del zinc (a) recipiente, (b) tapa, (c) contra-electrodos y (d) electrodo de trabajo

Una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica. El intervalo de potencial ha de estar comprendido en un rango donde el sistema sea electroquímicamente estable, es decir, en donde las reacciones de oxidación y de reducción estén controladas por difusión y se eviten reacciones de descomposición que puedan empañar los resultados [70]. En este contexto, es necesaria la selección de un intervalo de potencial para cada una de las muestras en donde se evite en la medida de lo posible reacciones parasíticas como lo es en este caso la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

No se ha encontrado en bibliografía ningún protocolo estandarizado para definir el intervalo de potencial. Es por esta razón que en este trabajo se propuso un protocolo que permitiese definir de forma “estandarizada” el intervalo de potencial y evitar así que algunas muestras estén en condiciones desfavorables con respecto a otras.

El límite de voltaje para la oxidación del zinc se estableció en el cambio de pendiente que se muestra en la zona ampliada de la derecha de la **Fig. 35**. De forma análoga, el límite de voltaje definido para la reducción del zinc se fijó en el máximo que se observa en la zona ampliada de la izquierda de la **Fig. 35** -justo en la zona previa en la que tiene lugar la HER-. Cabe indicar que para todas las muestras se llevó a cabo un proceso de activación del zinc de 8 ciclos, siendo el ciclo 9 el que se definió como ciclo 1 en la determinación de los parámetros analizados y que están recogidos en la **Tabla 12**. Este protocolo de activación tuvo como objetivo el acondicionamiento del electrodo.

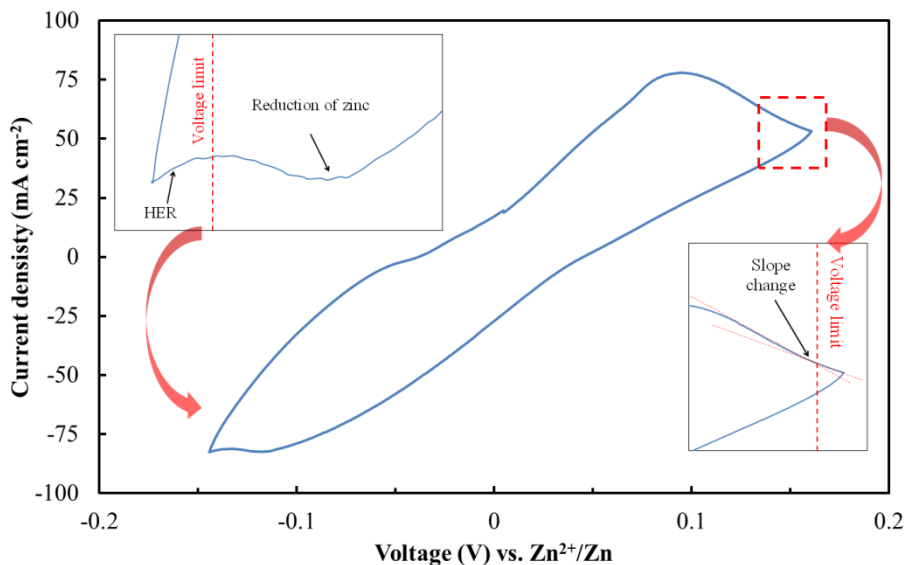


Fig. 35 Protocolo utilizado en la definición de los límites de voltaje

Las formas de los voltamogramas obtenidos (ver **Fig. 36**) es muy similar a la reportada por Sivkumar et al. [71]. En los voltamogramas se observan tres zonas características; i) la reducción a potenciales negativos, ii) la oxidación a potenciales positivos y iii) unos picos anódicos en el barrido a potenciales negativos asociados a la reestabilización y difusión de los productos oxidados del zinc.

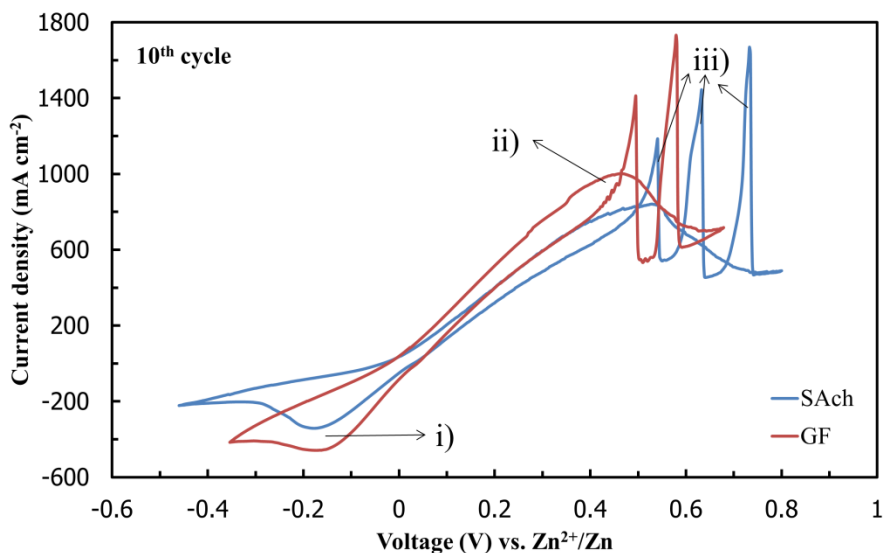


Fig. 36 Voltamogramas de las partículas de zinc nanométricas. Velocidad: 10 mV s⁻¹

Es conocido que en los sistemas “redox” que no presentan un comportamiento reversible, la cinética de transferencia electrónica se vuelve competitiva con la velocidad de cambio de potencial, lo cual provoca un aumento de la separación de los potenciales de oxidación/reducción ($\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC}$) [72]. En este contexto, los voltamogramas aportan la información necesaria para establecer qué muestra es a priori más reversible.

La **Tabla 12** contiene los valores ΔE_p de las muestras analizadas y en función del número de ciclos –hasta un máximo de 20 ciclos-. La reversibilidad de ambas muestras se ve negativamente afectada durante el ciclado ya que el valor ΔE_p aumenta considerablemente. Concretamente, del ciclo 5 al 20 la reversibilidad disminuye un 14.3% y un 10.5% en el zinc SAch y GF, respectivamente. En este contexto, a priori el zinc GF presenta una mejor reversibilidad que el zinc SAch.

Para una pareja redox reversible el cociente de intensidades anódica y catódica debería de tener un valor cercano a 1, ya que dicho parámetro define la eficiencia del sistema y por tanto, da idea de si parte de la corriente aplicada o medida es consumida en los procesos redox objeto de estudio. También es empleada en reacciones laterales y que en ocasiones están asociadas a procesos irreversibles de degradación y/o pérdida de material activo. La **Tabla 12** muestra la eficiencia de las reacciones electroquímicas objeto de estudio y que fueron calculadas a partir de las densidades de corriente medidas. Este parámetro aporta por tanto información adicional sobre el proceso electroquímico predominante. Es decir, si el valor de la eficiencia es mayor del 100% la reducción del zinc es predominante –existe una reserva de ZnO en el sistema-. Por el contrario, un valor de eficiencia menor al 100% refleja que la oxidación de zinc es el proceso electroquímico predominante. Como ya se ha comentado anteriormente, una de las principales limitaciones de las baterías secundarias de zinc-aire es la elevada disolución del zinc en el sistema electrolítico acuoso alcalino y por ende, es deseable la obtención de elevados valores de eficiencia en el sistema [72, 73].

En las muestras analizadas, el proceso electroquímico predominante es la oxidación del zinc obteniéndose en ambos casos eficiencias menores al 50%. Se puede concluir que la muestra de zinc GF presenta una mejor respuesta electroquímica y que la eficiencia de ambas muestras aumenta paulatinamente con el ciclado. Este hecho puede ser asociado a que ambas muestras presentaban en su superficie una capa de óxido que limita el acceso a toda la superficie de la muestra, capa que va siendo disuelta con el ciclado, lo que redonda en una mejora de la eficiencia del sistema con el ciclado.

Tabla 12 Valores de los voltamogramas

	Cycle	E_{pA} (V)	E_{pC} (V)	ΔE_p (V)	i_A (mA cm ⁻²)	i_C (mA cm ⁻²)	Efficiency (%)
SAch	5	0.48	-0.15	0.63	908	-357	39.3
	10	0.53	-0.17	0.70	852	-331	38.8
	20	0.52	-0.20	0.72	756	-323.2	42.7
GF	5	0.43	-0.14	0.57	1032	-452	43.8
	10	0.46	-0.14	0.60	1020	-436	42.7
	20	0.47	-0.16	0.63	936	-428	45.7

La corrosión de las muestras de zinc fue evaluada mediante polarizaciones potenciodinámicas entre -0.2 V hasta 0.05 V vs. Zn²⁺/Zn y a una velocidad de 0.5 mV s⁻¹ [72]. A

partir de estas medidas se obtuvieron las curvas de Tafel correspondientes, en las que se prestó especial atención tanto al potencial de corrosión (E_{corr}) como a la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

Un desplazamiento negativo del potencial de corrosión (E_{corr}) respecto a 0 V vs. Zn^{2+}/Zn significa que la HER está polarizada a potenciales negativos y por lo tanto, la corrosión del zinc es reducida. Los valores de E_{corr} de las muestra de zinc GF y SACH están positivamente desplazadas sobre 0 V vs. Zn^{2+}/Zn – representada como una línea vertical punteada en la **Fig. 37** - y ello indica que existe una elevada competencia entre el proceso de reducción del zinc y la HER.

Por otro lado, la corriente de corrosión (I_{corr}) aporta información relativa sobre la velocidad de corrosión. La muestra de zinc GF presenta mayor i_{corr} (GF; $12.156 \text{ mA cm}^{-2}$ vs. SACH; 5.065 mA cm^{-2}), lo que está relacionado con su mayor área superficial BET y con su carácter cristalográfico. W. Huaqing et al. [74] evaluaron la corrosión de poli-cristales y mono-cristales de zinc de planos (002) y (100). En este estudio se determinó que la corrosión de las muestras disminuye en el siguiente orden poli-cristales > mono-cristal (100) > mono-cristal (002). Los planos basales presentan mayor energía de unión y por lo tanto, la energía que se requiere para romper la unión y la posterior disolución de los átomos es mayor [75, 76]. En este contexto, la orientación preferente del mono-cristal (002) presenta una mayor resistencia a la corrosión debido a la elevada energía de unión que presentan los átomos entre sí [77, 78]. En el presente trabajo, la muestra SACH presenta una orientación preferente en el plano (100) (ver **Tabla 11**) y dicha orientación preferente podría dar por tanto lugar a una mayor resistencia frente a la corrosión.

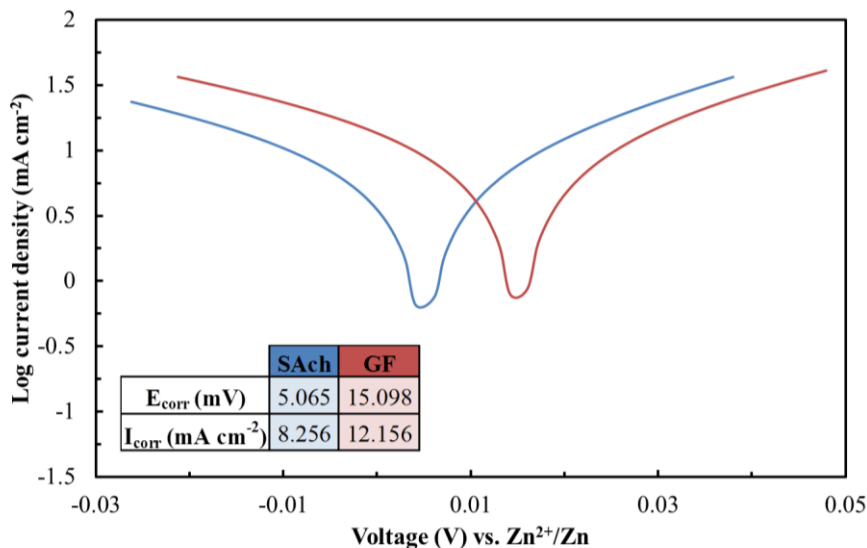


Fig. 37 Curvas de polarización de las partículas de zinc

Una vez analizada la reversibilidad y estimada la corrosión de cada una de las muestras de zinc de tamaño de partícula nanométricos, se realizó un ensayo potencioestático para

evaluar el crecimiento de dendritas y que fue analizado mediante FE-SEM. Para ello, se aplicó un sobre-potencial catódico constante de 200 mV durante 4000 s.

En las condiciones propuestas ambas muestras presentan un crecimiento de dendritas muy pronunciado, **Fig. 38 (a-b)**. Este fenómeno está asociado con la elevada disolución del zinc observada en la **Tabla 12** que promueve el cambio de forma del electrodo y el crecimiento de dendritas. Los bordes del electrodo son sitios preferentes en el crecimiento de dendritas que podría deberse a una mayor rugosidad en los bordes del electrodo [66, 79]. La **Fig. 38 (e-f)** muestra la morfología de la superficie de las dendritas en donde se aprecia que existen diferencias superficiales de las dendritas procedentes de las muestras GF y de SAch.

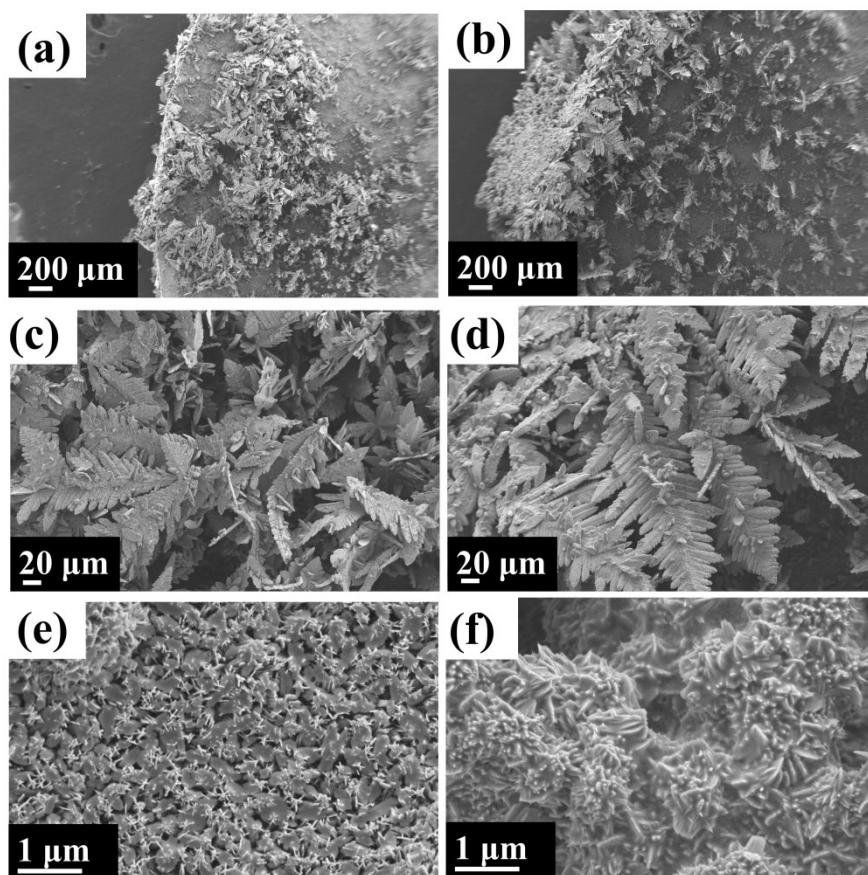


Fig. 38 Micrografías FE-SEM del crecimiento de dendritas en partículas de (a,c) SAch y (b,d) GF

De este estudio se puede concluir que, como cabría esperar, la ausencia de trazas metálicas tales como In y Bi, así como el aumento del área superficial en las muestras de zinc puro de tamaño de partícula nanométrico provoca que las propiedades de los materiales activos de zinc sean desfavorables.

En ambas muestras la disolución/oxidación de zinc es la reacción electroquímica preferente. La elevada disolución del zinc en el sistema electrolítico acuoso alcalino está estrechamente relacionada con el pronunciado crecimiento dendrítico observado en las micrografías FE-SEM. De ser utilizadas las partículas SACh y GF como material activo de zinc en una batería secundaria de zinc-aire, el crecimiento de dendritas podría provocar un corto-circuito en el sistema.

Además, mediante las curvas de Tafel se observó que las muestras SACh y GF presentan una rápida corrosión, lo que redundaría en la baja reversibilidad observada en los voltamogramas.

2.3. ALEACIONES DE ZINC

2.3.1. Estado del arte y objetivos

Los materiales activos de zinc procedentes de casas comerciales y que tienen estos productos orientados a aplicaciones electroquímicas, contienen trazas metálicas y son denominados como “aleaciones de zinc”. Las trazas metálicas que contienen son utilizadas para mejorar la respuesta final del producto. Mayoritariamente dichas trazas metálicas mejoran la resistencia a la corrosión [80, 81] e incluso aumentan la capacidad específica del material [82].

En el presente trabajo, se seleccionaron materiales activos de zinc procedente de dos casas comerciales; Grillo y Umicore, de las que se seleccionaron tres muestras. Las partículas adquiridas han sido denominadas a lo largo del trabajo como Grillo, BIA (Umicore) y BI (Umicore). Las siglas BI recogen las trazas metálicas predominantes que contiene la muestra –bismuto e indio- y de la misma manera, la muestra zinc BIA presenta además trazas metálicas de aluminio.

La caracterización que se realizó en las aleaciones de zinc siguió la misma metodología propuesta en el apartado anterior en donde se evaluaron las principales limitaciones referentes al material activo de zinc.

2.3.2. Caracterización físico-química

Las trazas metálicas de los materiales adquiridos se determinaron y cuantificaron mediante “espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente” (ICP-MS). La **Fig. 39** recoge las trazas metálicas predominantes identificadas por ICP. Entre las muestras analizadas, la diferencia principal es la concentración de las trazas metálicas predominantes; bismuto, indio y aluminio. Todas ellas presentan la misma cantidad de plomo por lo que no fue objeto de estudio en la justificación de los resultados electroquímicos obtenidos.

La mayor diferencia entre las muestras analizadas reside en el zinc BIA, cuyo contenido de aluminio es dos órdenes de magnitud superior respecto al zinc BI y Grillo. El contenido de aluminio de las muestras BI y Grillo observado en la **Fig. 39**, puede estar relacionado con el proceso de manufactura de estos materiales. El aluminio se emplea durante el fundido de zinc como desoxidante superficial y además, permite aumentar la fluidez y la viscosidad del fundido, lo que permite controlar en mayor medida el tamaño final de partícula [83, 84].

Todas las muestras adquiridas contienen bismuto e indio en distintas concentraciones. Dichos metales, así como el aluminio, permiten aumentar la resistencia a la corrosión del zinc [6, 81, 85-87] y además, cabe destacar que el aluminio aumenta la capacidad específica del ánodo de zinc que lo contiene ya que su capacidad específica es de 2980 mAh g^{-1} vs. 820 mAh g^{-1} del zinc [88, 89].

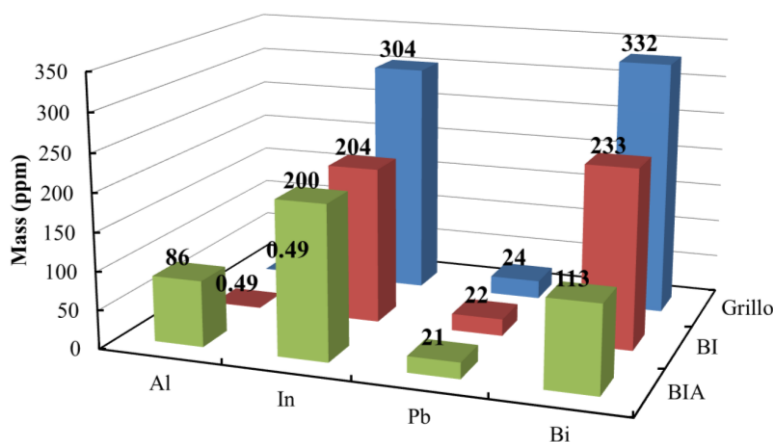


Fig. 39 Trazas metálicas identificadas por ICP en función de las muestras adquiridas

La **Fig. 40** contiene las micrografías recogidas por FE-SEM de las partículas de zinc. Las muestras adquiridas se definieron como partículas micrométricas sin apreciar grandes diferencias morfológicas entre ellas (ver **Fig. 40 (a-c)**). El tamaño del zinc BI es notablemente mayor que el de BIA y Grillo. Por lo tanto cabe destacar, que el zinc de Grillo y BI no solo difieren en el contenido de bismuto e indio (**Fig. 39**), sino también en el tamaño de partícula.

Es conocido que la morfología del material tiene un importante impacto sobre el comportamiento electroquímico del mismo. A pesar de existir poca bibliografía referente a la caracterización de materiales de zinc comerciales, M.G. Perez et al. [83] evaluaron la reacción de evolución de H_2 en dos muestras de zinc comerciales. Una de ellas, era el zinc BIA de Umicore que es objeto de estudio de la presente tesis doctoral. Perez determinó que la morfología de la superficie del zinc controla el área superficial expuesta y por lo tanto, la cinética de la HER. Es por esta razón que morfologías esféricas regulares y de superficie lisa sean las más deseadas con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión.

En este contexto, la **Fig. 40 (d-f)** muestra la morfología superficial de las partículas de zinc. A priori, el zinc BIA destaca por su superficie lisa respecto al resto de las muestras

analizadas. Las muestras BI y Grillo presentan aglomerados nanométricos en la superficie de las partículas. Entre ellas, la cantidad/proporción de aglomerados nanométricos es menor en el zinc Grillo.

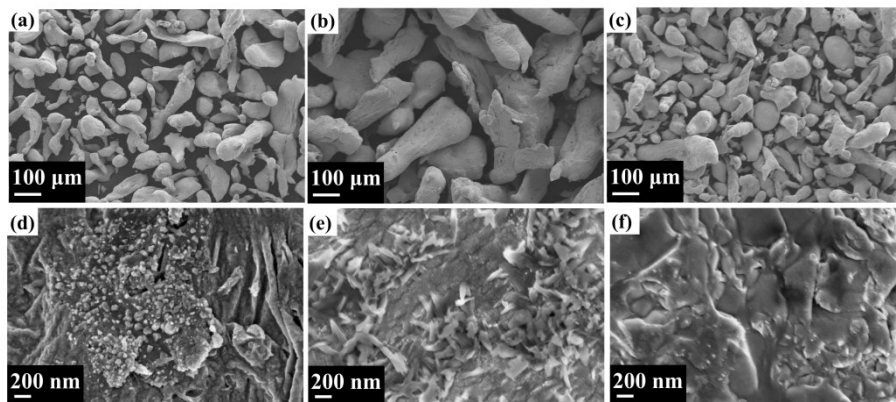


Fig. 40 Micrografías de FE-SEM de las partículas de zinc (a,d) Grillo, (b,e) BI y (c,f) BIA

El análisis del área superficial BET determinó que los valores obtenidos concordaban con las especulaciones realizadas por FE-SEM. El zinc BI, que presenta mayor tamaño de partícula, tiene aproximadamente la mitad de área superficial BET en comparación con las otras dos muestras (ver **Tabla 13**). Entre el zinc Grillo y BIA, la diferencia reside en la morfología superficial de las partículas, en donde la proporción de aglomerados nanométricos de BIA es menor y por lo tanto, el área superficial BET disminuye respecto a Grillo. En definitiva, el área superficial BET de las muestras caracterizadas disminuye en el siguiente orden; Grillo > BIA > BI.

Tabla 13 Valores área específica BET

Supplier	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Grillo	0.1463
BI	0.0844
BIA	0.1087

La **Fig. 41** recoge los espectros de difracción de rayos X de las tres muestras analizadas. Los índices de difracción obtenidos de cada una de las muestras concuerdan perfectamente con los reportados en la base de datos de compuestos de referencia JCPDS (card no. 65-5973). La diferencia principal entre las muestras analizadas es la intensidad relativa obtenida en los distintos índices de difracción.

Se ha de tener en cuenta que las aleaciones son clasificadas en dos grupos bien diferenciados; de fase única o bifásica. La difracción de rayos X permite identificar de qué tipo de aleación se trata. En este caso, la ausencia de índices de difracción relativos a las trazas metálicas que contienen las muestras, revela que todas las muestras están basadas en aleaciones de fase única.

La proximidad de los radios atómicos que contienen las muestras -1.38 Å, 1.43 Å, 1.70 Å y 1.66 Å del Zn, Al, Bi e In, respectivamente-, da lugar a la posibilidad de que los

metales relativos a las trazas metálicas se sustituyan en la estructura del zinc. Este fenómeno conlleva a la inexistencia de índices de difracción adicionales y a su vez a la alteración de las intensidades relativas [90].

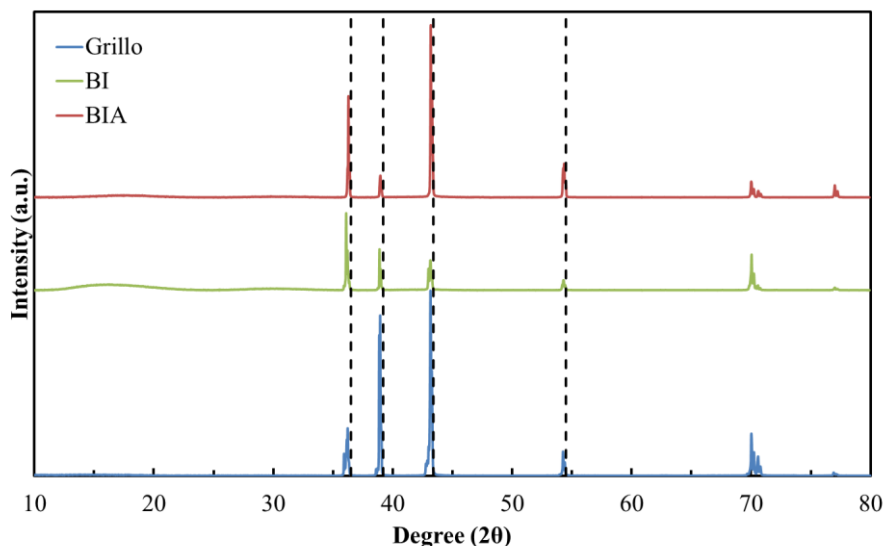


Fig. 41 DRX de las partículas de zinc

2.3.3. Caracterización electroquímica

La reversibilidad electroquímica definida por ΔE_p de las muestras de zinc fue evaluada en la celda electroquímica descrita en la Fig. 34. Para ello, se realizaron ensayos potenciodinámicos a 10 mV s^{-1} en un rango de potencial variable en función de la muestra, tal y como se estableció en el protocolo descrito anteriormente (ver Fig. 35).

La Fig. 42 muestra los voltamogramas obtenidos en el ciclo 10 y la Tabla 14 recoge los datos de los voltamogramas en función del número de ciclo y muestra. Tanto la reversibilidad (ΔE_p) como la eficiencia de las reacciones electroquímicas aumentan en el siguiente orden; Grillo < BI < BIA.

La mayor concentración de aluminio de la muestra BIA podría estar aportando mayor eficiencia al ánodo de zinc [91] respecto a las muestras BI y Grillo. Al contrario que en las partículas nanométricas, todas las aleaciones de zinc superan el 50% de eficiencia. Desgraciadamente, el proceso electroquímico predominante es la disolución de zinc en todos los casos, aunque en menor medida que el obtenido para las partículas de zinc basadas en tamaños nanométricos-. Este fenómeno podría estar asociado a la formulación electrolítica que se basó en la tradicional 8 M de KOH. Es conocido que la saturación del electrolito con ZnO minimiza la disolución del ánodo de zinc y mejora la reversibilidad. En este contexto, en estas medidas se decidió no saturar el electrolito con ZnO con el fin de acelerar los procesos de degradación del sistema y acortar los tiempos de ensayo.

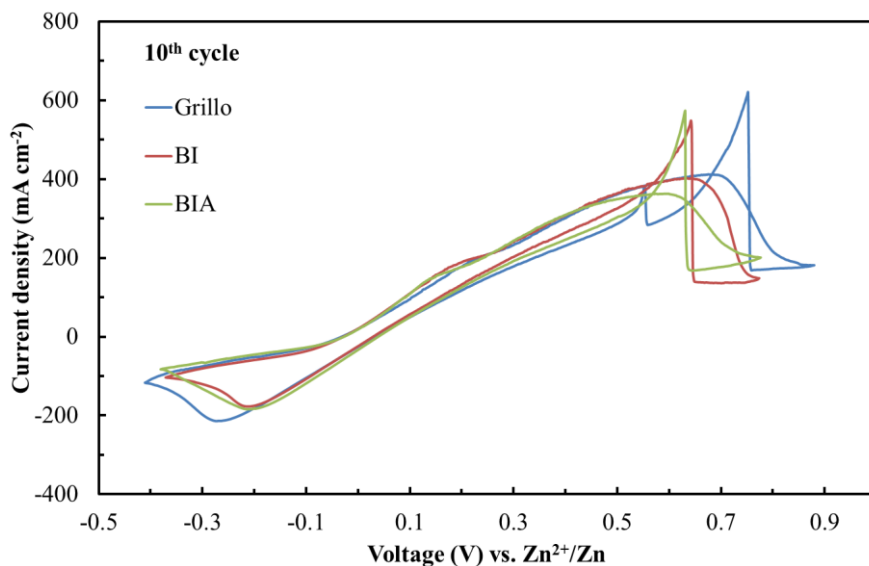


Fig. 42 Voltamogramas de las partículas de zinc

Tabla 14 Valores obtenidos a partir de las voltametrías cíclicas

	Cycle	E_{DA} (V)	E_{pC} (V)	ΔE_p (V)	i_A (mA cm ⁻²)	i_C (mA cm ⁻²)	Efficiency (%)
Grillo	5	0.72	-0.24	0.95	449	-211	46.9
	10	0.70	-0.28	0.98	420	-208	49.5
	20	0.70	-0.29	0.99	371	-208	56.1
BI	5	0.66	-0.19	0.85	411	-159	38.7
	10	0.64	-0.21	0.85	404	-173	42.8
	20	0.61	-0.24	0.85	365	-193	52.9
BIA	5	0.53	-0.17	0.70	371	-166	44.7
	10	0.57	-0.21	0.78	365	-180	49.3
	20	0.58	-0.22	0.80	318	-194	61.0

La corrosión del zinc fue analizada mediante las curvas de polarización de Tafel mediante un ensayo potencio-dinámico a 0.5 mV s^{-1} desde -0.2 V hasta $0.05 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$. La Fig. 43 contiene las curvas de Tafel de las distintas aleaciones de zinc, así como los correspondientes valores de E_{corr} e I_{corr} . Al contrario que en el apartado anterior, todas las muestras están desplazadas a potenciales negativos y por lo tanto, se confirma que la adición de ciertas trazas metálicas induce una cierta polarización sobre la HER. La corrosión de las muestras aumenta en el siguiente orden; Grillo < BIA < BI.

M. Yano et. al [86] reportaron que la fase que se forma de bismuto-indio polariza eficazmente la HER. De acuerdo con el diagrama Bi-In existen tres posibles compuestos; BiIn, Bi₃In y BiIn₂ [84, 92]. M. G. Perez et al. [84] demostraron que la fase que se forma en el zinc BIA es BiIn₂ que es además, la fase preferible para polarizar la evolución de H₂. Aunque es cierto que el método de preparación del zinc da lugar a una o a la combinación

de varias fases [93] y nada se sabe de la fase que se podría haber formado en las muestras de Grillo y BI.

En este contexto, la tendencia de corrosión de las muestras analizadas puede asociarse a dos parámetros; morfología superficial y composición química –trazas metálicas que contienen las muestras-. En el presente trabajo, la corrosión del zinc BI es la más acusada respecto a BIA y Grillo. En el estado del arte ha sido reportado que las partículas de zinc micrométricas de mayor rugosidad superficial o de formas irregulares son más susceptibles a la corrosión, ya que presentan una mayor área superficial y por tanto una mayor área de contacto [83]. Entre las muestras analizadas el zinc BI presenta una superficie rugosa, de mayor área superficial y es por tanto, más sensible a la corrosión (ver Fig. 40).

Por el contrario, las muestras Grillo y BIA presentan un área superficial más similar entre sí, debido principalmente a que presentan una superficie más lisa, siendo su composición química la principal diferencia entre ambas muestras. La relación óptima de Bi:In descrita en el estado del arte para aumentar la resistencia a la corrosión es de 0.923 y para un contenido de ambos metales sobre la aleación de 300 ppm [93]. Partiendo de esta base, en la Fig. 39 se identificó que el zinc Grillo presenta valores cercanos a los 300 ppm vs. 113-200 ppm del zinc BIA. A su vez, la relación Bi:In de Grillo equivale a 1.09 frente al 0.565 del zinc BIA. Por lo tanto, las concentraciones de Bi e In que presenta el zinc de Grillo aportarían mayor resistencia a la corrosión respecto al zinc BIA, hecho que queda avalado por la caracterización electroquímica de estos materiales en la Fig. 43.

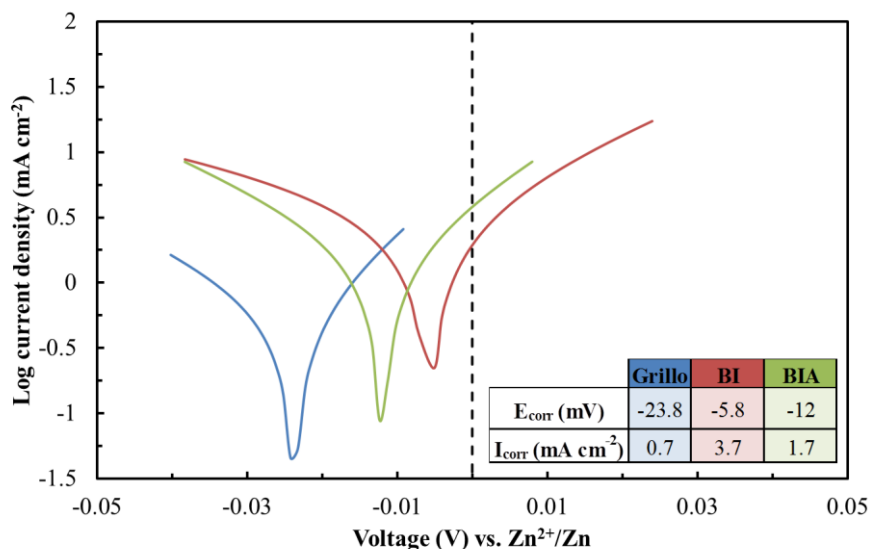


Fig. 43 Curvas de polarización de las partículas de zinc

Por último, la evaluación del crecimiento de dendritas fue llevada a cabo aplicando un sobre-potencial catódico constante de 200 mV durante 4000 s tal y como se estableció en el protocolo de caracterización de las muestras de zinc de tamaño de partícula nanométrico. La Fig. 44 contiene las micrografías FE-SEM obtenidas tras el ensayo de las muestras

analizadas y en donde a primera vista se aprecia un crecimiento dendrítico menos acusado que aquel que se obtuvo en las partículas nanométricas del apartado anterior (**Fig. 38**).

Al igual que en las muestras de zinc de tamaño de partícula nanométrico, la zona preferencial para el crecimiento de dendritas se produce sobre los bordes del electrodo (ver **Fig. 44 (a-c)**). A mayores aumentos (**Fig. 44 (d-f)**) se certifica que la morfología de los depósitos de la muestra de zinc BIA no es ramificada, por lo que se puede confirmar que en las condiciones de ensayo este material no presenta un crecimiento dendrítico significativo.

La diferencia principal entre las muestras BI y Grillo es mínima, aunque a priori el zinc BI presenta mayor cantidad de dendritas en la superficie del electrodo. Este fenómeno podría estar asociado a la mayor corrosión del zinc BI, ya que se ha reportado que la formación de dendritas suele ser más acusada en contacto con las burbujas de H_2 que se producen durante la HER (ver **Fig. 43**) [94].

En definitiva, cabe destacar que la aleación de zinc BIA -cuya característica principal es el contenido de trazas de aluminio- presenta mejores propiedades electroquímicas que las demás muestras adquiridas en su conjunto.

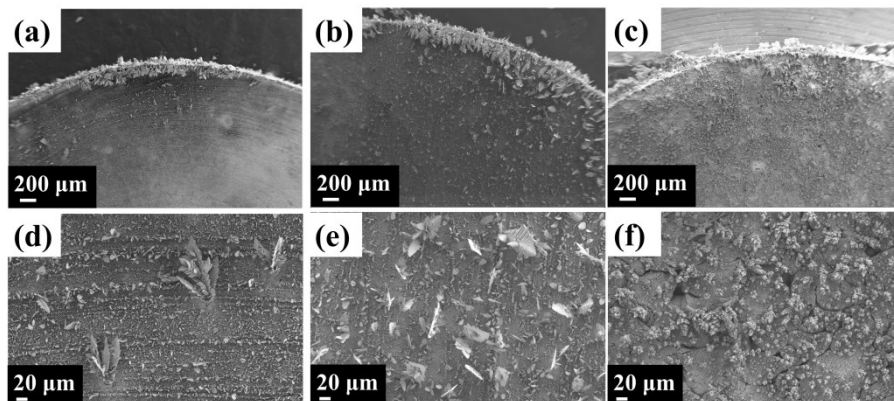


Fig. 44 Micrografías FE-SEM del crecimiento de dendritas en partículas nanométricas de (a,d) Grillo, (b,e) BI y (c,f) BIA

2.4. SELECCIÓN DEL MATERIAL ACTIVO Y SU RECUBRIMIENTO

La caracterización físico-química y electroquímica realizada a las diferentes muestras de zinc analizadas nos permitió por un lado entender cuáles son los parámetros y propiedades que gobiernan su comportamiento electroquímico, y por otro poder identificar el material activo de zinc que será utilizado a partir de ahora y durante la presente tesis doctoral. Para ello, se completó la **Tabla 15** que recoge esquemáticamente las propiedades de todas las muestras de zinc caracterizadas.

Tabla 15 Resumen de las limitaciones en donde 1 es la muestra a la que más le afecta y 5 a la que menos

Limitation	Highest				Lowest
	1	2	3	4	5
Low reversibility	Grillo	BI	BIA	SAch	GF
Zinc dissolution	SAch	GF	BI	Grillo	BIA
Corrosion	GF	SAch	BI	BIA	Grillo
Dendrite growth	GF & SAch		BI	Grillo	BIA

Comparando las muestras de zinc de tamaño de partícula nanométrico y micrométrico, la única propiedad destacable de las primeras reside en la reversibilidad obtenida mediante las voltametrías cíclicas, ya que las partículas de zinc nanométricas presentan un valor ΔE_p menor que los obtenidos para las partículas micrométricas. Esta diferencia podría estar atribuida a una mayor resistencia del electrodo que está relacionada con el tamaño de partícula. Es decir, al fabricar las pastillas de zinc, la compactación de las partículas nanométricas podría estar favorecida respecto a las partículas micrométricas. Este hecho fomentaría el contacto directo entre las partículas disminuyendo la resistencia del electrodo y por lo tanto, reduciendo el valor de ΔE_p .

Por otro lado, las trazas metálicas que contienen las partículas micrométricas fomentan una mayor resistencia a la corrosión, así como una reducción significativa del crecimiento de dendritas.

Teniendo en cuenta las propiedades obtenidas, se sintetizaron los resultados obtenidos en la **Fig. 45**. En esta figura se recogen las cuatro propiedades más importantes que se consideran en un electrodo secundario de zinc: reversibilidad, eficiencia, resistencia a la corrosión e inhibición al crecimiento de dendritas. A simple vista se observa que los materiales nanométricos no cumplen con las propiedades requeridas mientras que los micrométricos presentan mejores propiedades electroquímicas.

De todas las muestras ensayadas, la muestra BIA es la que presenta sin lugar a dudas un mejor balance entre las principales propiedades consideradas para un ánodo de zinc y por tanto, dicho material activo fue seleccionado para su posterior incorporación en el ánodo de zinc.

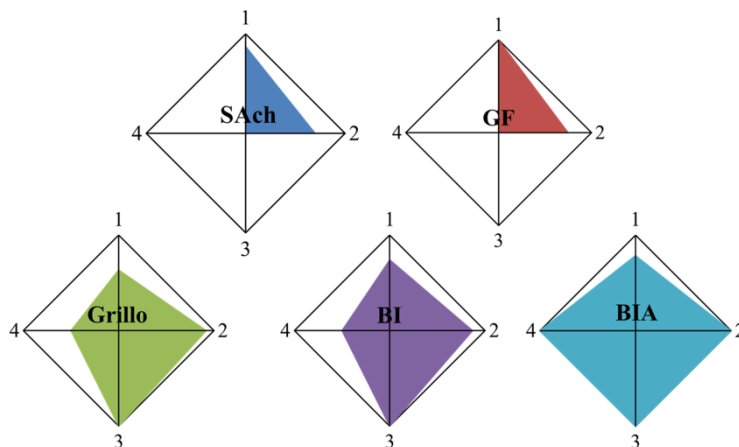


Fig. 45 Comparativa de las partículas de zinc caracterizadas en donde 1=reversibilidad, 2=eficiencia, 3=sobre-potencial a la HER y 4=inhibición al crecimiento dendrítico

Como trabajo adicional al presente apartado, se propuso depositar Nafion® sobre la superficie del zinc Grillo para evaluar la mejora que supone realizar un pretratamiento del material activo de zinc, cuyas ventajas ya se describieron en el *Capítulo I. Sección 3*.

Desafortunadamente, posteriormente se comprobó que el recubrimiento de Nafion® promovía una evolución acelerada de hidrógeno a elevadas temperaturas (70 °C durante 20 horas); 0.011 mL g_{Zn}^{-1} vs. > 1 mL g_{Zn}^{-1} del zinc Grillo sin y con Nafion®, respectivamente. Este efecto era consecuencia de que el ionómero de Nafion® empleado contenía importantes trazas de hierro, que son bien conocidas por su capacidad de catalizar y promover la HER. A pesar de que se contactó con diferentes suministradores de ionómeros perfluorosulfonados, no se logró encontrar ninguna muestra libre de trazas de hierro. Por lo tanto, estos resultados obtenidos del recubrimiento del zinc de Grillo no han sido incorporados en la parte experimental de la presente tesis doctoral sino que se ha preferido adjuntar la primera página del artículo científico elaborado en el *Anexo II. Publicaciones*, ya que se considera que esta vía puede ser objeto de un análisis en mayor detalle en un futuro.

II. MATERIALES

3. ELECTROLITO: Sistemas electrolíticos acuosos alcalinos avanzados



3.1 MOTIVACIÓN

La naturaleza acuosa alcalina del sistema electrolítico influye directamente en el rendimiento anódico y por lo tanto, en las propiedades finales del sistema completo. La elevada disolución del zinc en dicho medio promueve la formación de dendritas y el cambio de forma en el ánodo con el ciclado, ya que la deposición del zinc (durante el proceso de carga de la batería) no se produce en el mismo lugar donde se oxidó (durante el proceso de descarga de la batería) [52].

Por otra parte, su naturaleza acuosa provoca que durante la carga de la batería se produzca cierta competencia entre el proceso de deposición de zinc y la reacción de evolución de hidrógeno (HER) debida a la reacción de descomposición del agua, lo que redundaría en una reducción del rendimiento de la batería [95].

Las limitaciones expuestas son comunes a todos los sistemas electroquímicos acuosos alcalinos basados en ánodos de zinc (ej. Ni-Zn). En este contexto, las mejoras realizadas en otras tecnologías podrían ser aplicables a las baterías secundarias de zinc-aire. En las baterías de Ni-Zn, la incorporación de aditivos [96, 97] tales como el KF y K_2CO_3 permiten aumentar la reversibilidad del ánodo de zinc y por lo tanto, mejorar la vida media de la batería.

T. C. Adler [98] trabajó en baterías secundarias de Ni-Zn y concretamente, evaluó el efecto de la incorporación de KF y de K_2CO_3 en el sistema electrolítico acuoso alcalino. Definió que los aniones de dichas sales promueven una deposición más homogénea del zinc a lo largo de la superficie del electrodo; el K_2CO_3 fomenta la deposición de zinc en los bordes y en el centro del electrodo de zinc, mientras que el KF favorece que el zinc se deposite en forma de “donuts”.

Por lo tanto, la combinación de ambos aditivos da lugar a una deposición uniforme de zinc a lo largo de toda la superficie del electrodo. Este fenómeno está estrechamente relacionado con la habilidad que presentan los aditivos en reducir la solubilidad del material activo de zinc y por ende, evitar el cambio de forma del electrodo [99-103].

A nivel práctico son varias las publicaciones y patentes -en su mayoría de T.C. Adler- que utilizan una formulación electrolítica compuesta por KF y K_2CO_3 que además, está saturada con ZnO para reducir en mayor medida la disolución del zinc [100, 104-106]. El alcance de la incorporación de dichos aditivos en el sistema electrolítico se muestra en la **Fig. 46 (a)** en función del número de ciclos obtenidos en una batería secundaria de Ni-Zn [107]. La concentración de los aditivos debe de estar comprendida entre 1 y 3.2 M y preferiblemente; 1.8 M de KF y 1.8 M de K_2CO_3 [106]. No hay establecida ninguna justificación de por qué la concentración de las sales ha de ser la misma para ambos aditivos, pero bien es cierto que las composiciones óptimas las componen molaridades similares de KF y K_2CO_3 [98, 106, 108].

Por otra parte, la concentración de KOH juega un papel fundamental en las prestaciones del sistema en donde para mejorar la respuesta anódica son preferibles concentraciones bajas de KOH (~ 4 M de KOH). Es tal la influencia de la concentración de KOH que la ciclabilidad de las baterías secundarias de Ni-Zn se ve reducida más de 6 veces si se

utilizan concentraciones de KOH muy diluidas o muy concentradas tal y como se observa en la Fig. 46 (b) en donde la concentración de aditivos es muy próxima a 2 M [98].

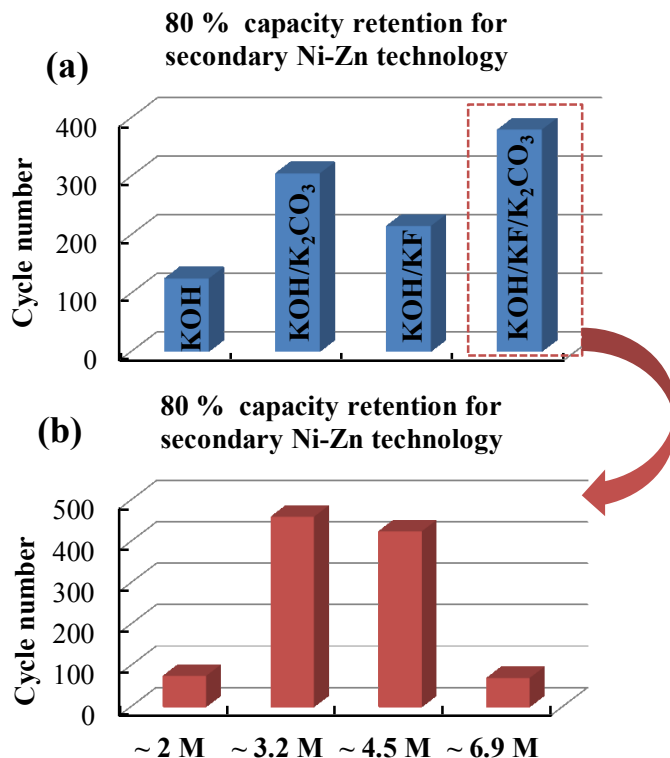


Fig. 46 Ciclabilidad de la tecnología Ni-Zn en función de: (a) composición electrolítica [107] y (b) concentración de KOH en sistemas electrolíticos avanzados [98]

En definitiva, la formulación electrolítica óptima reportada en el estado del arte para baterías secundarias de Ni-Zn es la compuesta por 3.2 M de KOH, 1.8 M de KF y 1.8 M de K₂CO₃ saturado con ZnO [106]. La mejora sustancial que suponen los electrolitos avanzados desarrollados previamente para la mejora de sistemas de baterías basados en zinc debe tenerse en consideración para el desarrollo de baterías secundarias de zinc-aire.

En el presente apartado de esta tesis se propuso caracterizar distintas formulaciones de electrolitos acuosos alcalinos compuestos por KOH, KF, K₂CO₃ y saturados con ZnO. El objetivo principal fue llevar a cabo un estudio pormenorizado que aportase información adicional de los sistemas electrolíticos (ej. estabilidad física a bajas temperaturas o estabilidad electroquímica).

Debido al gran número de formulaciones electrolíticas caracterizadas a lo largo de la presente tesis doctoral, las muestras fueron denominadas con la siguiente fórmula general: “Xs-Y” en donde X es la molaridad del KOH, “s” indica que la disolución está saturada con ZnO e “Y” es la molaridad de los aditivos KF y K₂CO₃.

3.2. PREPARACIÓN DEL SISTEMA ELECTROLÍTICO

Los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos convencionales han sido preparados en base KOH (Sigma-Aldrich, pureza 85%), y a los avanzados se les han incorporado las sales KF y K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, pureza 99%) como aditivos. Todos los sistemas electrolíticos avanzados fueron saturados con ZnO (Sigma-Aldrich, pureza 99%) y como formulación intermedia entre el sistema tradicional y avanzado se propusieron incluir formulaciones basadas en KOH y saturados con ZnO (Xs-0). El rango de concentraciones a estudiar se definió entre 0.1 M y 14 M de KOH y entre 0.5 M y 2 M de KF y K_2CO_3 según las recomendaciones realizadas por T. C. Adler para sistemas de baterías secundarias de Ni-Zn [106].

Los sistemas electrolíticos fueron preparados con agua ultra-pura y una vez enrasados fueron saturados con ZnO en los casos que lo requerían. Tras dejar la disolución durante una noche en reposo, se extrajo la fracción de electrolito libre de precipitados tal y como se muestra en la Fig. 47.

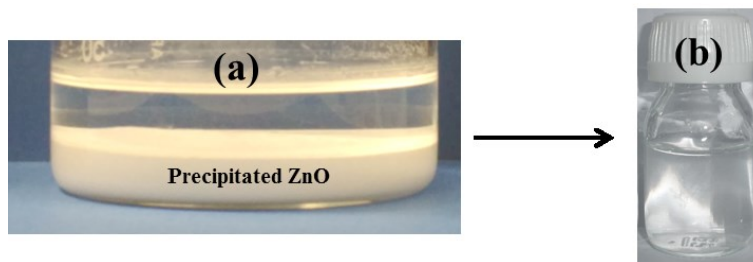


Fig. 47 (a) *Precipitación del exceso de ZnO* y (b) *obtención del sistema electrolítico acuoso alcalino deseado*

3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

La información obtenida a partir de la caracterización físico-química es necesaria para los fabricantes de baterías. Por ejemplo, conocer la estabilidad física de un electrolito a bajas temperaturas permite identificar aquellas aplicaciones en las que su utilización sería viable. En este contexto, se ha propuesto realizar la caracterización físico-química de los electrolitos obtenidos en un rango de temperaturas comprendido entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La conductividad iónica fue medida con un conductímetro (Crison, GLP 31) y una sonda para altas conductividades (Crison, 50 72). La Fig. 48 recoge la conductividad iónica a bajas temperaturas ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) en donde los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos podrían solidificar. Como era de esperar, la conductividad iónica disminuye a medida que aumenta la concentración de aditivos. La ventaja principal de los sistemas electrolíticos avanzados es su elevada estabilidad física a bajas temperaturas respecto al sistema electrolítico tradicional -compuesto exclusivamente por KOH- que es sólido a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para concentraciones menores de 6 M de KOH.

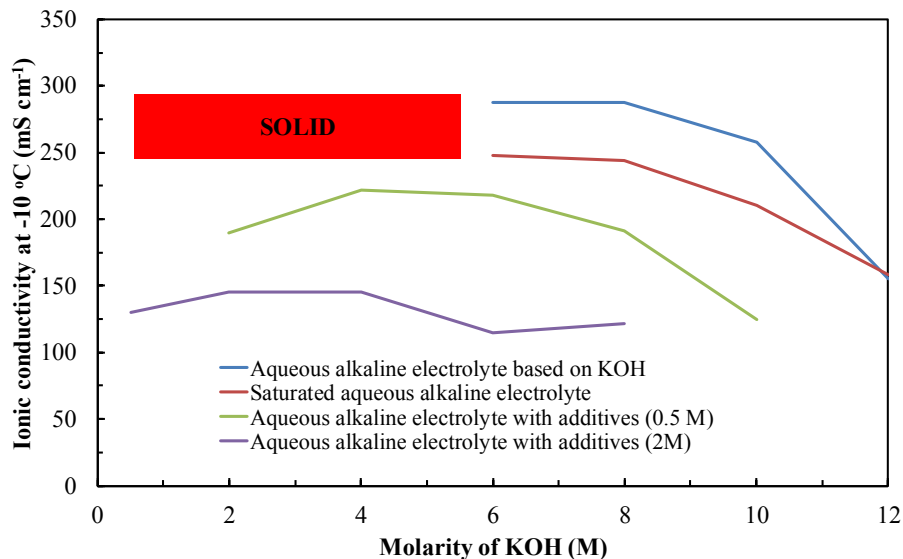


Fig. 48 Estabilidad física de los sistemas electrolíticos cuantificando la conductividad iónica a bajas temperaturas (-10 °C)

A temperatura ambiente, la conductividad iónica de todos los sistemas electrolíticos presentan un comportamiento similar frente a la concentración de KOH (ver **Fig. 49**). Es decir, existe un aumento inicial de la conductividad iónica a medida que aumenta la concentración de KOH hasta alcanzar un valor óptimo a partir del cual la conductividad iónica comienza a disminuir como consecuencia de la formación de pares iónicos [109].

En la **Fig. 49** se aprecia que a bajas concentraciones de KOH (< 1 M), la conductividad iónica de los sistemas electrolíticos avanzados es superior a la de los sistemas convencionales que no contienen aditivos. Este comportamiento está relacionado con el incremento de la fuerza iónica, es decir, con la existencia de una mayor concentración de iones procedentes de los aditivos [98]. Sin embargo para concentraciones más elevadas de KOH (> 2M), la conductividad iónica de los sistemas electrolíticos avanzados es inferior a la del sistema tradicional. Este efecto es consecuencia de un incremento sustancial de la viscosidad y de la densidad de los sistemas electrolíticos avanzados (ver **Tabla 15** y **Fig. 50**).

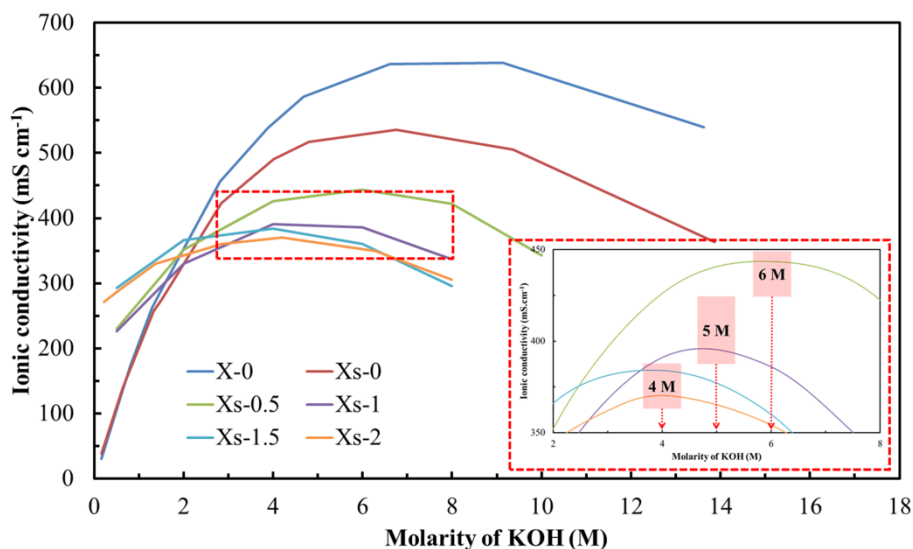


Fig. 49 Conductividad iónica para los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos propuestos a 25 °C (incluido el zoom del máximo de la conductividad iónica de los sistemas electrolíticos avanzados)

Table 16 Densidades de los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos

Sample	Density (g ml ⁻¹)
8-0	1.329
6s-0	1.306
6s-0.5	1.347
5s-0.75	1.370
5s-1	1.373
4s-1.5	1.389
4s-2	1.452

La **Fig. 50** y la **Fig. 51** recogen los resultados obtenidos de la viscosidad y de la conductividad iónica en función de la temperatura y de la concentración de KOH. En ellas se muestra el sistema electrolítico tradicional (X-0), tradicional saturado (Xs-0) y el avanzado basado en concentraciones de 2 M de aditivos (Xs-2) - propuestos en el estado del arte para baterías secundarias de Ni-Zn -.

Los valores obtenidos de las conductividades iónicas de los sistemas electrolíticos X-0 y Xs-0 son muy similares en comparación con los del sistema electrolítico acuoso alcalino avanzado. Este comportamiento está estrechamente relacionado con la viscosidad de las muestras (**Fig. 50**), ya que la conductividad iónica depende de la movilidad de los iones presentes en la disolución. En el electrolito avanzado, la concentración de iones es mayor y por lo tanto, la movilidad de los iones es menor, lo que repercute en un aumento de la viscosidad y en una reducción de la conductividad iónica.

Partiendo de la misma base, para una formulación electrolítica determinada la temperatura influye en el movimiento de los iones y por lo tanto a sus propiedades físico-

químicas, como la conductividad iónica y la viscosidad. El medio en el que se basan los sistemas electrolíticos propuestos es agua, y puesto que su viscosidad disminuye con la temperatura, la facilidad de transporte iónico o conductividad iónica aumenta a medida que aumenta la temperatura.

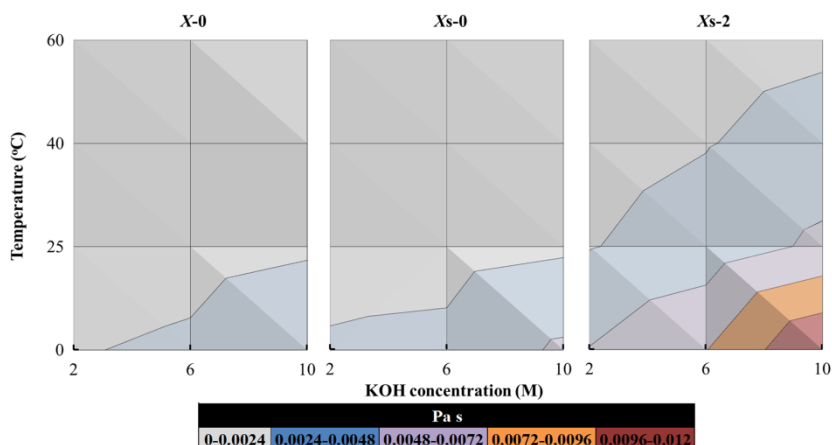


Fig. 50 Viscosidad en función de la temperatura para los sistemas electrolíticos; tradicional (X-0), tradicional saturado (Xs-0) y avanzado (Xs-2)

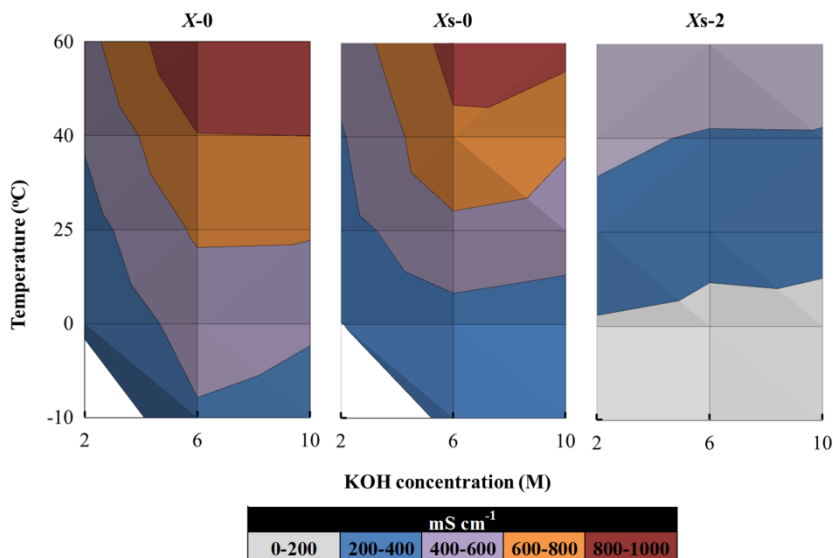


Fig. 51 Conductividad iónica en función de la temperatura para los sistemas electrolíticos; tradicional (X-0), tradicional saturado (Xs-0) y avanzado (Xs-2)

3.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La evaluación de la estabilidad electroquímica de los electrolitos es de vital importancia para validar su aplicabilidad en una tecnología de baterías determinada. El sistema electrolítico debe de ser estable en el rango de potencial en dónde tienen lugar las reacciones redox de los materiales activos. En el caso concreto de las baterías secundarias de zinc-aire, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) supone uno de los principales hándicaps de la tecnología ya que el voltaje al que se produce la reacción de descomposición del agua es muy próximo al de la reducción del zinc.

El efecto de la adición de los aditivos KF y K_2CO_3 sobre la reacción de corrosión del zinc fue evaluado mediante ensayos potencio-dinámicos partiendo desde el voltaje de circuito abierto (OCV) hasta -1 V vs. Zn^{2+}/Zn a una velocidad de 1 mV s^{-1} . Para ello, se utilizó una celda de tres electrodos similar a la utilizada en la caracterización electroquímica del material activo de zinc. El electrodo de trabajo, el contra-electrodo y el electrodo de referencia se basaron en un carbón vítreo, platino y una chapa de zinc, respectivamente (ver Fig. 52).

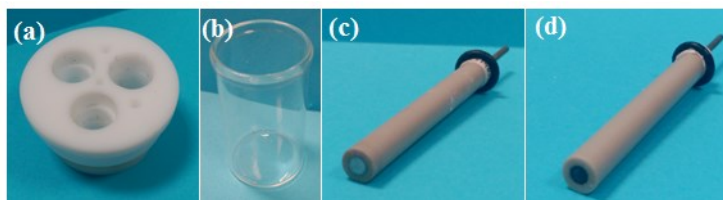


Fig. 52 Celda electroquímica utilizada en la caracterización de los sistemas electrolíticos (a) tapa, (b) recipiente, (c) contra-electrodo de platino y (d) electrodo de trabajo carbón vítreo

La Fig. 53 recoge las curvas de estabilidad electroquímica obtenidas de los electrolitos cuya formulación corresponde al máximo de la conductividad iónica. En ella se observa que las curvas obtenidas están divididas en tres etapas bien diferenciadas: i) un rango de voltaje en dónde no existen reacciones electroquímicas ya que la intensidad de corriente es próxima a cero, ii) la reacción de deposición de zinc -similar a una parábola- y iii) la reacción de evolución de hidrógeno (HER) tras la deposición de zinc en donde se observa un aumento repentino y considerable de la intensidad de corriente.

La muestra blanco utilizada en la presente caracterización electroquímica fue el electrolito tradicional saturado con ZnO (8s-0) para evaluar la diferencia de potencial entre la deposición de zinc y la HER. La Fig. 53 muestra que los aditivos desplazan la reacción de evolución de H_2 a potenciales negativos, especialmente cuando la concentración de aditivos supera el 0.5 M. Entre los sistemas electrolíticos analizados, el 4s-2 destaca por su elevada estabilidad electroquímica respecto al resto de formulaciones en donde se evita en mayor medida, la competencia entre la deposición de zinc y la HER. En definitiva, los resultados electroquímicos obtenidos van en consonancia con lo publicado en el estado del arte para baterías secundarias de Ni-Zn en donde la formulación 4s-2 es la óptima [106].

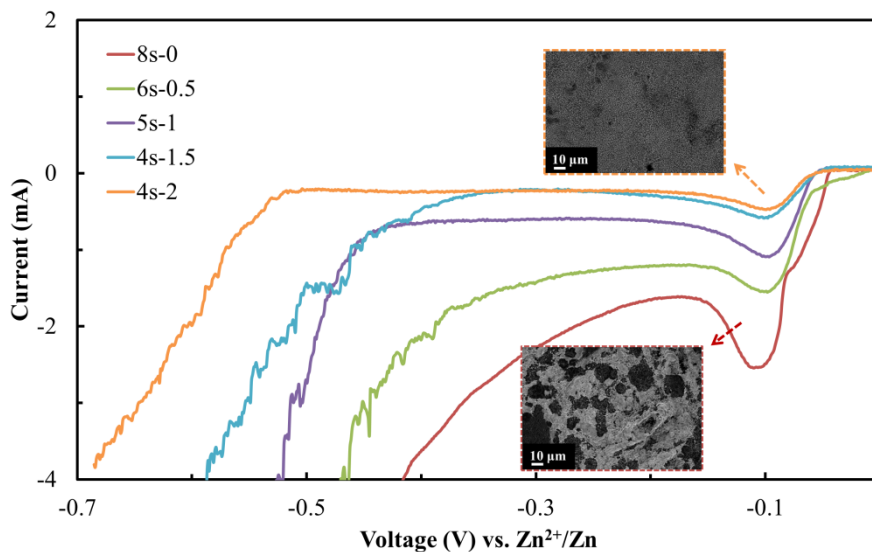


Fig. 53 Estabilidad electroquímica de distintas concentraciones de aditivos. Velocidad de barrido: 1 mV s^{-1} . Micrografías FE-SEM de la deposición de zinc incluidas

La deposición de zinc del sistema electrolítico 4s-2 y 8s-0 ha sido analizada mediante FE-SEM en donde se obtuvieron las micrografías incluidas en la **Fig. 53**. Se observa que la deposición de zinc en el sistema electrolítico tradicional (8s-0) es heterogénea, mientras que el uso de aditivos (4s-2) da lugar a una deposición de zinc uniforme tal y como estableció T. C. Adler [98].

La ventaja que supone desplazar la HER a potenciales negativos fue indirectamente comprobada mediante voltametrías cíclicas. El objetivo principal fue validar que la disminución de la corrosión anódica permite aumentar la ciclabilidad del material activo. En este contexto, partiendo del zinc de Grillo como material activo y utilizando tanto la celda electroquímica descrita en la **Fig. 34** como las condiciones utilizadas, la **Fig. 54** recoge los voltamogramas obtenidos del ciclo 10 para comparar los sistemas electrolíticos 4s-2 y 8-0.

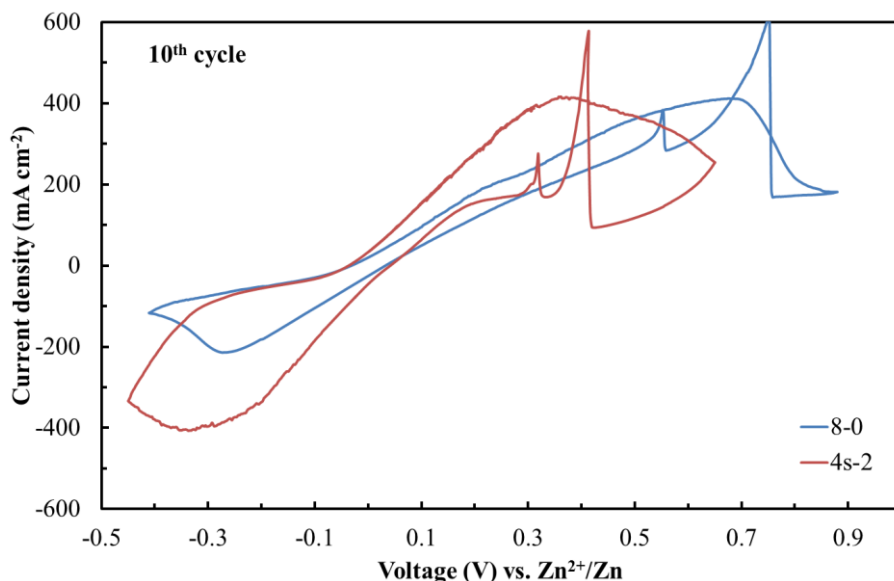


Fig. 54 Voltamogramas de Grillo en distintos sistemas electrolíticos

La incorporación de los aditivos KF y K_2CO_3 en el electrolito acuoso alcalino reduce aproximadamente 280 mV el valor de ΔE_p tal y como muestra la **Tabla 17**. Como se ha comentado en apartados anteriores, la reducción de ΔE_p refleja una mayor reversibilidad de la muestra. En este contexto, la formulación 4s-2 aporta mayor reversibilidad al material activo de zinc y además, mayor eficiencia en donde se obtuvieron valores muy próximos al 100%:

Tabla 17 Valores obtenidos a partir de las voltametrías cíclicas

	Cycle	E_{DA} (V)	E_{pC} (V)	ΔE_p (V)	i_A (mA cm ⁻²)	i_C (mA cm ⁻²)	Efficiency (%)
8-0	5	0.72	-0.24	0.95	449	-211	46.9
	10	0.70	-0.28	0.98	420	-208	49.5
	20	0.70	-0.29	0.99	371	-208	56.1
4s-2	5	0.37	-0.33	0.70	421	-396	94.1
	10	0.37	-0.33	0.70	421	-401	95.2
	20	0.35	-0.32	0.67	406	-371	91.4

REFERENCIAS

- [1] Z. Chen, et al., *Highly active and durable core-corona structured bifunctional catalyst for rechargeable metal-air battery application*, Nano Lett. 12 (2012) 1946-1952.
- [2] Z. Chen, et al., *Manganese dioxide nanotube and nitrogen-doped carbon nanotube based composite bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air battery*, Electrochimica Acta 69 (2012) 295-300.
- [3] M. Prabu, et al., *Zinc-Air Battery: Understanding the Structure and Morphology Changes of Graphene-Supported CoMn_2O_4 Bifunctional Catalysts Under Practical Rechargeable Conditions*, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 16545-16555.
- [4] K. N. Jung, et al., *One-dimensional manganese-cobalt oxide nanofibres as bi-functional cathode catalysts for rechargeable metal-air batteries*, Scientific Reports 5 (2015) 7665.
- [5] G. Li, et al., *Synthesis and Electrocatalytic Performance of Co_3O_4 Modified Mn_3O_4 Composites in Zinc-Air Batteries*, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 10554-10564.
- [6] Y. Li and H. Dai, *Recent advances in zinc-air batteries*, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5257-5275.
- [7] P. C. Li, et al., *Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries: Effects of the crystalline structure of manganese oxides*, Journal of Power Sources 298 (2015) 102-113.
- [8] R. B. Valima, et al., *Oxygen reduction reaction catalyzed by $\epsilon\text{-MnO}_2$: Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism*, Electrochimica Acta 85 (2012) 423-431.
- [9] F. Cheng, et al., *MnO_2 -Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media*, Chem. Mater. 22 (2010) 898-905.
- [10] F. Cheng, et al., *Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on MnO_2 with Vacancies*, Angew. Chem. Int. Ed. 52 (2013) 2474-2477.
- [11] Q. Tang, et al., *Effect of Surface Manganese Valence of Manganese Oxides on the Activity of the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media*, ACS Catal. 4 (2014) 457-463.
- [12] W. Xiao, D. Wang, and X. W. Lou, *Shape-Controlled Synthesis of MnO_2 Nanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction*, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 1694-1700.

- [13] Y. Gorlin, et al., *In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction*, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 8525-8534.
- [14] Y. Meng, et al., *Structure–Property Relationship of Bifunctional MnO₂ Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media*, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 11452-11464.
- [15] Y. J. Huang and W. S. Li, *Preparation of Manganese Dioxide for Oxygen Reduction in Zinc Air Battery by Hydro Thermal Method*, Journal of Inorganic Materials 28 (2013) 341-346.
- [16] K. A. Stoerzinger, et al., *Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics*, ACS Catal. 5 (2015) 6021-6031.
- [17] Y. Gorlin and T. F. Jaramillo, *A Bifunctional Nonprecious Metal Catalyst for Oxygen Reduction and Water Oxidation*, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 13612-13614.
- [18] L. Mao, et al., *Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts*, Electrochimica Acta 48 (2003) 1015-1021.
- [19] H. Y. Lin, et al., *Factors influencing the structure of electrochemically prepared α -MnO₂ and γ -MnO₂ phases*, Electrochimica Acta 52 (2007) 6548-6553.
- [20] T. Poux, et al., *Dual role of carbon in the catalytic layers of perovskite/carbon composites for the electrocatalytic oxygen reduction reaction*, Catalysis Today 189 (2012) 83-92.
- [21] I. Roche, et al., *Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism*, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 1434-1443.
- [22] M. Komo, et al., *Oxygen Evolution and Reduction Reactions on La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ (001), (110), and (111) Surfaces in an Alkaline Solution*, Electrochemistry Communications 80 (2012) 834-838.
- [23] H. A. Hansen, J. Rossmeisl, and J. K. Nørskov, *Surface Pourbaix diagrams and oxygen reduction activity of Pt, Ag and Ni(111) surfaces studied by DFT*, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 3722-3730.
- [24] Y. Gorlin, D. Nordlund, and T. F. Jaramillo, *The Role of Heat Treatment in Enhanced Activity of Manganese Oxides for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions*, ECS Transactions 58 (2013) 735-750.
- [25] R. S. Kalubarme, et al., *Catalytic characteristics of MnO₂ nanostructures for the O₂ reduction process*, Nanotechnology 22 (2011) 395402.
- [26] S. L. Brock, et al., *A Review of Porous Manganese Oxide Materials*, Chem. Mater. 10 (1998) 2619-2628.

- [27] J. Tulloch and S. Donne, *Activity of perovskite $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ catalysts towards oxygen reduction in alkaline electrolytes*, Journal of Power Sources 188 (2009) 359-366.
- [28] D. Portehault, et al., *A Core-Corona Hierarchical Manganese Oxide and its Formation by an Aqueous Soft Chemistry Mechanism*, Angewandte Chemie 47 (2008) 6441-6444.
- [29] T. Shishikura, *Air battery catalyst and air battery using the same*, US 2010/9236641 B2.
- [30] P. Reutschi and R. Giovanoli, *Cation Vacancies in MnO_2 and Their Influence on Electrochemical Reactivity*, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology 135 (1988) 2663-2669.
- [31] D. K. Walanda, *Kinetics and morphology transformation of manganese oxide in acid electrolyte*, Proceeding of The International Seminar on Chemistry (2008) 180-184.
- [32] D. K. Walanda, G. A. Lawrance, and S. W. Donne, *Hydrothermal MnO_2 : synthesis, structure, morphology and discharge performance*, Journal of Power Sources 139 (2005) 325-341.
- [33] D. K. Walanda, G. A. Lawrance, and S. W. Donne, *Kinetics of Mn_2O_3 digestion in H_2SO_4 solutions*, Journal of Solid State Chemistry 182 (2009) 1336-1342.
- [34] D. K. Walanda, G. A. Lawrance, and S. W. Donne, *Kinetics of Mn_2O_3 digestion in H_2SO_4 solutions*, J. Solid State Chemistry 182 (2009) 1336-1342.
- [35] A. Weibel, et al., *The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders*, Chem. Mater. 17 (2005) 2378-2385.
- [36] Y. Park, et al., *Understanding hydrothermal transformation from Mn_2O_3 particles to $Na_{0.55}Mn_2O_4 \cdot 1.5H_2O$ nanosheets, nanobelts, and single crystalline ultra-long $Na_4Mn_9O_{18}$ nanowires*, Nature (2015) doi: 10.1038/srep18275.
- [37] S. Lowell, et al., *Characterization of Porous Materials and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Particle Technology Series 16 (2004) ISBN: 978-90-481-6633-6 (Print) 978-1-4020-2303-3 (Online).
- [38] P. C. Li, et al., *Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries: Effects of the crystalline structure of manganese oxides*, Journal of Power Sources 298 (2015) 102-113.
- [39] Y. X. Z. e. al., *Hydrothermally Tailoring Low-dimensional MnO_x Nanostructure and Their High Electrochemical Performance*, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 2407-2416.
- [40] K. Selvakumar, et al., *Development of shape-engineered α - MnO_2 materials as bifunctional catalysts for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline medium*, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 21024-21036.

- [41] K. Selvakumar, et al., *Physiochemical Investigation of Shape-Designed MnO₂ Nanostructures and Their Influence on Oxygen Reduction Reaction Activity in Alkaline Solution*, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 6604-6618.
- [42] D. K. W. e. al., *Kinetics and morphology transformation of manganese oxide in acid electrolyte*, Proceeding of The International Seminar on Chemistry (2008) 180-184.
- [43] P. Reutschi, *Cation-Vacancy Model for MnO₂*, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology Science and Technology 131 (1984) 2737-2744.
- [44] B. Prèlot, et al., *Structural–chemical disorder of manganese dioxides 1. Influence on surface properties at the solid–electrolyte interface*, J. Colloid and Interface Science 257 (2003) 77-84.
- [45] H. B. Yang, et al., *Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst*, Sci. Adv. 2 (2016) 1-11.
- [46] D. U. Lee, et al., *Recent progress and perspectives on bi-functional oxygen electrocatalysts for advanced rechargeable metal–air batteries*, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 7107-7134.
- [47] W. G. Hardin, et al., *Highly Active, Nonprecious Metal Perovskite Electrocatalysts for Bifunctional Metal–Air Battery Electrodes*, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 1254-1259.
- [48] X. Li, et al., *Magneli phase Ti₄O₇ electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries*, Electrochimica Acta 55 (2010) 5891-5898.
- [49] E. M. Benbow, et al., *Oxygen Reduction Properties of Bifunctional α -Manganese Oxide Electrocatalysts in Aqueous and Organic Electrolytes*, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 22009-22017.
- [50] J. Liu, et al., *Activating Mn₃O₄ by Morphology Tailoring for Oxygen Reduction Reaction*, Electrochim. Acta, 205 (2016) 38-44.
- [51] F. Cheng, et al., *Selective synthesis of manganese oxide nanostructures for electrocatalytic oxygen reduction*, ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (2009) 460-466.
- [52] N. Shaigan, W. Qu, and T. Takeda, *Morphology Control of Electrodeposited Zinc from Alkaline Zincate Solutions for Rechargeable Zinc Air Batteries*, ECS Transactions 28 (2010) 35-44.
- [53] F. R. McLarnon and E. J. Cairns, *The Secondary Alkaline Zinc Electrode*, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 645-656.
- [54] V. S. Muralidharan and K. S. Rajagopalan, *Kinetics and mechanism of corrosion of zinc in sodium hydroxide solutions by steady-state and transient methods*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 94 (1978) 21-36.

-
- [55] K. Kim, et al., *Anions of organic acids as gas suppressants in zinc–air batteries*, Materials Research Bulletin 45 (2010) 262-264.
- [56] R. E. F. Einerhand, W. H. M. Visscher, and E. Barendrecht, *Hydrogen production during zinc deposition from alkaline zincate solutions*, J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 799-806.
- [57] V. Ravindran and V. S. Muralidharan, *Cathodic processes on zinc in alkaline zincate solutions*, Journal of Power Sources 55 (1995) 237-241.
- [58] O. Haas and J. V. Wesemael, *Zinc–Air: Electrical Recharge*, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009) 384-392.
- [59] C. W. Lee, et al., *Studies on suppression of hydrogen evolution reaction for Zinc/air fuel cell*, Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007) 1427-1430.
- [60] C. W. Lee, et al., *Novel electrochemical behavior of zinc anodes in zinc/air batteries in the presence of additives*, Journal of Power Sources 159 (2006) 1474–1477.
- [61] J. Zhu, Y. Zhou, and C. Gao, *Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution*, Journal of Power Sources 72 (1998) 231-235.
- [62] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Spring Street, New York, 1996.
- [63] S. Ullah, et al., *Solvothermal Preparation of ZnO Nanorods as Anode Material for Improved Cycle Life Zn/AgO Batteries*, Plos One 8 (2013) 1-7.
- [64] L. N. Bengoa, et al., *Morphology and Texture of Zinc Deposits Formed at the Edge of a Rotating Washer Electrode*, Journal of Materials Engineering and Performance 25 (2015) 2936–2942.
- [65] J. L. Ortiz-Aparicio, et al., *Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes*, J. Appl. Electrochem. 43 (2013) 289-300.
- [66] L. N. Bengoa, et al., *Morphology and Texture of Zinc Deposits Formed at the Edge of a Rotating Washer Electrode*, Journal of Materials Engineering and Performance 25 (2016) 2936–2942.
- [67] R. Sekar and S. Jayakrishnan, *Characteristics of zinc electrodeposits from acetate solutions*, Journal of Applied Electrochemistry 36 (2006) 591–597.
- [68] K. M. Youssef, C. C. Koch, and P. S. Fedkiw, *Influence of pulse plating parameters on the synthesis and preferred orientation of nanocrystalline zinc from zinc sulfate electrolytes*, Electrochimica Acta 54 (2008) 677-683.
- [69] K. O. Nayana, et al., *Synergistic effect of additives on bright nanocrystalline zinc electrodeposition*, Journal of Applied Electrochemistry 41 (2011) 39–49.
- [70] A. B. Reyes and C. A. d. J. G. Mendoza, *Principios de electroquímica analítica: Colección de documentos de apoyo*, (2011).
-

- [71] R. Shivkumar, G. P. Kalaignan, and T. Vasudevan, *Studies with porous zinc electrodes with additives for secondary alkaline batteries*, Journal of Power Sources 75 (1998) 90–100.
- [72] L. Zhu, et al., *A novel method for the modification of zinc powder by ultrasonic impregnation in cerium nitrate solution*, Ultrasonics Sonochemistry 15 (2008) 393–401.
- [73] L. Zhu, et al., *Investigation of zinc powder modified by ultrasonic impregnation of rare earth lanthanum*, Applied Surface Science 253 (2007) 9443-9449.
- [74] W. Huaqing, et al., *Electrochemical Performance of Zn(002) and Zn(100) Single Crystals in 6.0 mol·L⁻¹ KOH*, Chinese J. Chem. Eng. 14 (2006) 551-554.
- [75] G. Reumont, et al., *The effects of an Fe–Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel*, Surface and Coatings Technology 139 (2001) 265-271.
- [76] H. Asgari, M. R. Toroghinejad, and M. A. Golozar, *Relationship between (00.2) and (20.1) texture components and corrosion resistance of hot-dip galvanized zinc coatings*, Journal of materials processing technology 198 (2008) 54-59.
- [77] A. Bakhtiari, M. R. Toroghinejad, and F. Ashrafizadeh, *The effect of zinc bath temperature on the morphology, texture and corrosion behaviour of industrially produced hot-dip galvanized coatings*, Metall. Mater. Eng. 20 (2014) 41-52.
- [78] A. Bakhtiari and H. R. Asgari, *Evaluating and interpreting bile duct changes in liver allograft biopsies*, Metal. Mater. Eng. 18 (2012) 93-101.
- [79] L. N. Bengoa, et al., *Study of dendritic growth of zinc crystals on the edges of steel sheet*, J. Appl. Electrochem. 44 (2014) 1261-1269.
- [80] J. Goldstein, M. Givon, and Y. Zingerman, *Enhanced performace zinc*, US 2000/3015636.
- [81] C. W. Lee, et al., *Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery*, Journal of Power Sources 160 (2006) 1436-1441.
- [82] A. D. Martin, *High-performance zinc-base anodes for zinc-air battery application*, 2012, Tennessee Technological University.
- [83] M. G. Perez, et al., *Chemical and morphological analyses of zinc powders for alkaline batteries*, Journal of Applied Electrochemistry 37 (2007) 225-231.
- [84] M. G. Perez, et al., *Identification of phases in zinc alloy powders using electron backscatter diffraction*, Materials Science and Engineering A 424 (2006) 239-250.
- [85] C. Zhang, et al., *Study of the performance of secondary alkaline pasted zinc electrodes*, Journal of Applied Electrochemistry 31 (2001) 1049-1054.

-
- [86] M. Yano, et al., *Effect of additives in zinc alloy powder on suppressing hydrogen evolution*, Journal of Power Sources 74 (1998) 129-134.
- [87] W. R. Osório, C. M. Freire, and A. Garcia, *The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn–Al alloys*, Journal of Alloys and Compounds 397 (2005) 179-191.
- [88] C. J. Lan, et al., *Zn-Al alloy as a new anode-metal of a zinc-air battery*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 9 (2006) 27-32.
- [89] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of batteries third ed.*, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [90] R. A. Butera and D. H. Waldeck, *X-ray Diffraction Investigation of Alloys*, Journal of Chemical Education 74 (1997) 115-119.
- [91] T. S. Chin, C. J. Lan, and P. H. Lin, *Sheet anodes based on zinc-aluminium alloys and zinc-air batteries containing the same*, US 2010/7838158 B2.
- [92] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals (1986)
- [93] T. R. Hymer, V. Ridge, and S. E. James, *Zinc alloy containing a bismuth-indium intermetallic compound for use in alkaline batteries*, US 2003/6652676 B1.
- [94] P. C. Hsu, et al., *Hydrogen Bubbles and the Growth Morphology of Ramified Zinc by Electrodeposition*, Journal of The Electrochemical Society 155 (2008) D400-D407.
- [95] M. Liang, et al., *Synergistic effect of polyethylene glycol 600 and polysorbate 20 on corrosion inhibition of zinc anode in alkaline batteries*, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 991-997.
- [96] T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Low-Zinc-Solubility Electrolytes for Use in Zinc/Nickel Oxide Cells*, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 289-294.
- [97] J. F. Parke, et al., *Minimizing Shape Change at Zn Sponge Anodes in Rechargeable Ni–Zn Cells: Impact of Electrolyte Formulation*, Journal of The Electrochemical Society 163 (2016) A351-A355.
- [98] T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Investigations of a New Family of Alkaline-Fluoride-Carbonate Electrolytes for Zinc/Nickel Oxide Cells*, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3237-3241.
- [99] L. Chladil, et al., *Effect of Additives Reducing Solubility of ZnO on the Decomposition Kinetics of a Supersaturated Zincate Solution*, ECS Meeting Abstracts. Chicago, Illinois, USA (2015) A01 Poster Session.
- [100] G. Payer, *An investigation of electrochemical stability of zinc electrodes for battery applications*, Thesis, Graduate School of Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology (2014).

- [101] M. Geng and D. O. Northwood, *Development of advanced rechargeable Ni/MH and Ni/Zn batteries*, International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 633-636.
- [102] M. J. Isaacson, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Current Density and ZnO Precipitation-Dissolution Distributions in Zn-ZnO Porous Electrodes and Their Effect on Material Redistribution: A Two-Dimensional Mathematical Model*, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2014.
- [103] T. Ishida, et al., *Electrochemical Behaviors of Zn Anode in Carbonate-based Aqueous Solutions*, Electrochemistry 83 (2015) 864-866.
- [104] A. R. Mainar, et al., *Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview*, Int. J. Energy Res. 40 (2016) 1032-1049.
- [105] A. Nakata, et al., *Charge-Discharge Behavior of Zinc Electrodes in Alkaline Electrolytes with Water-Organic Mixed Solvents*, ECS Meeting Abstracts (2015) 206.
- [106] T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Rechargeable zinc cell with alkaline electrolyte which inhibits shape change in zinc electrode*, US 1994/5453336.
- [107] T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Low-Zinc-Solubility Electrolytes for Use in Zinc/Nickel Oxide Cells*, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 289-294.
- [108] P. Bonnicksen and J. R. Dahn, *A Simple Coin Cell Design for Testing Rechargeable Zinc-Air or Alkaline Battery Systems*, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A981-A989.
- [109] S. I. Smedley, *The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids*, Springer. Victoria University of Wellington, New Zealand. e-ISBN-13: 978-1-4684-3818-5, 1980.

“Todo secreto de la vida se reduce a esto: no
tiene sentido; pero todos y cada uno de
nosotros le encontramos uno”

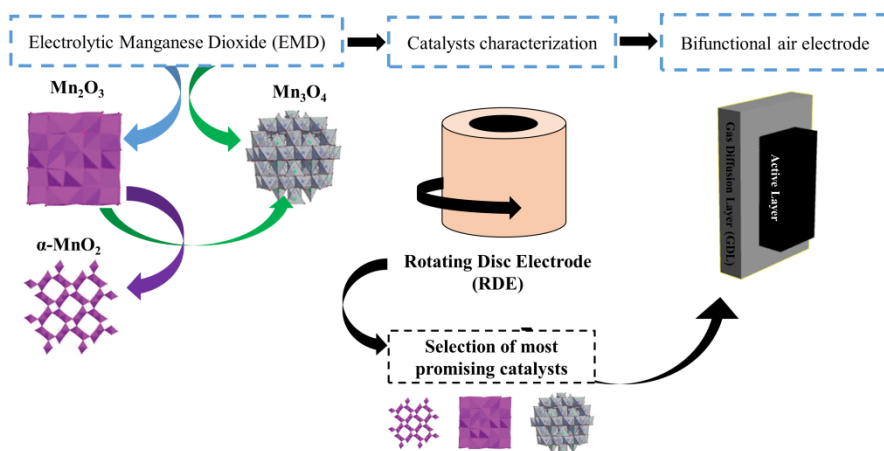
Emile Cioran

CAPÍTULO III.

ELECTRODOS

III. ELECTRODOS

1. ELECTRODO BIFUNCIONAL DE AIRE: Electrodo bifuncional de aire en base a óxidos de manganeso (Mn_xO_y)



1.1. MOTIVACIÓN

Los avances referentes a las baterías secundarias de zinc-aire propuestos en el estado del arte se centran en la mayoría de los casos en desarrollar y optimizar solo uno de los materiales y/o electrodos que conforman la tecnología. El resto de elementos que utilizan mantienen los materiales y formulaciones tradicionales de las que son bien conocidas sus limitaciones. Por lo tanto, existe un desacuerdo general en establecer un punto de partida acorde con los avances que se realizan. ¿Cuál es el estado actual de la tecnología? ¿a partir de qué materiales y/o formulaciones se debería partir para descartar que los materiales que no son objeto de estudio empañen los resultados?. En definitiva, ¿cómo se ha de abordar la tecnología?.

El objetivo principal de la presente tesis doctoral fue establecer un punto de partida mediante la definición de un estudio sistemático en los electrodos y en la celda completa. En este caso concreto, se evaluó el efecto de distintas formulaciones electrolíticas acuosas alcalinas en cada uno de los electrodos y finalmente, en una celda completa de zinc-aire. En el estudio realizado, se observó que los desarrollos propuestos en un electrodo no tienen por qué ser los óptimos para el otro electrodo y/o para la celda completa. En este contexto, es fundamental incorporar los desarrollos que se propongan en la celda completa.

A lo largo de este apartado, se muestran los resultados referentes al electrodo bifuncional de aire que fueron divididos en dos apartados bien diferenciados. El primero de ellos, se basó en la selección de un cátodo bifuncional de aire compuesto por uno de los catalizadores propuestos en el *Capítulo II. Sección 1*; Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , α - MnO_2 -10, α - MnO_2 -13, α - MnO_2 -18 y α - MnO_2 -20. Y por último, se evaluó el rendimiento del cátodo seleccionado en distintas formulaciones electrolíticas acuosas alcalinas.

En términos generales, se observó que el sistema electrolítico avanzado 4s-2, que previamente fue identificado como óptimo para el rendimiento anódico (*Capítulo II. Sección 3*), perjudicaba al rendimiento del electrodo bifuncional de aire. En este contexto, se propuso certificar mediante un estudio sistemático y comprensivo el efecto de distintas formulaciones electrolíticas tanto en el electrodo bifuncional de aire como en el ánodo de zinc. Los resultados que se obtuvieron certificaron que la formulación electrolítica óptima para mejorar el rendimiento anódico perjudicaba drásticamente al catódico y viceversa.

Alentados por la posibilidad de que pudiera existir una formulación electrolítica intermedia que permitiese optimizar las baterías secundarias de zinc-aire, en el último capítulo de la presente tesis doctoral se analizó el efecto de la formulación electrolítica en una celda completa de zinc-aire. En dicho estudio se mostrará la formulación óptima para la celda completa - comprendida entre la óptima para el cátodo y la óptima para el ánodo - en sistemas electroquímicos que contienen papeles separadores macro-porosos.

El empleo del papel separador macro-poroso derivó de la necesidad de solventar en la medida de lo posible el secado de la celda. Este componente es capaz de alojar cierto volumen del sistema electrolítico libre lo que redundaría en la postergación del secado de la celda electroquímica y por lo tanto, una mayor durabilidad de los ensayos que se realizan. Desafortunadamente, la desventaja principal de emplear papeles separadores macro-porosos reside en la dificultad de controlar los gradientes de concentración de las especies en

disolución entre el electrodo bifuncional de aire y el ánodo de zinc. Este fenómeno afecta de manera más acusada al electrodo bifuncional de aire, ya que la migración al electrodo bifuncional de aire de los aditivos presentes en el sistema electrolítico puede reducir sus prestaciones por la precipitación o formación de nuevas especies sobre su superficie. En este contexto, las medidas electroquímicas realizadas pueden ser consideradas como ensayos de degradación acelerados. En cambio, los aditivos que contiene el sistema electrolítico acuoso alcalino afectan en menor medida al ánodo de zinc. Cabe recordar que los aditivos KF y K_2CO_3 utilizados en la presente tesis doctoral, fueron propuestos por su contribución positiva a la reversibilidad anódica como ya se comentó en el *Capítulo II. Sección 3*. La confirmación de esta suposición será considerada en un trabajo futuro, en el que se planteará la realización de pruebas “ante/post-mortem”.

Por lo tanto, las formulaciones óptimas que se aportan a lo largo de los siguientes capítulos son relativas al diseño de celda utilizado que contiene el papel separador macro-poroso. Su sustitución podría desplazar las formulaciones contempladas hacia otras concentraciones. Este hecho se ha tenido en cuenta durante la presente tesis doctoral, y si la sustitución de dicho papel separador macro-poroso no fue llevada a cabo, es consecuencia directa de que el diseño optimizado de celda no fue objetivo de la presente tesis doctoral.

A pesar que las formulaciones electrolíticas óptimas que aquí se aportan podrían ser ligeramente modificadas, el progreso obtenido de la presente tesis doctoral se basa en la definición de un sistema completo de zinc-aire basado en materiales avanzados en todos sus componentes – nunca publicado en el estado del arte – y además, en la propuesta de una metodología sistemática que es necesaria para definir materiales y/o formulaciones que permitan un avance real de la tecnología.

1.2. VALIDACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN BASE A Mn_xO_y EN UN ELECTRODO BIFUNCIONAL DE AIRE

1.2.1. Preparación de los electrodos

Los electrodos bifuncionales fueron diseñados acorde a una configuración bicapa; capa catalítica y capa difusora de gas hidrofóbica, orientadas al electrolito y al aire, respectivamente. Este diseño y el empleo de un único catalizador bifuncional es preferible en cuanto a la eficiencia y al coste final de la tecnología, ya que no es necesario manufacturar por separado dos capas catalíticas relativas a la ORR y OER.

La capa catalítica fue elaborada mediante una mezcla másica compuesta por 40% de catalizador Mn_xO_y , 50% de nanofibras de carbono (CNF; proporcionadas y sintetizadas por TU Graz –Grupo de Viktor Hacker-) y 10% en peso de PTFE (Dyneon TF5032 PTFE). Los materiales citados fueron mezclados con isopropanol para dar consistencia a la mezcla y facilitar su deposición sobre el GDL (papel carbón Sigracet). Las condiciones de prensado fueron 20 kN de presión a 290 °C durante 20 min obteniendo una carga final de catalizador de 8 mg cm⁻².

El uso de carbones como medio conductor no es recomendable debido a que en general presentan una rápida corrosión provocada por la formación de peróxidos de hidrógeno (H_2O_2) durante la descarga de la batería [1], tal y como se explicó en el *Capítulo II. Sección I*. Sin embargo, ciertos materiales carbonosos similares al grafito [2] y/o nanoestructuras tales como las nanofibras o los nanotubos de carbono han sido reportados como materiales conductores de mayor resistencia a la corrosión. Por otra parte, la incorporación de carbones en la formulación de la capa catalítica aporta un mayor control en la permeabilidad del electrolito [3-5] y además, favorece la reacción de tres fases – líquido, gas, sólido- [6]. Es por esta razón que en el presente trabajo se decidió emplear nanofibras de carbono (CNF) utilizado previamente en el estado del arte [7, 8].

1.2.2. Caracterización electroquímica

Los electrodos de aire preparados fueron electroquímicamente caracterizados mediante ensayos de cronopotenciometría a diferentes intensidades de corriente. Las curvas obtenidas permitieron evaluar la actividad bifuncional de los electrodos de aire a diferentes intensidades de corriente y en términos de sobrepotencial ($\Delta V = E_{OER} - E_{ORR}$) y de eficiencia de aire ($(E_{ORR}/E_{OER}) * 100$). Cabe señalar que los dos primeros ciclos que se obtuvieron no fueron considerados en este estudio, ya que forman parte del acondicionamiento de los electrodos.

La **Fig. 55** recoge las curvas de polarización en el tercer ciclo de los electrodos bifuncionales de aire testeados, mientras que la **Tabla 18** aporta información complementaria de los ensayos realizados. A bajas densidades de corriente, los cátodos en base a catalizadores α - MnO_2 presentan un sobre-voltaje entre la ORR y OER próximos a 700 mV. En el tercer ciclo, el sobre-voltaje medido en el electrodo bifuncional de aire compuesto por el catalizador α - MnO_2 -13 es menor respecto al resto de catalizadores, alcanzándose valores de 628 mV a 5 mA cm^{-2} y próximos a 800 mV a mayores densidades de corriente (20 mA cm^{-2}).

P.H. Benhagei et al. obtuvieron 662 mV a 2 mA cm^{-2} en catalizadores basados en MnO_2 , alcanzando un mínimo de 563 mV para la mezcla de catalizadores MnO_2 - $LaCoO_3$ [9]. Por otra parte, citaron polarizaciones de 650 mV en catalizadores basados en metales nobles (Pt/IrO_2) y 866 mV en el catalizador Mn_2O_3 . En el presente trabajo, la polarización obtenida a 5 mA cm^{-2} y 20 mA cm^{-2} del electrodo bifuncional de aire en base a Mn_2O_3 equivale a 689 mV y 856 mV, respectivamente.

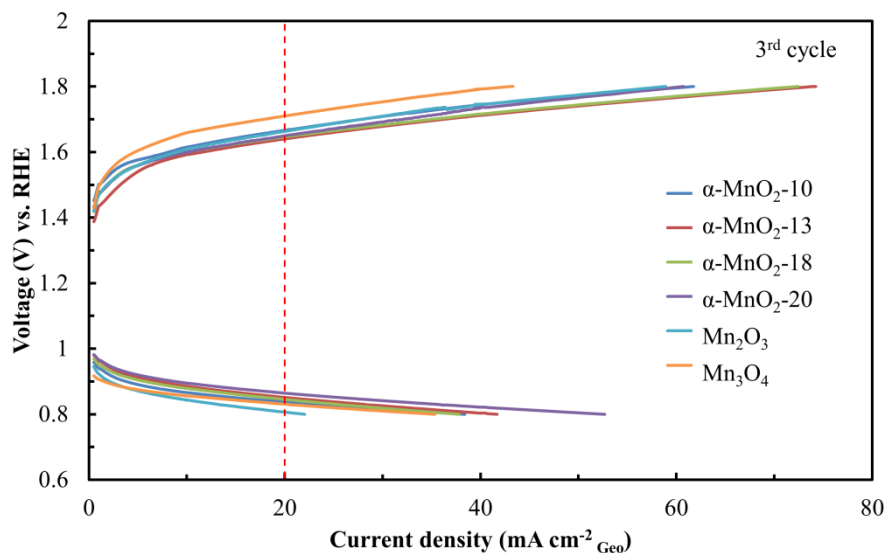


Fig. 55 Curvas de polarización de los electrodos de aire en el ciclo 3

 Tabla 18 Bifuncionalidad catalítica (ΔV) a diferentes intensidades geométricas

$\text{mA cm}^{-2}_{\text{GEO}}$	Mn_3O_4	Mn_2O_3	$\alpha\text{-MnO}_2\text{-10}$	$\alpha\text{-MnO}_2\text{-18}$	$\alpha\text{-MnO}_2\text{-20}$	$\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$
After 3rd cycle						
5	0.730	0.689	0.685	0.655	0.639	0.628
10	0.803	0.765	0.749	0.721	0.706	0.708
20	0.880	0.856	0.830	0.802	0.786	0.789
30	0.944	---	0.893	0.864	0.851	0.853
40	---	---	0.939	0.909	0.915	0.910
After 10th cycle						
5	0.726	0.702	0.700	0.668	0.63	0.646
10	0.808	0.782	0.770	0.738	0.734	0.724
20	0.890	0.876	0.855	0.824	0.837	0.807
30	0.956	---	0.923	0.893	0.918	0.876
40	---	---	---	---	---	0.936

La Fig. 56 muestra la actividad bifuncional y la retención de la eficiencia de aire de los electrodos caracterizados. El cátodo en base a $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ destaca frente al resto de los catalizadores $\alpha\text{-MnO}_2$ ya que presenta una elevada retención de la bifuncionalidad con el ciclado (97.7%). La retención obtenida es similar a la del catalizador Mn_2O_3 y ligeramente inferior a la del catalizador Mn_3O_4 (98.8%). La elevada estabilidad con el ciclado de los electrodos bifuncionales compuestos por los catalizadores Mn_2O_3 y Mn_3O_4 podría estar relacionada con sus morfologías que inducidas por el tratamiento térmico del EMD dan lugar a productos de bajos valores de área superficial BET y porosidad.

En este contexto, no se obtendrían cambios significativos en la estructura y en la morfología de dichos materiales durante la carga y la descarga del electrodo. Esta suposición podría corroborarse con análisis post-mortem - que no fueron llevados a cabo durante la realización del presente trabajo pero que serán tenidos en consideración en un trabajo futuro-.

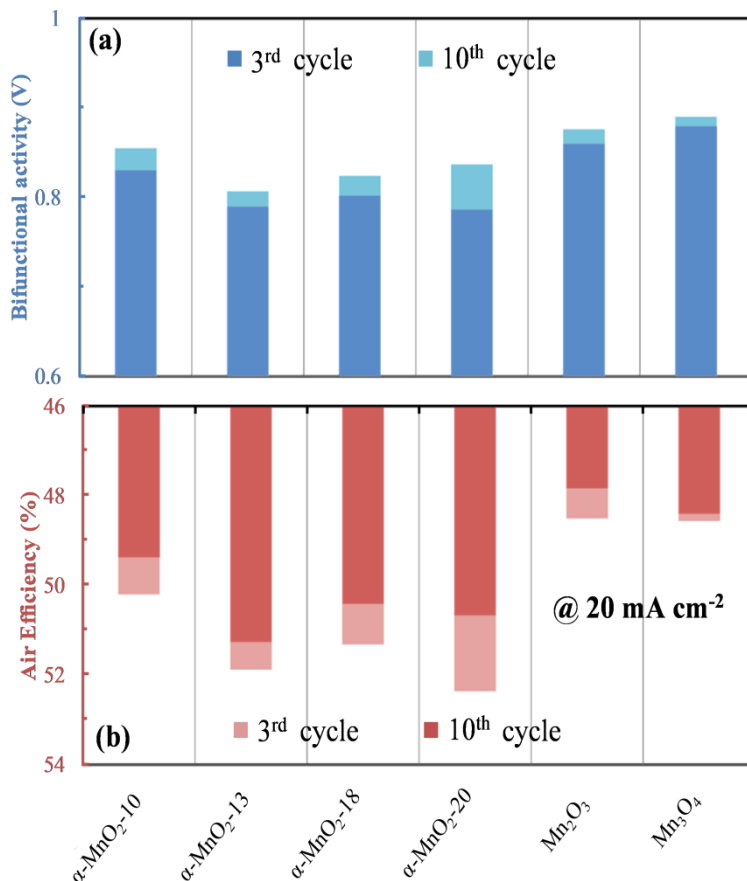


Fig. 56 Evaluación de (a) la actividad bifuncional y (b) retención de la eficiencia de aire a 20 mA cm^{-2} de los catalizadores Mn_xO_y seleccionados. Los colores oscuros representan el estado inicial (3° ciclo) y los claros el último ciclo (10° ciclo)

La **Fig. 56 (b)** contiene la eficiencia de los electrodos bifuncionales de aire a una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} y los valores obtenidos a distintas intensidades de corriente están recogidos en la **Tabla 19**.

Los catalizadores α - MnO_2 presentan mayores eficiencias que los catalizadores Mn_2O_3 y Mn_3O_4 sintetizados en el presente trabajo. Entre los catalizadores α - MnO_2 que fueron incorporados al electrodo bifuncional de aire, cabe señalar que el catalizador α - MnO_2 -13 destaca por su elevada eficiencia a las distintas densidades de corriente evaluadas siendo además, el único que presenta una cierta retención de la eficiencia con el ciclado para

elevadas densidades de corriente de 40 mA cm⁻² (46.1%, ver **Tabla 19**). Se puede afirmar por tanto, que el electrodo bifuncional de aire que contiene el catalizador α -MnO₂-13 destaca respecto a los demás cátodos de aire elaborados.

Tabla 19 Eficiencia catalítica (ORR/OER) a distintas masas específicas

mA cm ⁻² _{GEO}	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	α -MnO ₂ 10	α -MnO ₂ 18	α -MnO ₂ 20	α -MnO ₂ 13
After 3rd cycle						
5	54.5	55.8	56.5	58.0	59.0	59.2
10	51.6	52.4	53.6	54.9	55.9	55.6
20	48.6	48.5	50.2	51.3	52.1	51.9
30	46.2	---	47.7	48.7	49.7	49.2
40	---	---	46.0	46.8	47.3	46.9
After 10th cycle						
5	54.8	55.30	55.9	57.4	58.1	58.5
10	51.6	51.8	52.9	54.2	54.8	55.0
20	47.8	48.4	49.4	50.4	50.7	51.3
30	46.0	---	46.8	47.6	48.5	47.7
40	---	---	---	---	---	46.1

La posible justificación de las propiedades electroquímicas obtenidas la recoge la **Fig. 57** en donde se relaciona el contenido de agua superficial de los catalizadores α -MnO₂ – comentada previamente en el *Capítulo II. Sección 1, Tabla 8* - y la eficiencia de los electrodos de aire que los contienen. En esta gráfica el tercer ciclo se ha representado mediante líneas segmentadas y el décimo con líneas sólidas. Independientemente de la intensidad de corriente aplicada, el máximo de la eficiencia de aire se observa en aquellas muestras que contienen alrededor del 10% de agua superficial, es decir, en los electrodos bifuncionales de aire compuestos por los catalizadores α -MnO₂-13 y α -MnO₂-20. Por lo tanto, el contenido de agua superficial que contienen los catalizadores α -MnO₂ – relacionado con la estructura cristalográfica -, influye directamente en el rendimiento electroquímico del electrodo bifuncional de aire.

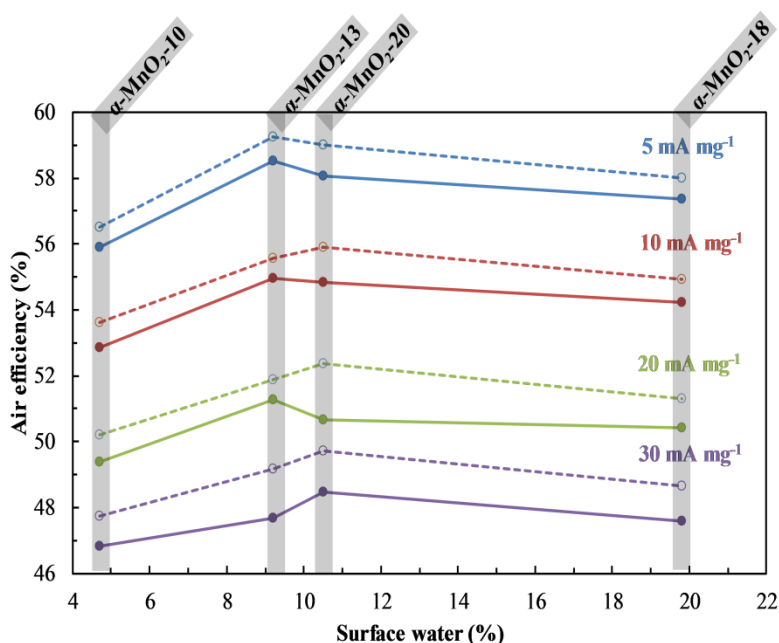


Fig. 57 Relación entre el agua superficial y la eficiencia de aire a diferentes densidades de corriente para los electrodos bifuncionales en base a los catalizadores $\alpha-MnO_2$ seleccionados. Los puntos corresponden de izquierda a derecha a las muestras $\alpha-MnO_2-10$, $\alpha-MnO_2-13$, $\alpha-MnO_2-20$ y $\alpha-MnO_2-18$

En el *Capítulo II. Sección 1*, se relacionó la actividad catalítica con la contribución de los planos en donde se estableció que las propiedades físico-químicas determinan la respuesta electroquímica del material [10, 11]. Para recapitular en dicho estudio, la **Fig. 58** refleja las similitudes estructurales de los catalizadores $\alpha-MnO_2-13$ y $\alpha-MnO_2-20$ - que presentan mejor respuesta electroquímica - respecto a las muestras $\alpha-MnO_2-10$ y $\alpha-MnO_2-18$. Además, la **Fig. 58** también contiene las diferencias entre las muestras $\alpha-MnO_2-13$ y $\alpha-MnO_2-20$ ya que el electrodo bifuncional de aire compuesto por el catalizador $\alpha-MnO_2-13$ presenta una mayor retención de la eficiencia en el décimo ciclo a elevadas densidades de corriente ($40\ mA\ cm^{-2}$). Este análisis permite comprender la distinta respuesta electroquímica obtenida de las muestras $\alpha-MnO_2-13$ y $\alpha-MnO_2-20$ a pesar de que ambos catalizadores contienen un similar contenido de agua superficial (próximo al 10%).

Las similitudes cristalográficas de los catalizadores $\alpha-MnO_2-13$ y $\alpha-MnO_2-20$ están relacionadas con el similar contenido de agua superficial que presentan ambas muestras. Tal y como se observó en la **Fig. 25**, ambas muestras presentan un ligero desplazamiento del plano (431) hacia el plano (440), asignado al precursor Mn_3O_4 . Además, las intensidades relativas de los planos son similares en ambas muestras siendo el plano (310) preferente tal y como se muestra en la **Fig. 58**. K. Selvakumar et. al [10] reportaron que el plano (310) interacciona con las moléculas de agua y que dicha interacción está relacionada con una mejor respuesta electroquímica del material. Por lo tanto, la mayor actividad catalítica de los electrodos bifuncionales de aire compuestos por los catalizadores $\alpha-MnO_2-13$ y $\alpha-MnO_2-20$ podría estar relacionada con la interacción del plano preferente (310) con las moléculas de agua.

Por el contrario, K. Selvakumar et. al [10] asociaron la elevada contribución del plano (110) con una interacción débil con el agua. Este hecho es el que podría estar relacionado con la menor eficiencia de aire observada en el electrodo bifuncional de aire compuesto por el catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-10}$ (ver Fig. 57), que presenta una elevada contribución del plano (110) (ver Fig. 58).

En cuanto a reversibilidad se refiere, es clara la diferencia que presenta el electrodo bifuncional de aire compuesto por el catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ respecto al compuesto por el catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-20}$, tal y como se observó en la **Tabla 19**. La muestra $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ destaca por ser el único catalizador capaz de conservar una elevada eficiencia en el décimo ciclo a elevadas densidades de corriente; 40 mA cm^{-2} . La mayor reversibilidad del catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ ya fue demostrada por RDE a nivel de material (*Capítulo II. Sección 1* (Fig. 31)). Esta mejora respecto al electrodo bifuncional de aire en base al catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-20}$, podría estar asociada a diferencias morfológicas. Como ya se comentó anteriormente (ver Fig. 27), la muestra $\alpha\text{-MnO}_2\text{-20}$ difería morfológicamente respecto al resto de catalizadores sintetizados. Probablemente, dicha morfología no sea estable durante el ciclado y en este sentido, la respuesta electroquímica es elevada en los ciclos iniciales y va reduciéndose durante el ciclado. Por lo tanto, la morfología del catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ es más estable tal y como se ha demostrado con los resultados aquí mostrados.

En definitiva, las propiedades físico-químicas del catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ permiten elaborar un electrodo de aire de buenas prestaciones electroquímicas. En este contexto, el electrodo bifuncional de aire compuesto por dicho catalizador fue seleccionado como cátodo de aire de referencia.

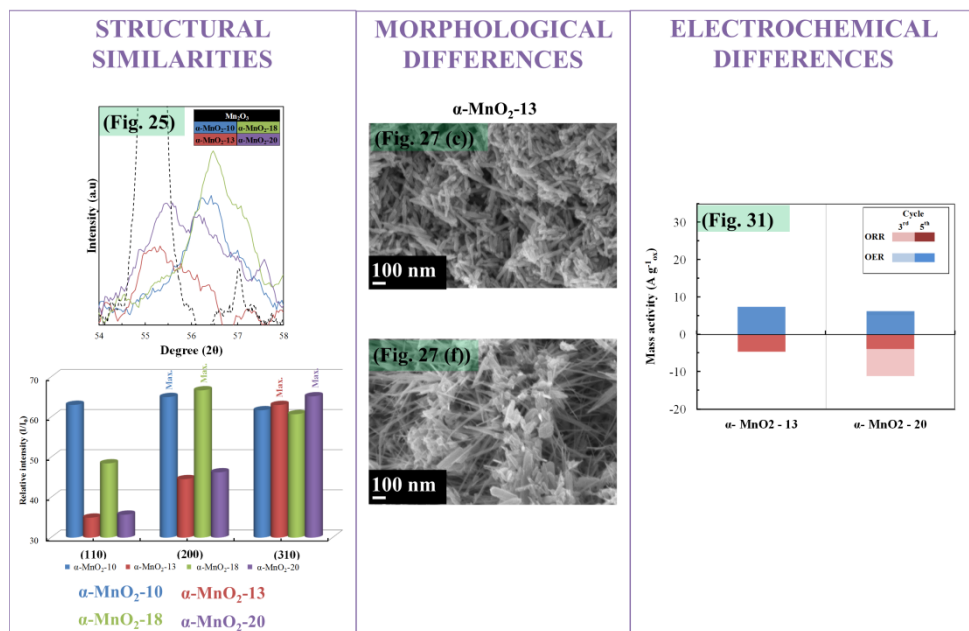


Fig. 58 Similitudes y diferencias evaluadas en el Capítulo II. Sección 1 entre los catalizadores $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ y $\alpha\text{-MnO}_2\text{-20}$

1.3. VALIDACIÓN DEL SISTEMA ELECTROLÍTICO ACUOSO ALCALINO AVANZADO EN EL ELECTRODO BIFUNCIONAL DE AIRE BASADO EN α - MnO_2 -13

La respuesta electroquímica del electrodo bifuncional de aire en distintas formulaciones electrolíticas fue evaluada en una celda electroquímica comercial EL-CELL (ver Fig. 59). El cátodo de aire en base al catalizador α - MnO_2 -13 fue objeto de estudio por su excelente respuesta electroquímica respecto al resto de cátodos de aire cuya caracterización se mostró anteriormente.

Para evitar problemas de degradación de la celda electroquímica EL-CELL y que puedan empañar los resultados obtenidos, aquellas piezas metálicas en contacto con el sistema electrolítico acuoso alcalino fueron suministradas por el fabricante de la celda bañada en oro.



Fig. 59 Componentes de la celda electroquímica comercial EL-CELL

El montaje de la celda comercial EL-CELL está recogido esquemáticamente en la Fig. 60. Se observa que el ánodo utilizado fue una malla o lámina de zinc. La morfología del ánodo de zinc fue establecida en función de la medida electroquímica realizada, tal y como se explicará más en detalle a continuación. En todas las medidas llevadas a cabo, se emplearon 400 μ L de electrolito, papel separador (Whatman Grade GF/D) y un flujo constante de oxígeno de 40 $mL\ min^{-1}$.

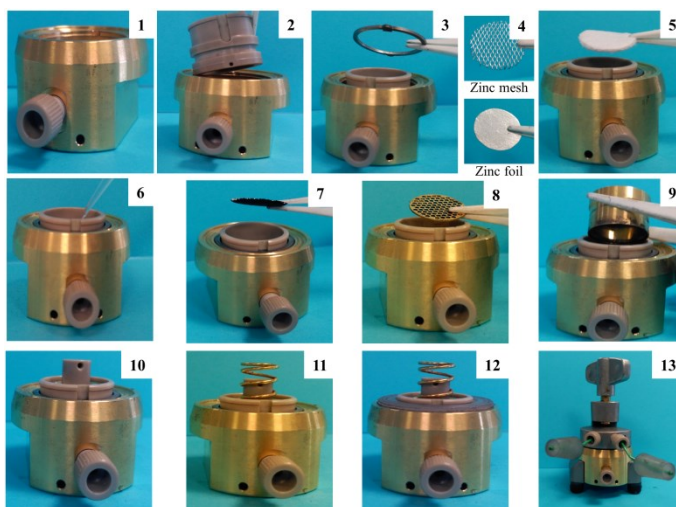


Fig. 60 Esquema del montaje de una celda EL-CELL

La capacidad de zinc fue evaluada tomando como contra-electrodo una malla de zinc (Dexmet Corporation, pureza 99.987%) con un área geométrica de 2.16 cm² y un peso de 0.028 g. Al contrario que la lámina, la malla de zinc presenta mayor área superficial expuesta y su menor peso disminuye el tiempo de medida, razón por la que se seleccionó la malla de zinc para la realización de esta medida.

La capacidad de la malla de zinc en electrolitos de distinta composición fue evaluada mediante descargas profundas hasta 0 V vs. Zn/Zn⁺² empleándose una intensidad de corriente reducida y constante de 3 mA cm⁻². El cátodo bifuncional de aire basado en el catalizador α -MnO₂-13 con un área de 2.54 cm² fue utilizado como electrodo de trabajo. El mapa de la capacidad específica (**Fig. 61**) muestra en el eje de abscisas la concentración de aditivos y en el eje de ordenadas la concentración de KOH. El color resultante del punto donde cortan ambas líneas refleja la capacidad específica de zinc correspondiente.

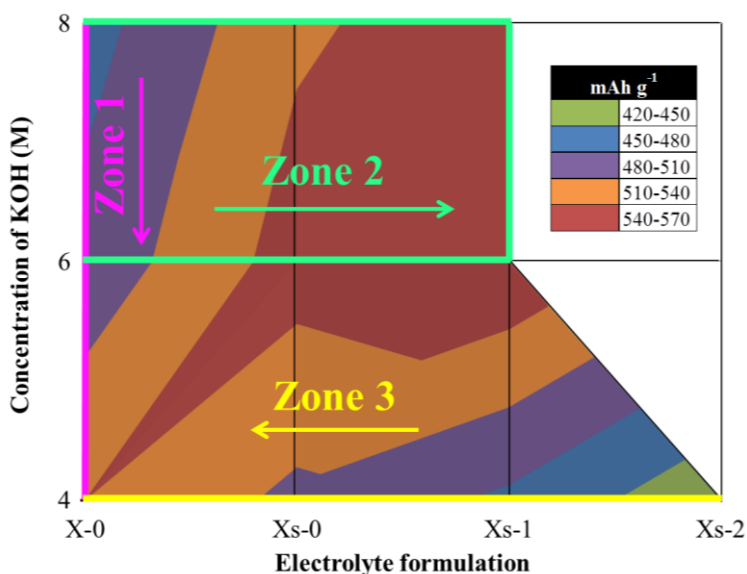


Fig. 61 Mapa de la capacidad específica del zinc en distintos sistemas electrolíticos acuosos alcalinos

En el mapa de la capacidad específica del zinc mostrada en la **Fig. 61** se pueden observar tres comportamientos bien diferenciados que han sido denominados en dicha figura como “zonas” y que señalan hacia la dirección en la que aumenta la capacidad específica del zinc.

Previo a la justificación de los distintos comportamientos que sufre el electrodo de zinc bifuncional de aire en las distintas formulaciones electrolíticas, cabe señalar que las diferencias existentes son consecuencia de dos mecanismos bien diferenciados y cuya contribución varía en función de la concentración de KOH; el “bloqueo” del electrodo bifuncional de aire y la disolución de zinc en el sistema electrolítico acuoso alcalino que conlleva a la pérdida de material activo de zinc (ver **Fig. 62**).

El “bloqueo” del electrodo bifuncional de aire está estrechamente relacionado con el empleo del separador macro-poroso. Bien es cierto que el uso de este tipo de separadores favorece la presencia de un reservorio de electrolito libre que permite garantizar que todos los componentes de la celda se encuentren en contacto con el electrolito durante mayores intervalos de tiempo. Además, el concurso de este tipo de separadores minimiza la resistencia de la celda asociada a la difusión de especies entre los electrodos ya que no induce la formación de gradientes de concentración a lo largo de la distancia entre los electrodos. Por el contrario, en este tipo de tecnologías basadas en cátodos de aire, la difusión de especies desde el ánodo hacia el cátodo puede promocionar la precipitación de dichas especies en la estructura porosa del electrodo de aire por evaporación del electrolito, lo que redundaría en una disminución paulatina de la estructura porosa de dicho electrodo. Este fenómeno provoca que se produzca un cierto “bloqueo” a la difusión del oxígeno del aire hacia los centros de catalización de la ORR. Un efecto similar fue reportado por J. S. Chen en baterías de zinc-plata [13] que contenían sistemas electrolíticos con aditivos capaces de reducir la elevada disolución del zinc. En el estudio se concluyó que los aniones F^- y CO_3^{2-} reducían la capacidad de la tecnología ya que en el cátodo de plata se formaban sales inorgánicas tales como AgF o Ag_2CO_3 .

En consecuencia, el mecanismo predominante – bloqueo del cátodo y disolución del zinc – será responsable de los distintos comportamientos observados en la **Fig. 61**. En términos generales, un sistema electrolítico acuoso alcalino de elevada alcalinidad da lugar a una elevada pérdida de material activo, consecuencia de la elevada disolución que sufre el ánodo de zinc en este medio. Por lo tanto, reducir la solubilidad del zinc en este medio tendrá una contribución positiva - al menos hasta que la acumulación de especies depositadas sobre la superficie del cátodo de aire sea muy acusada -. Un comportamiento opuesto presentarán las formulaciones electrolíticas de menor alcalinidad en donde el mecanismo de disolución del zinc no es tan determinante como el bloqueo catódico. En estos sistemas electrolíticos de baja alcalinidad, los compuestos precipitados sobre la superficie del electrodo bifuncional de aire presentarán una mayor dificultad en ser re-disueltos, tal y como muestra esquemáticamente la **Fig. 62**.

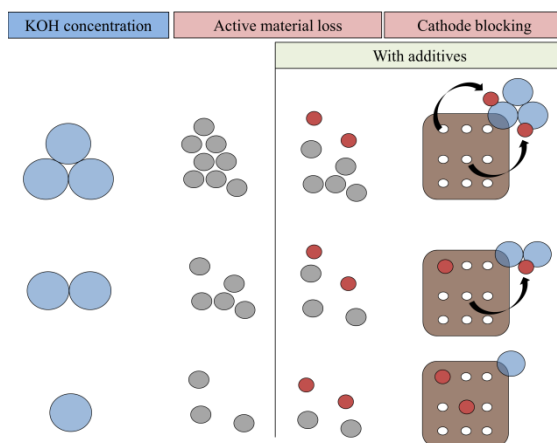


Fig. 62 Justificación de las capacidades obtenidas en relación a la pérdida de material activo y al bloqueo del electrodo bifuncional de aire

Con lo expuesto y analizando la **Fig. 61**, a continuación se detallan los distintos comportamientos identificados. En los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos compuestos exclusivamente por KOH, la capacidad específica disminuye a medida que aumenta la concentración de KOH (ver Zona 1 en la **Fig. 61**). Este comportamiento está asociado al mecanismo de disolución de zinc que es más acusado y dinámico para mayores concentraciones de KOH [12]. En este sentido, es razonable que a medida que aumenta la concentración de KOH, la cantidad de zinc disuelta o el material activo que se pierde aumente y por lo tanto, la capacidad específica se ve reducida.

Para evitar la elevada disolución del zinc, la saturación del sistema electrolítico acuoso alcalino con ZnO ha sido extensamente utilizada en el estado del arte. Como se aprecia en la **Fig. 61**, para concentraciones medias o altas de KOH (6 y 8 M) saturadas con ZnO la capacidad específica del ánodo de zinc mejora significativamente ya que la disolución del zinc se reduce y no es tan elevada la pérdida de material activo. Este efecto se puede observar en la Zona 2 incluida en la **Fig. 61** (serie X-0 vs. Serie Xs-0).

Por el contrario, para bajas concentraciones de KOH (4 M) saturadas con ZnO, se produce el efecto contrario (ver Zona 3 de la **Fig. 61** X-0 vs. Xs-0). En este caso, predomina el mecanismo del bloqueo catódico por lo que la saturación con ZnO afecta negativamente a la capacidad específica, consecuencia de un mecanismo menos dinámico entre el ZnO (disolución) / ZnO (precipitado).

De la misma manera, la incorporación de los aditivos KF y K₂CO₃ en sistemas electrolíticos de elevada concentración de KOH (6 y 8 M de KOH) mejora la capacidad específica del zinc, ya que el material activo que se disuelve en el sistema electrolítico disminuye – efecto más acusado que en aquellas formulaciones saturadas con ZnO y en ausencia de aditivos -. Este efecto es más pronunciado en el sistema electrolítico compuesto por 8 M de KOH en donde la capacidad específica del zinc aumenta de 480 mAh g⁻¹_{Zn} hasta 540 mAh g⁻¹_{Zn} (zona 2 **Fig. 61** 8-0 vs. 8s-1) debido a la mayor influencia del mecanismo de disolución respecto al sistema electrolítico compuesto por 6 M de KOH.

A pesar de que las capacidades obtenidas de los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos avanzados de baja molaridad de KOH (4s-2) no son elevados –alrededor de 420 mAh g⁻¹_{Zn-}, el primer hándicap a superar de la tecnología es la reversibilidad del sistema. En este contexto, la ciclabilidad fue analizada en las distintas formulaciones electrolíticas utilizando como ánodo una lámina de zinc de 250 μm (Alfa Aesar, 99.98%) de 2.54 cm² de 0.45 g.

El procedimiento establecido en la presente caracterización electroquímica se basó en el contemplado en el estado del arte, ensayos acelerados de degradación [14-17]. Estos ensayos se basan en la aplicación de pulsos de corriente relativamente elevados que se mantienen durante tiempos reducidos -tanto para la carga como para la descarga de la batería-. En este sentido, es posible analizar un mayor número de ciclos debido al menor tiempo de testeo necesario y se evitan problemas mecánicos en el ánodo de zinc y que son debidos a importantes cambios de volumen entre la carga y la descarga por la diferente densidad que hay entre el Zn y el ZnO (7.14 vs. 5.61 g mL⁻¹).

En el presente trabajo se propuso aplicar pulsos de corriente de 10 mA cm⁻² durante 5 min de carga y 5 min de descarga. La **Fig. 63** contiene los perfiles de carga y descarga del ciclo 50 del sistema electrolítico tradicional basado en una formulación 8-0 y el electrolito avanzado 4s-2 identificado en el *Capítulo II. Sección 3*. En ella se muestra que la retención

de la capacidad con el ciclado de la formulación avanzada es menor que la del tradicional. Es decir, el electrolito avanzado presenta menor ciclabilidad que el tradicional, comportamiento opuesto a lo reportado a nivel anódico.

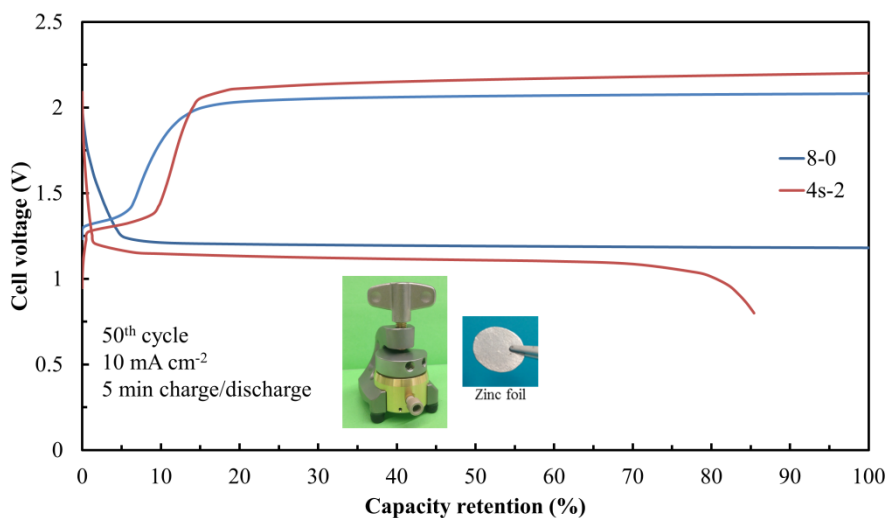


Fig. 63 Perfiles del sistema acuoso alcalino tradicional (8-0) y el avanzado (4s-2)

La menor polarización del electrolito tradicional que se observa entre la carga y descarga de la batería puede relacionarse con una menor resistencia de la celda debido a la mayor conductividad iónica que presenta el electrolito; 650 mS cm^{-1} vs. 370 mS cm^{-1} (ver **Fig. 49**). Por lo tanto, la formulación electrolítica que a priori, presentaba mejores propiedades electroquímicas para el ánodo de zinc no resulta adecuada para el electrodo bifuncional de aire ya que la reversibilidad del sistema es reducida.

Esta tendencia se observa claramente en la **Fig. 64** que contiene esquemáticamente la ciclabilidad en función de distintas formulaciones electrolíticas. El mapa de ciclabilidad muestra en el eje de abscisas la concentración de KOH y en el eje de ordenadas la concentración de aditivos. El color resultante del punto donde cortan ambas líneas refleja el número de ciclos del electrodo bifuncional de aire para una formulación electrolítica determinada y para una retención de la capacidad del 100%. Las casillas punteadas de negro son aquellas concentraciones en la que los aditivos precipitan por superar el límite de solubilidad.

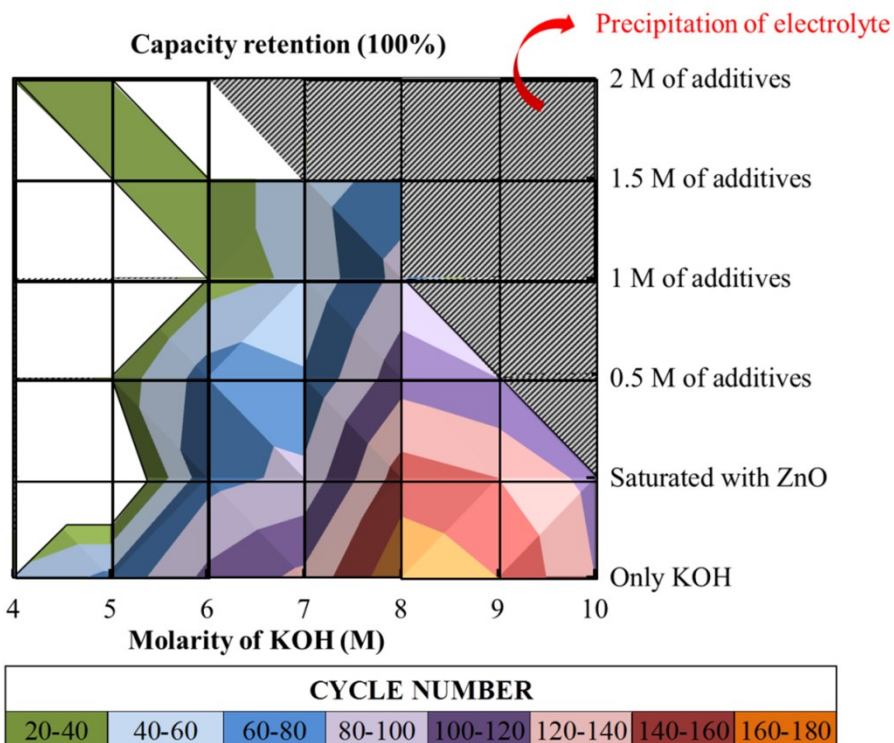


Fig. 64 Mapa de ciclabilidad de distintos sistemas electrolíticos acuosos alcalinos en la celda EL-CELL

A simple vista, se observa que el rendimiento del electrodo bifuncional de aire es óptimo en sistemas electrolíticos compuestos por elevadas concentraciones de KOH sin aditivos. De hecho, a medida que aumenta la concentración de aditivos, la ciclabilidad se reduce drásticamente. Teniendo en cuenta los resultados expuestos, la conclusión final de este estudio es que los aditivos perjudican al electrodo bifuncional de aire reduciendo la reversibilidad del sistema.

III. ELECTRODOS

2. ÁNODO DE ZINC: Pasta de zinc compuesta por BIA como material activo



2.1. MOTIVACIÓN

La incorporación de aditivos en el sistema electrolítico acuoso alcalino limitó negativamente la respuesta del electrodo bifuncional de aire poniendo en entredicho la formulación avanzada propuesta en el estado del arte para el ánodo de zinc. En este contexto, se propuso realizar un estudio similar que permitiese evaluar el efecto de las distintas formulaciones electrolíticas en una pasta de zinc empleada como ánodo y verificar que, efectivamente, la formulación electrolítica propuesta en el estado del arte es la óptima a nivel de ánodo de zinc.

La propuesta de emplear una pasta de zinc en sustitución de una lámina de zinc fue consecuencia del carácter práctico de la presente tesis doctoral. El empleo de una pasta de zinc es preferible a nivel práctico ya que permite albergar el sistema electrolítico en su interior, lo que conlleva un aumento de la densidad del sistema anódico resultante, y por lo tanto, de la densidad de energía del sistema final. Por otro lado, es conocido que la formación de un electrolito tipo gel/pasta permite reducir la presión de vapor de los disolventes que contiene debido a la interacción entre los componentes. De esta manera, se reduce el secado del electrolito que, como se comentará más adelante, es una de las limitaciones más importantes de la tecnología.

En el presente trabajo, se partió de una formulación anódica conforme a la descrita previamente en el estado del arte por E. Malone y se utilizó el material activo de zinc BIA seleccionado en la presente tesis doctoral. Los resultados obtenidos muestran que efectivamente, las formulaciones electrolíticas que contienen los aditivos KF y K_2CO_3 y que son saturadas con ZnO mejoran considerablemente la respuesta anódica del zinc.

Es por tanto, necesaria la búsqueda de una formulación electrolítica acuosa alcalina que fomente una respuesta anódica y catódica óptima para mejorar las prestaciones de un sistema completo de zinc-aire secundario.

2.2. ELABORACIÓN DE LA PASTA DE ZINC

La pasta anódica de zinc fue preparada a partir del material activo de zinc BIA, óxido de zinc (Umicore), agente gelificante (CMC, Cekol) y el sistema electrolítico acuoso alcalino a analizar. La composición del material activo de la pasta se ha basado en la formulación propuesta por E. Malone [18] compuesta por 70.4% de material activo, 28.2% del sistema electrolítico y 1.4% en masa de agente gelificante.

Las baterías secundarias de zinc-aire normalmente contienen ZnO para evitar presiones internas que se generan en la celda debido a la variación de la densidad molar del Zn ($9.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) y del ZnO ($14.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

E. Malone estudió las baterías primarias de zinc-aire y, por lo tanto, no propuso la incorporación de ZnO. Kainthla et al. [19] patentaron una relación Zn:ZnO de 1.5-2:1, es decir, entre el 33% y 40% de ZnO. Estos valores están en consonancia con el aumento de

densidad molar que se genera durante la descarga de la batería que es aproximadamente un 36%.

En este contexto, se propuso tomar una relación 70% en peso de zinc y 30% en peso de ZnO como formulación de partida. Cabe señalar, en el capítulo de la celda completa de zinc-aire se mostrará el estudio realizado que verifica el ratio óptimo de Zn:ZnO. Por lo tanto, la formulación de la pasta de zinc utilizada fue 49.28% de zinc BIA, 21.12% de ZnO, 28.2% de la formulación electrolítica a analizar y 1.4% del agente gelificante.

El procedimiento de la preparación de la pasta está recogido en la **Fig. 65** en donde en primer lugar, se mezclaron los materiales sólidos (**Fig. 65 (a)**) y posteriormente, se adicionó el sistema electrolítico acuoso alcalino (**Fig. 65 (b)**) hasta obtener la pasta de zinc que se muestra en la **Fig. 65 (c)**. La pasta de zinc fue almacenada en una bolsa zip o en una jeringuilla en función de la cantidad preparada, con el fin de evitar el contacto del zinc de partida con el aire y por lo tanto, su oxidación.

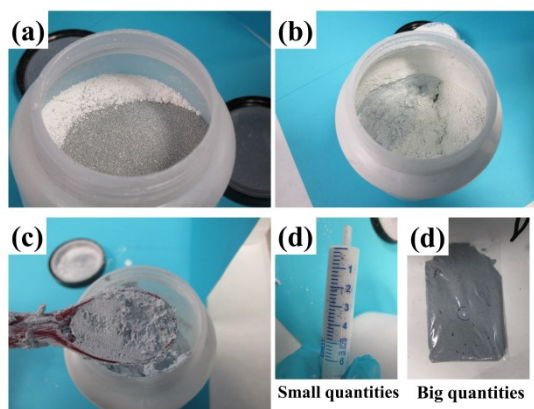


Fig. 65 Procedimiento de la preparación de la pasta de zinc

2.3. VALIDACIÓN DEL SISTEMA ELECTROLÍTICO ACUOSO ALCALINO AVANZADO EN EL ÁNODO DE ZINC

La ciclabilidad del ánodo de zinc compuesto por distintas formulaciones electrolíticas fue evaluada en una celda electroquímica simétrica preparada con carcasas de policarbonato y juntas de tejido de vidrio siliconado (Polifluor S.L). La propuesta del uso de un diseño simétrico se tomó a partir la propuesta establecida en el estado del arte para el estudio del ánodo de zinc [20]. En definitiva, la celda simétrica evita la presencia de un electrodo complementario que podría limitar el rendimiento del electrodo de trabajo. Además, se ha de tener en cuenta que las celdas simétricas son ampliamente utilizadas en ciencia fundamental para la evaluar la reversibilidad, las características interfaciales y el efecto de aditivos [20].

El montaje de la celda está recogido en la **Fig. 66** en donde el área geométrica activa fue 1.324 cm^2 y se depositaron 0.12 g de pasta de zinc sobre una malla de cobre (MTI corporation) (ver **Fig. 66 (foto 5)**). El papel separador (Whatman Grade GF/D) fue impregnado con el sistema electrolítico acuoso alcalino a analizar y como contra-electrodo se utilizó una lámina de zinc de $250 \mu\text{m}$ (Alfa Aesar, 99.98%).

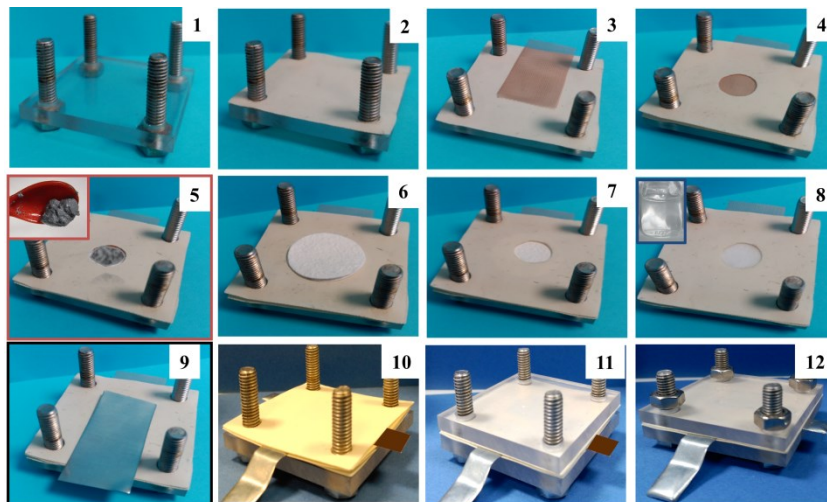


Fig. 66 Montaje de la celda electroquímica simétrica

Mediante un ensayo potenciodinámico se analizó la ciclabilidad del ánodo de zinc en distintos sistemas electrolíticos acuosos alcalinos a una velocidad de 10 mV s^{-1} . La **Fig. 67** recoge las diferencias obtenidas en pastas compuestas por 8 M de KOH que están diferenciadas por la saturación con ZnO y por la incorporación de aditivos. Las curvas muestran en el eje de ordenadas la corriente recogida durante el ensayo potencio-dinámico de cada una de las muestras. Los máximos valores de la corriente negativa y positiva obtenidos corresponden a los picos de reducción y oxidación del zinc, respectivamente. En este sentido, se observa directamente la reversibilidad de distintas masas anódicas respecto al número de ciclos.

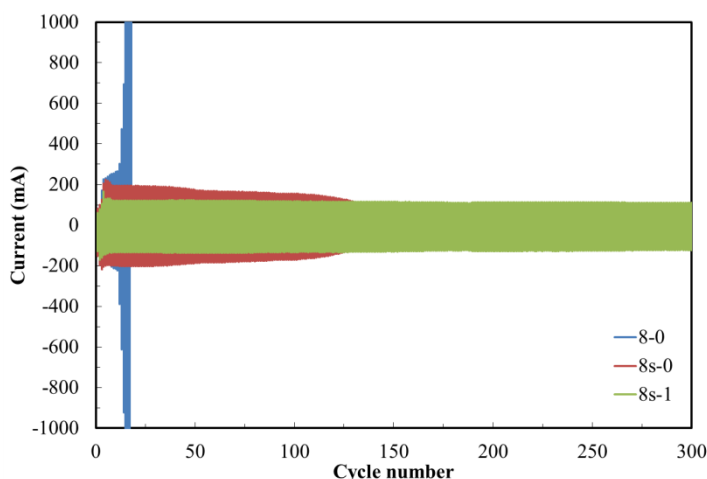


Fig. 67 Estabilidad del ánodo de zinc en sistemas electrolíticos en base a 8 M de KOH

En la **Fig. 67** se observa una clara tendencia indicativa de que la incorporación de aditivos mejora considerablemente el rendimiento anódico, es decir, la reversibilidad de las muestras en función del sistema electrolítico acuoso alcalino utilizado aumenta en el siguiente orden: $8-0 < 8s-0 < 8s-1$. La pasta de zinc preparada con el sistema electrolítico 8s-1 supera los 300 ciclos siendo más del doble que el saturado con ZnO (8s-0) y prácticamente 24 veces mayor que la formulación electrolítica tradicional (8-0).

Por lo tanto, el aumento de las prestaciones anódicas está relacionado directamente con la incorporación de los aditivos en el sistema electrolítico acuosos alcalino, ya que la incorporación de aditivos disminuye la disolución del zinc fomentando la retención del material activo.

Las muestras que contenían los sistemas electrolíticos 8-0 y 8s-1 fueron caracterizadas mediante micrografías FE-SEM tras el ciclado (ver **Fig. 68**). La diferencia que se observa tiene gran relevancia; en la pasta compuesta por el sistema electrolítico tradicional (8-0) la morfología es similar a la inicial, a excepción de las cavidades que se observan en la superficie de las partículas. Estos huecos podrían estar atribuidos a la pérdida del material activo de zinc en zonas preferentes debido a la elevada disolución de zinc en el sistema electrolítico.

Por el contrario, la morfología de la pasta de zinc compuesta por una formulación electrolítica avanzada (8s-1) es esponjosa tal y como se muestra en la **Fig. 68 (c)**. J. F. Parker et al. [21] obtuvieron morfologías similares tras el ciclado en sistemas electrolíticos avanzados compuestos por KF y K_2CO_3 e identificaron la formación de islas de ZnO que al fusionarse dan lugar a una deposición uniforme [22]. En definitiva, y tal y como se explicó anteriormente en el *Capítulo II. Sección 3* (ver **Fig. 53**), los aditivos incluidos en el sistema electrolítico acuoso alcalino dan lugar a una deposición de zinc uniforme..

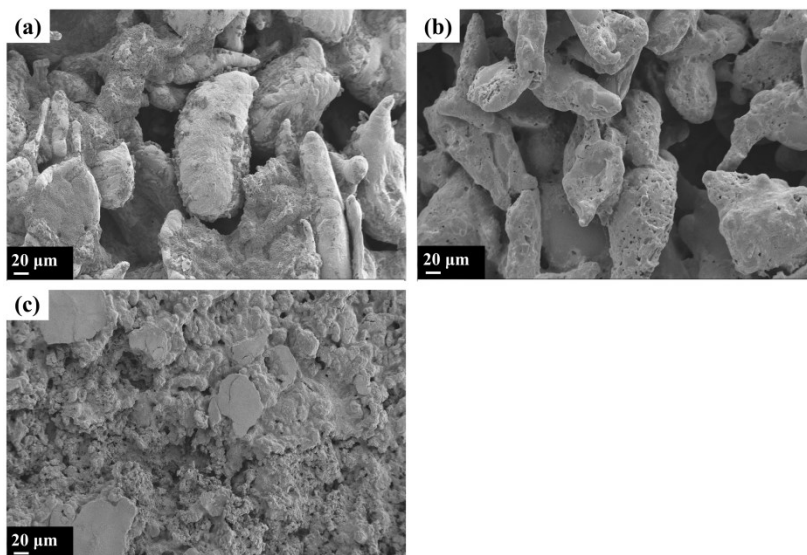


Fig. 68 Micrografías obtenidas mediante FE-SEM de (a) ánodo de zinc inicial, (b) ánodo de zinc compuesto por 8-0 tras el ciclado y (c) ánodo de zinc compuesto por 8s-1 tras el ciclado

Tanto la saturación con ZnO como la incorporación de aditivos mejoran las prestaciones anódicas para cualquier concentración de KOH de la misma manera que la comentada en sistemas electrolíticos acuosos alcalinos basados en 8 M de KOH. La **Fig. 69** muestra el mapa de ciclabilidad obtenido para las distintas formulaciones electrolíticas caracterizadas. En definitiva, la ciclabilidad del ánodo de zinc mejora significativamente a medida que aumenta la concentración de aditivos K_2CO_3 y KF, comportamiento contrario que el observado en el electrodo bifuncional de aire (**Fig. 64**).

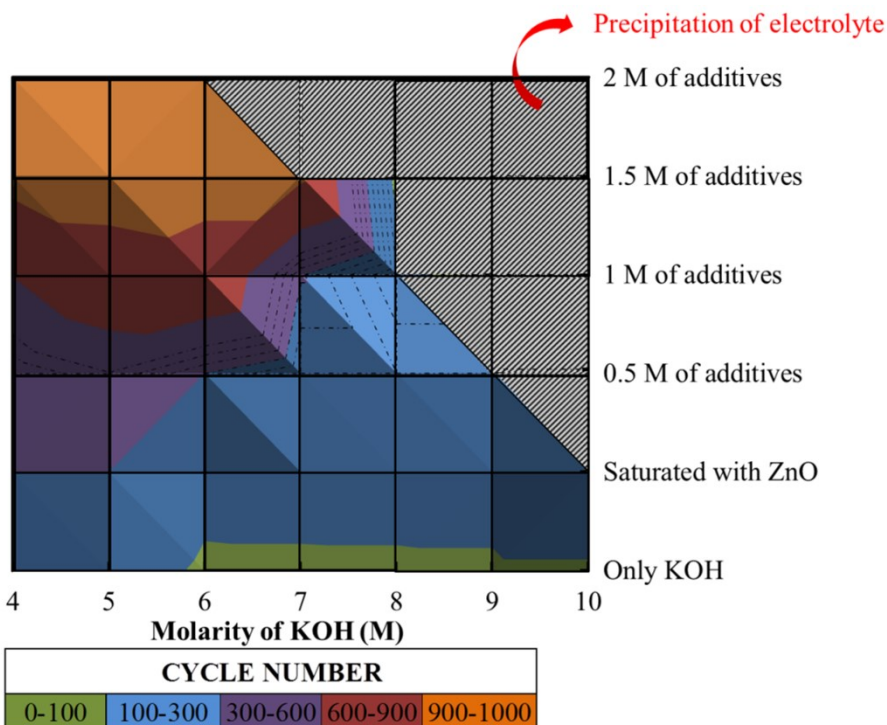


Fig. 69 Mapa de ciclabilidad del ánodo de zinc en distintos sistemas electrolíticos

La región de formulaciones óptimas que aportan mayor reversibilidad al ánodo de zinc está comprendida entre 4 y 7 M de KOH con 1.5-2 M de KF y K_2CO_3 . Entre ellas, son preferibles menores concentraciones de KOH tal y como se muestra en la **Fig. 70**. La reversibilidad de la pasta anódica compuesta por el electrolito 8-0 es aproximadamente 14 veces menor que la obtenida con el electrolito 4-0. Este comportamiento fue identificado por B. Hwang et al. [23] que reportaron 4 M de KOH como formulación óptima ya que favorece las reacciones redox y reduce la corrosión anódica. En definitiva, no cabe lugar a dudas que la formulación electrolítica óptima para el ánodo de zinc es 4s-2.

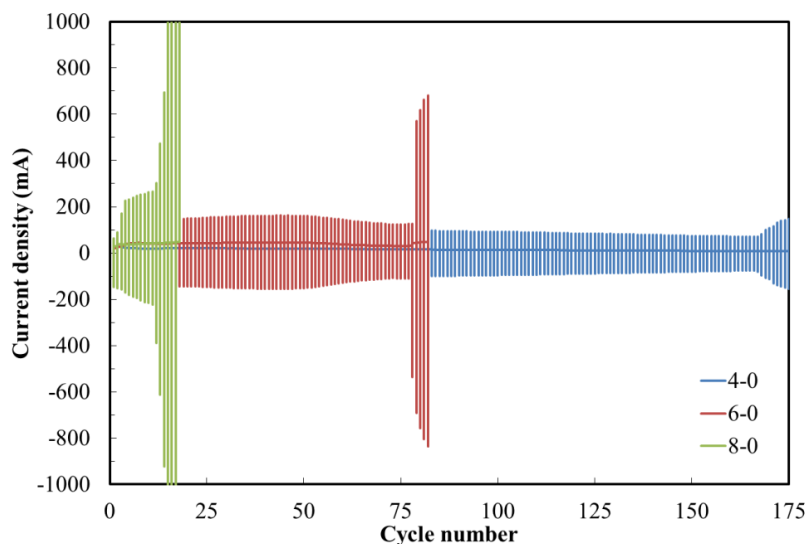


Fig. 70 Estabilidad del ánodo de zinc en sistemas electrolíticos tradicionales en base KOH

Con los resultados obtenidos en el presente apartado de la tesis doctoral, se certifica que la formulación del sistema electrolítico acuoso alcalino que resulta beneficiosa para el ánodo de zinc no lo es para el electrodo bifuncional de aire. En este contexto, es de vital importancia tener en cuenta que muchas de las formulaciones propuestas para baterías secundarias de zinc-aire que han sido caracterizados a nivel de material y/o electrodo podrían no ser las óptimas para el sistema completo. La necesidad de corroborar los avances que se proponen a nivel de celda completa va a ser verificada en una batería secundaria de zinc-aire en el apartado que sigue.

REFERENCIAS

- [1] X. Li, et al., *Magneli phase Ti_4O_7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries*, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5891-5898.
- [2] L. C. Colmenares, et al., *Model study on the stability of carbon support materials under polymer electrolyte fuel cell cathode operation conditions*, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 14-24.
- [3] P. C. Li, et al., *Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries: Effects of the crystalline structure of manganese oxides*, *Journal of Power Sources* 298 (2015) 102-113.
- [4] V. Neburchilov, et al., *A review on air cathodes for zinc-air fuel cells*, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1271-1291.
- [5] S. Suren and S. Kheawhomz, *Development of a High Energy Density Flexible Zinc-Air Battery*, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A846-A850.
- [6] L. Jörissen, *Bifunctional oxygen/air electrodes*, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 23-32.
- [7] K. N. Jung et al., *One-dimensional manganese-cobalt oxide nanofibers as bifunctional catalyst for rechargeable metal-air batteries*, *Scientific Reports* 5 (2015) doi:10.1038/srep07665.
- [8] Y. Li et al., *Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts*, *Nat. Commun* 4 (2013) doi:10.1038/ncomms2812.
- [9] P. H. Benhangi, A. Alfantazi, and E. Gyenge, *Manganese Dioxide-based Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalysts: Effect of Perovskite Doping and Potassium Ion Insertion*, *Electrochimica Acta* 123 (2014) 42-50.
- [10] K. Selvakumar, et al., *Development of shape-engineered α - MnO_2 materials as bifunctional catalysts for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline medium*, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 21024-21036.
- [11] F. Cheng, et al., *Selective Synthesis of Manganese Oxide Nanostructures for Electrocatalytic Oxygen Reduction*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 460-466.
- [12] A. R. Mainar, et al., *Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview*, *International Journal of Energy Research* 40 (2016) 1032-1049
- [13] J. S. Chen, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *Development of advanced secondary zinc cells for power-source applications*, (1991).

- [14] H. Ma, et al., *Development and Characterization of an Electrically Rechargeable Zinc-Air Battery Stack*, *Energies* 7 (2014) 6549-6557.
- [15] Z. Chen, et al., *Highly active and durable core-corona structured bifunctional catalyst for rechargeable metal-air battery application*, *Nano Lett.* 12 (2012) 1946-1952.
- [16] G. Du, et al., *Co₃O₄ nanoparticle-modified MnO₂ nanotube bifunctional oxygen cathode catalysts for rechargeable zinc-air batteries*, *Nanoscale* 5 (2013) 4657-4661.
- [17] Y. Li, et al., *Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts*, *Nat. Commun* 4 (2013) doi:10.1038/ncomms2812.
- [18] E. Malone, M. Berry, and H. Lipson, *Freeform fabrication and characterization of Zn-air batteries*, *Rapid Prototyping Journal* 14 (2008) 128-140.
- [19] R. C. Kainthla and David J. Manko, *Anodic zinc electrode for use in an alkaline based electrochemical cell*, US 2003/0113630 A1.
- [20] J. F. Parker, et al., *Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance—dendrite-free cycling*, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1117-1124.
- [21] J. F. Parke, et al., *Minimizing Shape Change at Zn Sponge Anodes in Rechargeable Ni-Zn Cells: Impact of Electrolyte Formulation*, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) A351-A355.
- [22] J. F. Parker, et al., *Retaining the 3D Framework of Zinc Sponge Anodes upon Deep Discharge in Zn-Air Cells*, *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 19471-19476.
- [23] B. Hwang, E. S. Oh, and K. Kim, *Observation of electrochemical reactions at Zn electrodes in Zn-air secondary batteries*, *Electrochimica Acta* 216 (2016) 484-489.

“Si has construido castillos en el aire, tu trabajo no se pierde;
ahora coloca las bases debajo de ellos”

George Bernard Shaw

CAPÍTULO IV.

CELDA COMPLETA

IV. CELDA COMPLETA

Batería secundaria de zinc-aire



1. MOTIVACIÓN

Hasta la fecha, la mayoría de los avances publicados en el estado del arte sobre el desarrollo de baterías secundarias de zinc-aire, han tenido como objetivo principal la caracterización de nuevas aproximaciones a nivel de materiales y electrodos, siendo difícil cuantificar su impacto en un sistema real a nivel de celda completa. La mayoría de estos trabajos emplean una lámina de zinc como material activo anódico y grandes cantidades de electrolito libre con el fin de garantizar cierta reversibilidad del sistema. Este factor conlleva la obtención de prototipos de muy baja densidad de energía práctica, lo que impide determinar el impacto potencial de tales aproximaciones.

En este trabajo se han abordado y desarrollado nuevos materiales activos que componen la tecnología de baterías secundarias de zinc-aire: síntesis y caracterización de catalizadores del electrodo de aire, análisis y selección de diferentes morfologías/composición del ánodo de zinc y evaluación de la composición del sistema electrolítico acuoso alcalino. Además, se ha comprobado el impacto de estas aproximaciones sobre electrodos a nivel de semi-celda. Sin embargo, el interés científico del trabajo realizado reside en la propuesta de una metodología sistemática en donde se ha demostrado la necesidad de incorporar los desarrollos realizados a una celda completa, con el fin de determinar un punto de partida de la tecnología recargable de zinc-aire compuesta por estos nuevos materiales.

En el presente trabajo, el sistema electrolítico acuoso alcalino se posicionó como protagonista principal de los trabajos realizados. Se observó que la formulación electrolítica influye de manera opuesta en el rendimiento del cátodo de aire y del ánodo de zinc por separado. Es decir, la formulación óptima para el ánodo de zinc no lo es para el electrodo bifuncional de aire. ¿Existe una formulación intermedia que mejore las propiedades electroquímicas del sistema completo?. En el presente capítulo de la tesis se demuestra que efectivamente, existe una formulación electrolítica óptima comprendida entre la identificada para el ánodo y para el cátodo por separado.

Cabe poner de manifiesto que en este trabajo no se ha considerado realizar un análisis detallado del efecto del papel separador sobre las prestaciones de los electrodos. Es por ello que un trabajo futuro, que tenga en consideración el desarrollo de separadores avanzados, pudiera modificar las conclusiones aquí obtenidas ajustando la formulación del electrolito hacia una composición más favorable al ánodo de zinc. Esto permitiría una mejora de su reversibilidad y sin que ello conlleva un efecto adverso sobre las prestaciones del electrodo bifuncional de aire, tal y como se ha mencionado anteriormente.

Previo a la evaluación de distintos papeles separadores sería necesario desarrollar un diseño de celda optimizada que permita evaluar el comportamiento de la tecnología sin que otros parámetros relacionados con la ingeniería de la celda, como lo es el secado del electrolito, sean determinantes. Con un diseño posterior más avanzado creemos que sería posible la sustitución del papel separador macro-poroso utilizado en el presente trabajo, cuyo objetivo principal fue albergar electrolito libre para aumentar el tiempo de trabajo/vida de la batería, y así identificar las diferencias existentes entre las formulaciones electrolíticas acuosas alcalinas aquí desarrolladas.

2. METODOLOGÍA ESTABLECIDA

En cualquier caracterización electroquímica es necesario adquirir una celda electroquímica que permita evaluar el efecto de los distintos parámetros y/o componentes a analizar. Además, es imprescindible que su diseño y elementos periféricos no afecten a los resultados que se obtengan. A lo largo del presente trabajo no se ha identificado ninguna celda comercial que permita analizar distintos parámetros de la tecnología zinc-aire secundaria a nivel de celda completa. A pesar de la posibilidad de adquirir celdas comerciales para sistemas de metal-aire, ninguna de las soluciones comerciales identificadas dispone de una cavidad que permita alojar de forma “aislada” la pasta de zinc, y por lo tanto, se hace necesaria la incorporación adicional de electrolito libre que evite la pasivación del zinc por su contacto directo con el oxígeno ambiental. Un claro ejemplo de ello, es la celda comercial EL-CELL adquirida en la presente tesis doctoral y que ha sido utilizada en el desarrollo y caracterización del electrodo bifuncional de aire. En este contexto, el primer trabajo realizado en este apartado incluyó tanto el diseño y fabricación de una celda electroquímica, como la identificación de las limitaciones relativas a su diseño – siendo el más acusado el rápido secado del sistema tal y como se ha comentado anteriormente -.

Conocido el hándicap de la celda diseñada, se establecieron unas condiciones de medida que permitieran, por un lado, identificar una formulación electrolítica acuosa alcalina óptima para el sistema completo de batería de zinc-aire y, por otro, validar la relación Zn:ZnO establecida en el *Capítulo III. Sección 2*.

Por último y con el objetivo de evaluar la tecnología aquí desarrollada, se propuso someter a la batería secundaria de zinc-aire a condiciones de medida más realistas desde un punto de vista práctico y que tuvieran en cuenta las limitaciones de la celda diseñada. Para ello, la evaluación de la capacidad práctica y el sobre-voltaje a distintas densidades de corriente del sistema desarrollado fue determinante en la definición de un protocolo de medida. Se propuso extraer un 20% de la capacidad práctica de zinc empleado, con el principal objetivo de poder observar cierta reversibilidad de la batería secundaria de zinc-aire aquí desarrollada. A mayores valores, el tiempo requerido es muy elevado y el diseño de celda utilizado no permitiría evaluar cierta reversibilidad del sistema debido al secado. De esta manera, fue posible comparar la respuesta electroquímica de una batería secundaria de zinc-aire que contiene la formulación electrolítica propuesta en el presente trabajo con otra compuesta por una formulación tradicional 8-0.

El último apartado de la presente tesis doctoral sintetiza los resultados publicados en el estado del arte y los compara con los resultados aquí obtenidos. En ellos se observa la mejora realizada en la tecnología mediante la fabricación de baterías secundarias de zinc-aire basadas en materiales avanzados y cuya formulación electrolítica óptima fue establecida mediante un estudio sistemático. Por último, se analiza el estado de la batería desarrollada y los siguientes pasos a seguir.

3. DISEÑO DE CELDA E IDENTIFICACIÓN DE SUS LIMITACIONES. DEFINICIÓN DE UN PROTOCOLO DE MEDIDA

La inexistencia de una celda electroquímica comercial adecuada para llevar a cabo un análisis sobre el impacto de los desarrollos realizados, fomentó la necesidad de diseñar una celda electroquímica. La mayoría de los protocolos de caracterización reportados en el estado del arte se basan en ensayos acelerados. Para ello, se utilizan cortos periodos de carga y de descarga – 5/10 min aproximadamente - y por lo tanto, la capacidad que se extrae al sistema por unidad de peso del ánodo de zinc empleado es muy reducida [1-7]. Con el principal objetivo de determinar qué formulación electrolítica es óptima en un sistema de batería secundaria de zinc-aire, se propuso aplicar dicha metodología.

El diseño de celda inicial se basó en el utilizado previamente en la caracterización del ánodo de zinc (**Fig. 66**). La única diferencia entre ambas celdas electroquímicas reside en el componente anexo al cátodo de aire – una carcasa perforada para que el oxígeno acceda al electrodo bifuncional de aire -. También hay que poner de manifiesto que se decidió llevar a cabo las medidas empleando aire del ambiente, por su aproximación a un sistema más viable desde un punto de vista de coste, y en unas condiciones de temperatura y humedad parcialmente controladas (23 ± 1 °C; 50-60% RH).

Este diseño de celda no permitió observar diferencias de ciclabilidad entre las distintas formulaciones electrolíticas ya que se secaba tras 10 horas de trabajo, siendo este efecto predominante/limitante sobre el de cualquier componente del sistema. En este contexto, fue necesario rediseñar la celda electroquímica mediante distintas aproximaciones en donde se aumentó el volumen de electrolito libre para aumentar el tiempo de trabajo. La **Fig. 71** recoge las cuatro aproximaciones realizadas a lo largo de la presente tesis doctoral en donde se muestra el tiempo de trabajo que permite alcanzar cada una de ellas. Además, también se muestra el número de ciclos en función de la capacidad en donde el contenido de material activo de zinc es de 45 mg cm^{-2} y la densidad de corriente 2.5 mA cm^{-2} . El bajo contenido de zinc por unidad de área en el ánodo de zinc fue propuesto para reducir el tiempo requerido por ciclo y obtener una mayor reversibilidad del sistema, y así diferenciar el efecto de las distintas formulaciones electrolíticas.

La evolución del diseño de celda se recoge en la **Fig. 71** de forma ascendente, en donde la celda electroquímica marcada en azul fue el primer diseño propuesto. Tras varias aproximaciones realizadas, se consiguió aumentar el número de ciclos de 30 a 600 para baterías secundarias de zinc-aire de baja capacidad práctica ($5 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$). El último diseño marcado en morado cuyo tiempo de trabajo es aproximadamente 120 horas, difiere del anterior en la incorporación de una lengüeta sumergida en agua ultra-pura que permite mantener humedecido el papel separador durante más tiempo (ver montaje de celda en la **Fig. 72**).

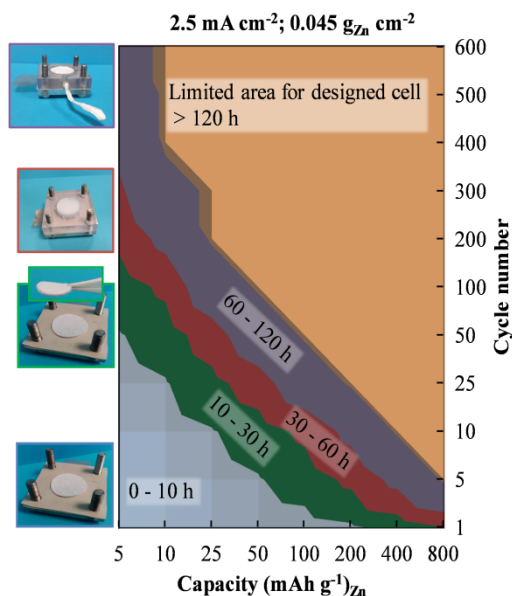


Fig. 71 Tiempo necesario en función de la ciclabilidad y capacidad para una celda electroquímica que trabaja a 2.5 mA cm^{-2} y que contiene la mínima cantidad de material activo posible ($0.045 \text{ g}_{\text{Zn}} \text{ cm}^{-2}$)

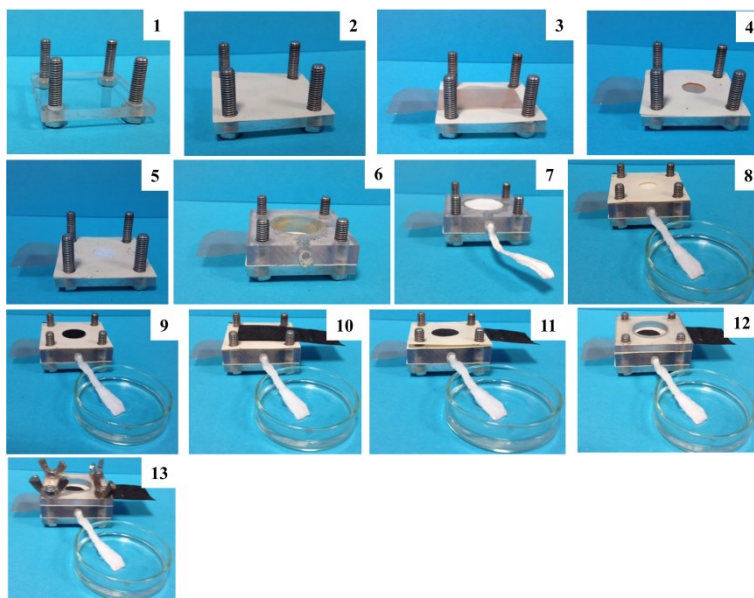


Fig. 72 Esquema del montaje de la celda electroquímica utilizada en la caracterización de baterías secundarias de zinc-aire

4. SELECCIÓN DE UNA FORMULACIÓN ELECTROLÍTICA ACUOSA ALCALINA PARA BATERÍAS SECUNDARIAS DE ZINC-AIRE

La formulación electrolítica acuosa alcalina óptima para una batería completa de zinc-aire fue seleccionada a partir de ensayos acelerados de ciclabilidad. En el presente trabajo se extrajo una capacidad práctica de $5 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$ aplicando una densidad de corriente de 2.5 mA cm^{-2} . Los materiales activos utilizados en la elaboración de la celda electroquímica fueron los reportados en los capítulos anteriores: electrodos bifuncionales de aire compuestos por el catalizador $\alpha\text{-MnO}_2\text{-13}$ (Capítulo III. Sección 1) y zinc BIA como material activo anódico en una relación Zn:ZnO de 70:30 según lo establecido en el estado del arte [8] (Capítulo III. Sección 2).

La Fig. 73 muestra el mapa de ciclabilidad resultante en función de las formulaciones electrolíticas utilizadas. Cabe destacar que el número de ciclos reflejados en dicha imagen corresponde a una retención de la capacidad equivalente al 100%. Como se puede observar, la reversibilidad de la batería secundaria de zinc-aire está directamente influenciada por la formulación electrolítica, siendo la composición 7s-1.5 aquella que ofrece la mayor reversibilidad respecto al resto de formulaciones; 593 ciclos frente a los 151 ciclos que ofrece el sistema electrolítico basado en una formulación tradicional 8-0.

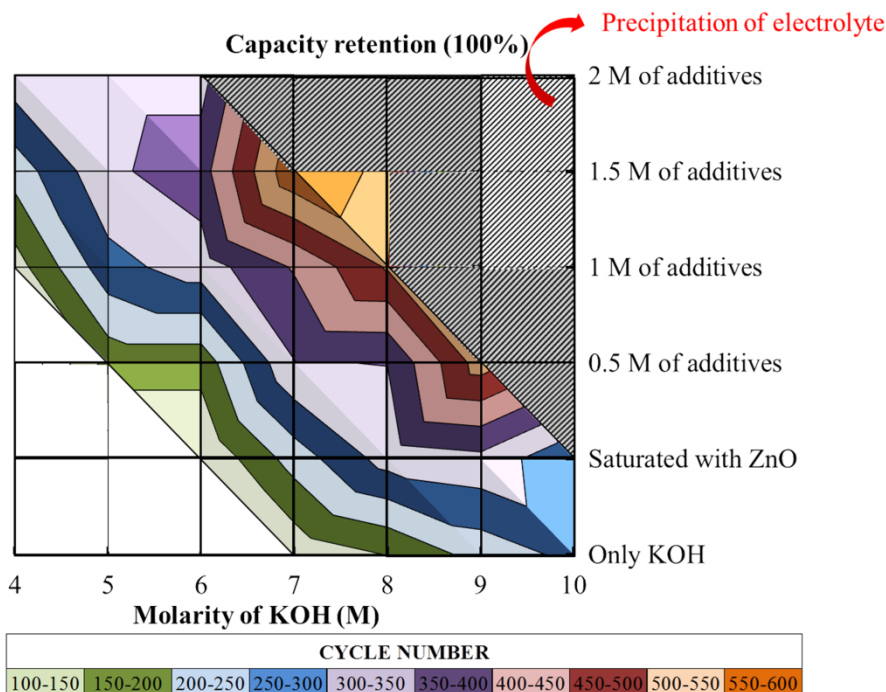


Fig. 73 Mapa de ciclabilidad de baterías secundarias de zinc-aire en distintas formulaciones electrolíticas acuosas alcalinas

La formulación electrolítica óptima establecida en la batería secundaria de zinc-aire desarrollada en la presente tesis doctoral (7s-1.5) está comprendida entre la óptima para el ánodo de zinc (4s-2) y la óptima para el electrodo bifuncional de aire (8-0), ambos previamente evaluados en el *Capítulo III* y cuyos resultados se recogen nuevamente en la **Fig. 74**.

En el *Capítulo III. Sección 1*, se comprobó que la reversibilidad del electrodo bifuncional de aire era óptima en aquellas formulaciones electrolíticas compuestas por elevadas concentraciones de KOH y en ausencia de los aditivos KF, K_2CO_3 y ZnO (ver **Fig. 74**). Dichos aditivos pueden precipitar o formar nuevas especies sobre la superficie del electrodo bifuncional de aire lo que fomenta una degradación acelerada del electrodo. La migración de las especies relativas a los aditivos hacia el cátodo de aire es consecuencia directa del electrolito libre que contiene el papel separador macro-poroso utilizado en el presente trabajo.

Como ya se explicó anteriormente, el papel separador macro-poroso fue utilizado para aumentar el tiempo de trabajo de la celda electroquímica, ya que su capacidad de alojar electrolito libre permite retardar el efecto del secado del electrolito. A pesar de que bien es cierto de que el aumento del electrolito libre favorece el mojado del electrodo bifuncional de aire y por ende, la reacción de tres fases – sólido, líquido y gas –, el papel separador no evita la migración de especies de un electrodo al otro y la consecuente precipitación y/o formación de nuevas especies sobre la superficie del electrodo bifuncional de aire.

En este contexto, con el diseño de celda utilizado, la precipitación y/o formación de nuevas especies sobre la superficie del electrodo bifuncional de aire durante el ciclado es inevitable, lo que redundará en una disminución de su reversibilidad. En este caso concreto, mayores concentraciones de KOH son preferibles ya que a mayor alcalinidad se favorece la re-disolución de los aditivos precipitados y la ORR tal y como se explicó en el *Capítulo III. Sección 1*. En definitiva, la reversibilidad del electrodo bifuncional de aire mejora a medida que aumenta la alcalinidad del medio siendo preferible la ausencia de aditivos.

Por otra parte, en el *Capítulo III. Sección 2* se estudió la reversibilidad de un ánodo de zinc compuesto por distintas formulaciones electrolíticas. En el estudio se identificó que la reversibilidad anódica era óptima para formulaciones electrolíticas compuestas por elevadas concentraciones de aditivos - KF, K_2CO_3 y ZnO (ver **Fig. 74**) – y preferiblemente, bajas concentraciones de KOH (4s-2) tal y como ha sido definido en el estado del arte. En el *Capítulo I. Sección 1* se describió que una de las principales limitaciones de las baterías secundarias de zinc-aire está asociada a la elevada disolución del zinc en sistemas electrolíticos compuestos por elevadas concentraciones de KOH. Una de las aproximaciones realizadas para reducir la elevada disolución del zinc es el empleo de aditivos en el sistema electrolítico acuoso alcalino. Entre ellos, la combinación de KF y K_2CO_3 resulta tentadora ya que no solo reduce la disolución del zinc en el medio electrolítico sino que además, su uso simultáneo tiene un efecto sinérgico en la obtención de una deposición de zinc uniforme. Por lo tanto, en la presente tesis doctoral fue propuesta la incorporación de dichos aditivos en el sistema electrolítico así como su saturación con ZnO – también identificada para reducir la elevada solubilidad de zinc–.

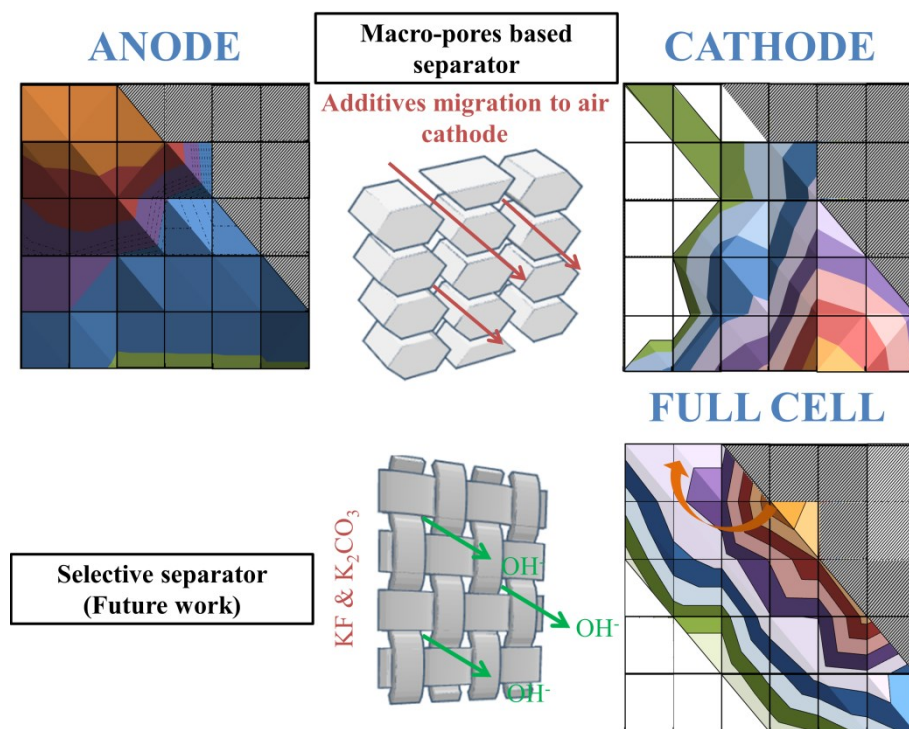


Fig. 74 Esquema del estudio sistemático realizado y trabajo futuro a realizar

En definitiva, el estudio sistemático realizado permitió identificar distintas formulaciones óptimas para los electrodos que conforman la batería secundaria de zinc-aire. En cuanto al sistema completo la formulación electrolítica óptima identificada, está comprendida entre las identificadas para los electrodos. Como ya se ha dicho anteriormente, el uso del papel separador macro-poroso perjudica la reversibilidad del electrodo bifuncional de aire, por lo que la formulación electrolítica que aquí se identifica podría ser ligeramente modificada.

La adquisición de una celda electroquímica optimizada, relativamente hermética en donde el secado del electrolito sea mínimo, permitiría la sustitución del papel separador macro-poroso por un papel separador selectivo que solo permita el paso de los iones OH^- entre ambos electrodos (ver Fig. 74). Esta aproximación daría lugar a una mayor reversibilidad del electrodo bifuncional de aire ya que se evitaría la precipitación y/o formación de nuevas especies sobre su superficie y por ende, del sistema completo. Por lo tanto, la formulación óptima del sistema completo variaría ligeramente a favor del ánodo zinc, es decir, a mayores concentraciones de aditivos y menores concentraciones de KOH. La posible tendencia de la formulación electrolítica óptima se muestra en la Fig. 74.

El alcance de los resultados aquí descritos incluye; la definición de un punto de partida para el desarrollo de la tecnología secundaria de zinc-aire basada en materiales avanzados y la propuesta de una metodología sistemática que permite identificar el verdadero efecto de los desarrollos que se proponen a nivel de celda completa y evita la selección de materiales

y/o formulaciones erróneas. Por ejemplo, en el presente trabajo, de no haber realizado el estudio sistemático, no se hubiera identificado la formulación electrolítica óptima para el sistema completo cuya reversibilidad es prácticamente el doble que la batería compuesta por la formulación óptima propuesta para el ánodo de zinc (7s-1.5; 593 ciclos vs. 4s-2; 330 ciclos).

Por otra parte, se ha certificado la necesidad de prescindir de los materiales y/o formulaciones tradicionales que se utilizan en el estado del arte en aquellos componentes que no son objeto de estudio, de los cuales son bien conocidas sus limitaciones. Por ejemplo, si el presente trabajo se basara en la síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales de aire en base a Mn_xO_y y el óptimo, α - MnO_2 -13, hubiera sido incorporado en una celda completa compuesta por formulaciones tradicionales (ej. sistema electrolítico 8-0), la ciclabilidad resultante sería un cuarto de lo alcanzable con una formulación electrolítica avanzada (7s-1.5; 593 ciclos vs. 8-0; 151 ciclos). En definitiva, la tendencia de utilizar materiales y/o formulaciones tradicionales impide evaluar el estado real de la tecnología.

5. VALIDACIÓN DE LA RELACIÓN Zn:ZnO EN UNA BATERÍA SECUNDARIA DE ZINC-AIRE

Tal y como se explicó anteriormente en el *Capítulo III. Sección 2*, al contrario que en las baterías primarias cuyo material activo anódico se basa exclusivamente en zinc metal, en las baterías secundarias de zinc-aire es conveniente incorporar ZnO para mejorar su reversibilidad. El aumento de volumen que se produce durante la descarga de la batería por la formación de ZnO (Zn; $9.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ vs. ZnO; $14.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) fomenta presiones internas en la celda electroquímica lo que repercute a su rendimiento durante el ciclado. El ZnO es un material capaz de acomodar parcialmente cambios de volumen y su incorporación en la formulación anódica reduce dicho efecto.

En los ensayos realizados se incorporó a la pasta de zinc una relación Zn:ZnO de 70:30 como material activo (*Capítulo III. Sección 2*) partiendo de la establecida en el estado del arte [8]. El objetivo principal del presente apartado fue evaluar el efecto de distintas relaciones de Zn:ZnO en donde se mantuvieron las proporciones de material activo (70.4%), sistema electrolítico (28.2%) y agente gelificante (1.4%) propuestas por E. Malone [10].

Las relaciones Zn:ZnO analizadas en el presente trabajo fueron las siguientes; 0:100, 30:70, 50:50, 70:30 y 100:0. La reversibilidad asociada a las distintas relaciones Zn:ZnO fue evaluada en la celda electroquímica descrita anteriormente empleando la formulación electrolítica 7s-1.5 y los materiales avanzados propuestos a lo largo de la presente tesis doctoral; zinc BIA y catalizador α - MnO_2 -13. El protocolo de medida utilizado fue acorde con el establecido anteriormente; densidad de corriente de 2.5 mA cm^{-2} y capacidad práctica de $5 \text{ mAh g}^{-1}_{Zn}$.

La **Fig. 75** muestra el mapa de ciclabilidad de una batería secundaria de zinc-aire compuesta por distintas relaciones Zn:ZnO. La relación 70:30 de material activo utilizada

en capítulos anteriores, ofrece mayor reversibilidad a la batería secundaria de zinc-aire respecto al resto de formulaciones anódicas. De los resultados obtenidos, se confirma la necesidad de incorporar ZnO en la formulación del ánodo de zinc para aumentar la reversibilidad del sistema completo.

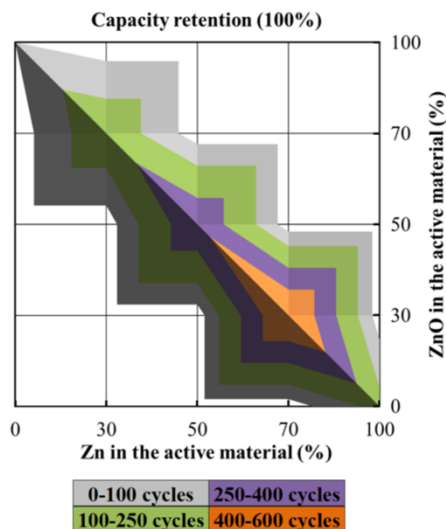


Fig. 75 Mapa de ciclabilidad para distintas relaciones Zn:ZnO

La Fig. 76 muestra los perfiles de carga y descarga obtenidos en el ciclo 50 para las baterías secundarias de zinc-aire compuestas por distintas relaciones de material activo Zn:ZnO. En ella se aprecia que el sobre-voltaje - valor incluido en dicha imagen -, disminuye en el siguiente orden; 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 y 0:100, es decir, disminuye a medida que aumenta el contenido del zinc metal en la relación Zn:ZnO. Este comportamiento está estrechamente relacionado con la mayor conductividad del zinc metal respecto al ZnO, lo que redundaría en una reducción de la resistencia de la celda electroquímica y por lo tanto, una mayor cercanía entre los voltajes relativos a la carga y a la descarga de la batería.

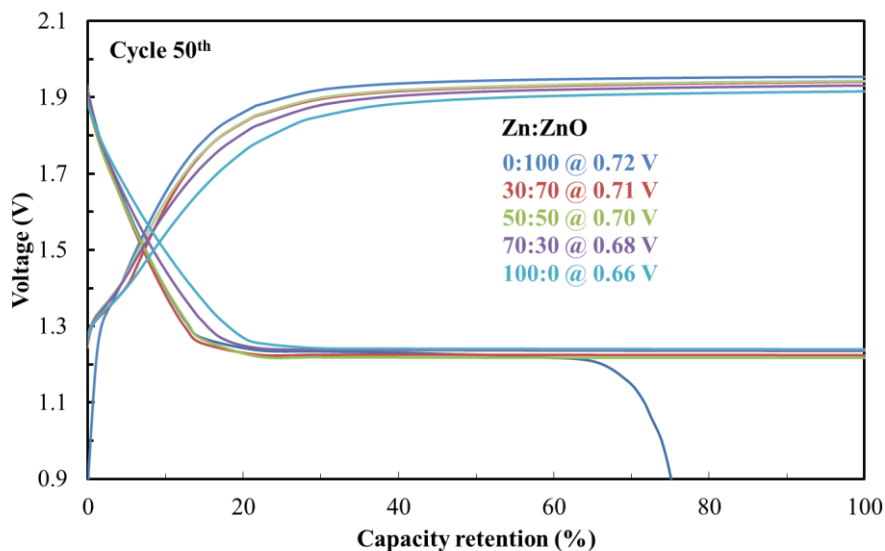


Fig. 76 Perfiles de carga y descarga del ciclo 50. Sobre-voltaje incluido en la imagen

6. PROPIEDADES DE LA BATERÍA SECUNDARIA DE ZINC-AIRE DESARROLLADA

Como ya se ha comentado anteriormente, los resultados de baterías secundarias de zinc-aire publicados en el estado del arte son relativos a sistemas de escasa densidad de energía en donde se extraen bajos valores de capacidad práctica. Hasta ahora, los resultados mostrados de la presente tesis doctoral son también relativos a sistemas de escasa capacidad práctica que fueron llevados a cabo con el principal objetivo de seleccionar una formulación electrolítica óptima. Dicha caracterización electroquímica no refleja el estado práctico de la tecnología por la reducida capacidad extraída ($5 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$). Con el principal objetivo de identificar el estado de la tecnología, se propuso exponer a la batería secundaria de zinc-aire aquí desarrollada a condiciones de ensayo más realistas. Para ello en primer lugar, fue necesario calcular propiedades que permitiesen establecer un protocolo de medida; capacidad práctica y sobre-voltaje a distintas densidades de corriente.

La capacidad teórica del zinc es $820 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$ pero las capacidades teóricas distan de la que se obtienen prácticamente. En este contexto, es fundamental conocer de antemano la capacidad práctica total que se podría obtener del sistema para establecer un protocolo de medida que no sea agresivo para la tecnología. Una vez calculada la capacidad real de la tecnología, se propuso extraer un porcentaje razonable que destacase frente a lo publicado en el estado del arte. Teniendo en cuenta que en el presente trabajo el efecto de secado del electrolito limita el tiempo de medida, se propuso evaluar la reversibilidad del sistema extrayendo un 20% de su capacidad real, profundidad de descarga (DOD) del 20%.

La capacidad práctica total de la celda electroquímica fue calculada mediante la aplicación de una densidad de corriente constante de 5 mA cm^{-2} hasta su descarga total. La **Fig. 77** muestra la capacidad práctica total de la batería secundaria de zinc-aire aquí desarrollada, que equivale a $514.67 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$, es decir, un 62.76% de su capacidad teórica ($820 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$).

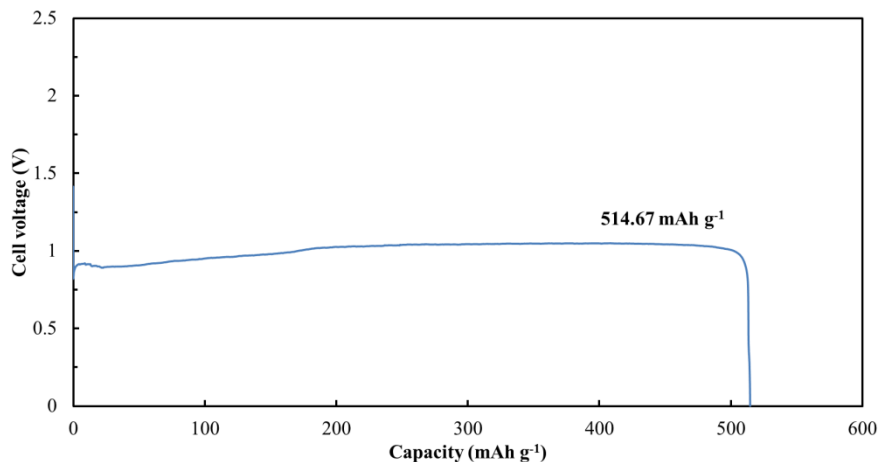


Fig. 77 Capacidad obtenida de la batería de zinc-aire secundaria desarrollada

Teniendo en cuenta que se desea evaluar la reversibilidad de la batería secundaria de zinc-aire con una capacidad práctica del 20% DOD, es decir, $100 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$, el cálculo del sobre-voltaje a distintas densidades de corriente se llevó a cabo mediante la extracción de dicha capacidad tal y como se observa en la **Fig. 78**. En dicha gráfica se observan los voltajes asociados a la carga y a la descarga de la batería a distintas intensidades de corriente. Cabe destacar que para asegurar un buen funcionamiento de la batería es necesario evitar reacciones parásitas que degradan al sistema y para ello, es recomendable que la tecnología trabaje en un intervalo de voltajes comprendido entre 1 y 2 V.

La reacción de evolución de hidrógeno (HER), es una reacción no deseada que está asociada con la naturaleza acuosa del electrolito. Se produce por la reacción del zinc con el agua, tal y como se explicó en el *Capítulo I. Sección 1* [11], a potenciales próximos a 2 V. Con el principal objetivo de evitar la formación de hidrógeno, se propuso establecer un límite de voltaje en la carga de la batería 50 mV inferior a 2 V - marcado con una línea horizontal punteada en la **Fig. 78** -.

Por el contrario, la pasivación del zinc ocurre durante la descarga de la batería. Este proceso aísla el material activo del ánodo de zinc debido a la formación de capas pasivas sobre su superficie. Este efecto está relacionado con el agotamiento de los iones OH^- debido a una limitada transferencia de los mismos entre el separador y la zona de reacción. La celda electroquímica desarrollada en el presente trabajo doctoral contiene un papel separador macro-poroso que alberga un elevado volumen de electrolito libre. Este volumen libre aporta una reserva de iones OH^- , por lo que su agotamiento es más difícil [12]. La pasivación del ánodo de zinc ocurre a potenciales menores de 1 V y en este contexto, se consideró oportuno establecer un margen de 50 mV por encima de dicho valor como límite de voltaje.

La **Fig. 78** muestra los resultados obtenidos para las distintas densidades de corriente aplicadas y además, se muestran los límites de voltaje establecidos para evitar tanto la HER como la pasivación de zinc. Las densidades de corriente que cumplen con el intervalo de potenciales establecido son las equivalentes a 1 y 2 mA cm⁻², ya que ambas permiten que la batería secundaria de zinc-aire trabaje entre 1 y 2 V para una capacidad práctica de 100 mAh g⁻¹_{Zn}.

En el caso de la celda electroquímica testeada a 3 mA cm⁻², la capacidad práctica extraíble para cumplir con el rango de voltajes señalado sería de 52.16 mAh g⁻¹_{Zn}, es decir, la mitad de lo que se pretende alcanzar en la presente tesis doctoral; 10% del DOD. A medida que aumenta la densidad de corriente, la capacidad práctica obtenida para densidades de corriente de 4 y 5 mA cm⁻² equivale al 7 y 0.44% del DOD, respectivamente. El sobre-voltaje de las baterías testeadas a densidades de corriente de 10 y 20 mA cm⁻² es tan elevado que los potenciales asociados a las reacciones electroquímicas sobrepasan los límites de potencial establecidos.

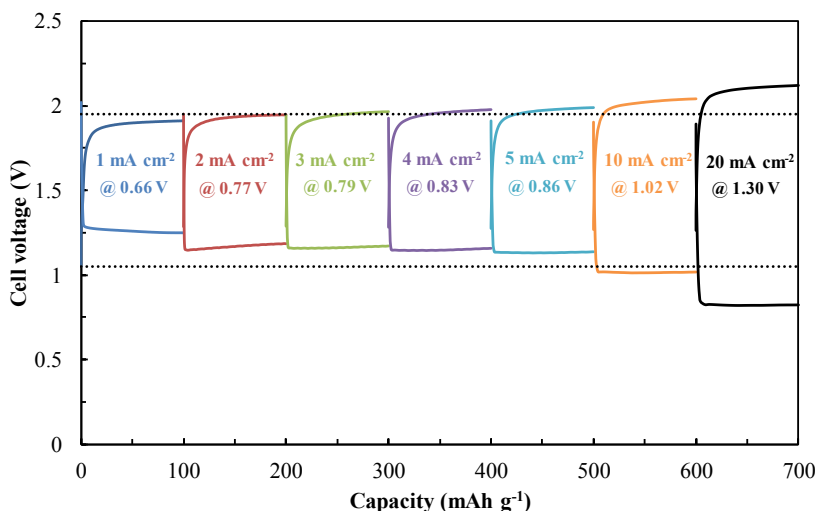


Fig. 78 Sobre-voltaje del sistema zinc-aire secundario a distintas intensidades de corriente. Capacidad de cada etapa 20% DOD

Una de las principales limitaciones de la celda electroquímica desarrollada es el rápido secado del electrolito. Tal y como se demostró en la **Fig. 71**, el diseño realizado permite evaluar el sistema durante 120 horas sin que el secado sea determinante. El tiempo necesario en función del número de ciclos y de la capacidad se recoge en la **Fig. 79** para las densidades de corriente establecidas; 1 y 2 mA cm⁻². En dicha figura la zona marcada en azul es la que corresponde con el tiempo de trabajo de la celda electroquímica aquí desarrollada. En definitiva, para extraer el 20% del DOD la reversibilidad de la celda electroquímica sería menor de 15 y 30 ciclos, para densidades de corriente de 1-2 mA cm⁻², respectivamente. Para demostrar cierta reversibilidad, se seleccionó 2 mA cm⁻².

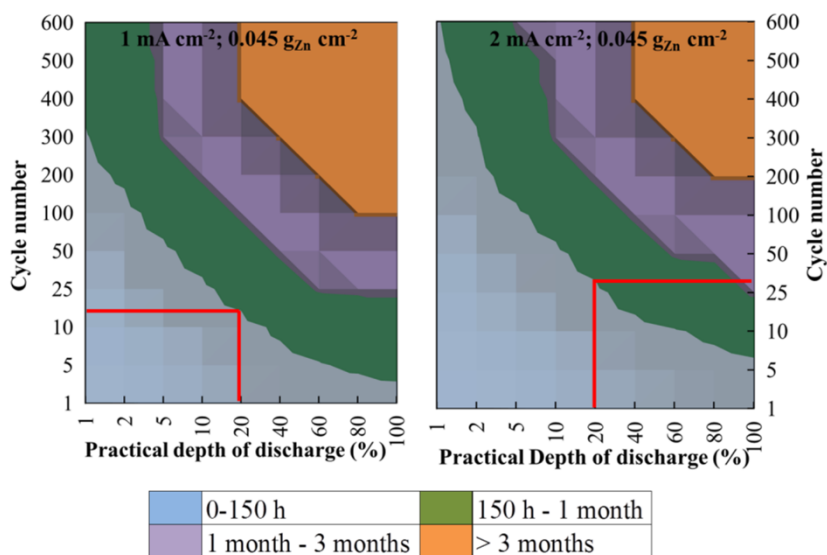


Fig. 79 Tiempo necesario en función de la ciclabilidad y profundidad de descarga para una celda electroquímica que trabaja a 1 y 2 mA cm⁻² y que contiene la mínima cantidad de material activo posible (0.045 g_{Zn} cm⁻²)

7. BATERÍA SECUNDARIA DE ZINC-AIRE. ANÁLISIS DE LA CICLABILIDAD AL 20% DOD

El principal objetivo de este apartado fue evaluar la reversibilidad de la batería secundaria de zinc-aire compuesta por los materiales avanzados aquí desarrollados en condiciones más realistas que las utilizadas anteriormente. En el apartado anterior, se evaluaron tanto la capacidad práctica total como el sobre-voltaje a distintas densidades de corriente del sistema completo para definir un protocolo de medida que permitiera observar cierta reversibilidad del sistema. El efecto de secado del electrolito impide cuantificar exactamente el número de ciclos real que aportaría la tecnología. Para apreciar cierta reversibilidad, se propuso aplicar una densidad de corriente equivalente a 2 mA cm⁻² y extraer una capacidad práctica de 100 mAh g⁻¹_{Zn}, es decir, el 20% del DOD.

El número de ciclos totales fue cuantificado hasta que alguno de los procesos electroquímicos relativos a la carga y/o a la descarga de la batería sobrepasara el límite de voltaje de 2.2 y 0.9 V, respectivamente. Cabe destacar que un diseño de celda optimizado, sería propicio definir un intervalo de potencial comprendido entre 1.95 y 1.05 V tal y como se explicó en el apartado anterior. De esta manera, se evitaría en gran medida la HER y la pasivación del zinc, lo que redundaría en un aumento de la reversibilidad de la tecnología. En este caso concreto, el continuo secado del electrolito induce un aumento de la resistencia de la batería dando lugar a un mayor sobre-voltaje durante el ciclado y en este contexto, se decidió aumentar el límite de voltaje.

Para comprobar que la modificación del límite de voltaje no perjudica al rendimiento electroquímico de la batería a corto plazo se propuso caracterizar dos baterías secundarias de zinc-aire diferenciadas por el contenido de material activo de zinc: 0.105 g cm^{-2} mat. activo y 0.045 g cm^{-2} mat. activo. Si el límite de voltaje fuera determinante, cabría esperar que la celda electroquímica con menor contenido en zinc fallase antes de las 120 horas disponibles, ya que está expuesta a un mayor número de cargas y descargas con las consecuentes reacciones parásitas de HER y pasivación de zinc. Tal y como se observa en la **Fig. 80** ambas baterías ciclan durante 120 horas sin alcanzar el límite de voltaje establecido ($2.2 - 0.9 \text{ V}$) y por lo tanto, al menos durante dicho periodo de tiempo, el aumento del límite de voltaje no es determinante en las prestaciones de la batería.

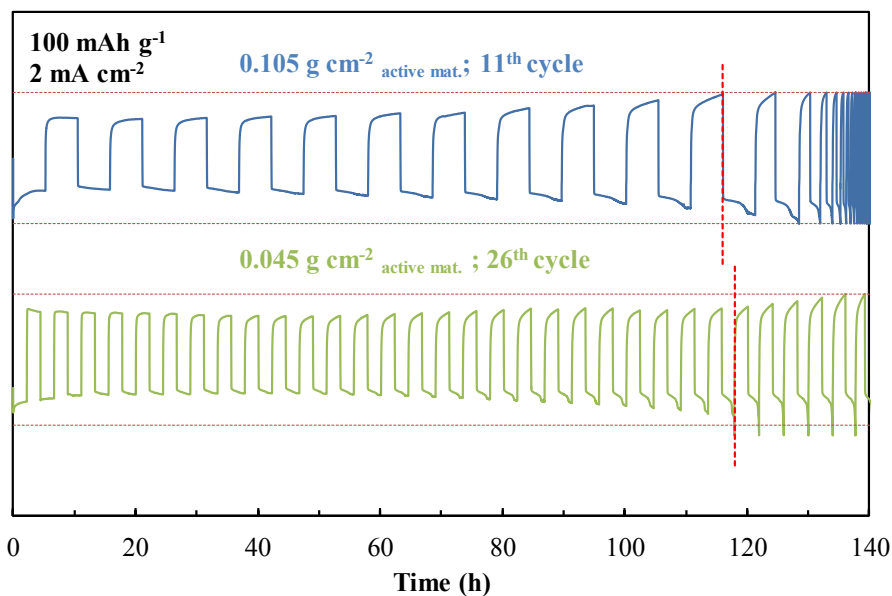


Fig. 80 Ciclabilidad de una batería secundaria de zinc-aire compuesta por distintos espesores de pasta de zinc

En definitiva, la batería secundaria de zinc-aire secundaria aquí desarrollada alcanza un máximo de 26 ciclos extrayendo una capacidad práctica del 20% del DOD; $100 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zn}}$. A pesar de que este valor es válido para evaluar cierta reversibilidad del sistema, la obtención de un número exacto de ciclos no fue posible debido a la ausencia de un diseño de celda optimizada.

La comparativa de una batería secundaria de zinc-aire compuesta por una formulación electrolítica avanzada respecto a una tradicional (8-0) se muestra en la **Fig. 81**. En ella se observa que la formulación electrolítica 7s-1.5 aporta una mayor reversibilidad al sistema zinc-aire en donde se obtienen 26 ciclos respecto a los 10 ciclos obtenidos con una formulación electrolítica 8-0. Esta diferencia está estrechamente relacionada con la problemática asociada al empleo de formulaciones electrolíticas de elevada alcalinidad y sin aditivos. Como ya se definió en el *Capítulo I. Sección 1* y se comprobó en los *Capítulos II y III. Sección 3 y 2*, respectivamente, la incorporación de los aditivos KF, K_2CO_3 y ZnO al sistema electrolítico acuoso alcalino mejoran las prestaciones del ánodo de zinc. Estos

aditivos disminuyen la solubilidad del ánodo de zinc en el sistema electrolítico acuoso alcalino, fomentan una deposición de zinc uniforme y además, desplazan el voltaje relativo a la reacción de evolución de hidrógeno (HER) de la deposición de zinc.

Claro ejemplo de ello, es la diferencia observada en el zoom incluido en la **Fig. 81** relativo a la cuarta carga de la batería secundaria de zinc-aire compuesta por una formulación electrolítica 8-0. En ella se observa un incremento brusco de potencial que supera los 2 V, y las consecuentes oscilaciones relativas a la formación de gas hidrógeno. A medida que aumenta el tiempo de medida, la HER predomina respecto al proceso de deposición de zinc hasta el fallo dramático del sistema. Por el contrario, en la batería secundaria de zinc-aire compuesta por una formulación electrolítica 7s-1.5, los aditivos KF y K_2CO_3 desplazan el potencial de la HER a valores más positivos, mejorando la reversibilidad de la tecnología.

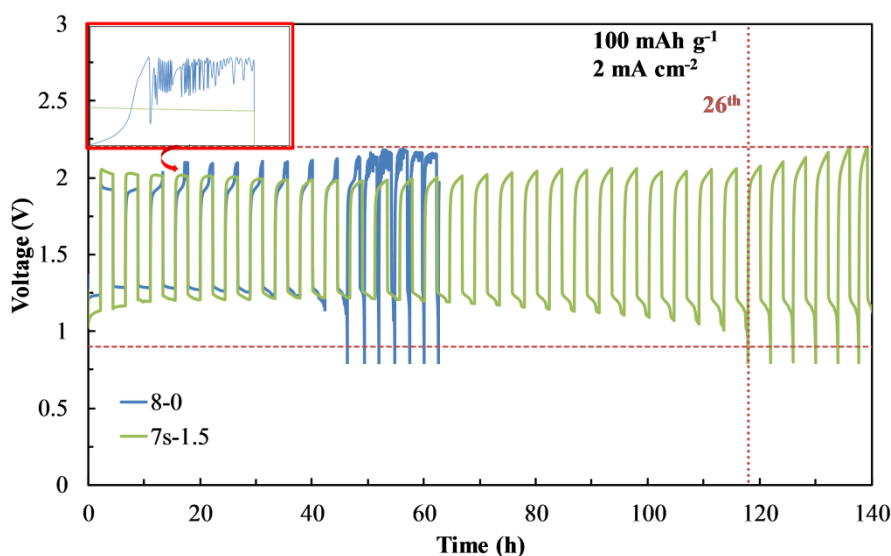


Fig. 81 Ciclabilidad de baterías secundarias de zinc-aire compuestas por el sistema electrolítico avanzado (7s-1.5) y el tradicional (8-0)

Otra de las diferencias identificadas en el presente trabajo está asociada al sobrepotencial de ambas celdas electroquímicas. Durante los primeros ciclos de la batería secundaria de zinc-aire compuesta por la formulación electrolítica 8-0 se observa un sobrepotencial entre los procesos electroquímicos considerablemente menor que en aquella compuesta por la formulación electrolítica avanzada (ver **Fig. 81**). El menor sobrepotencial es consecuencia directa de la menor resistencia del electrolito 8-0 que al presentar mayor conductividad iónica (8-0; 640 mS cm^{-1} vs. 7s-1.5; 328 mS cm^{-1}), la resistencia entre ambos procesos electroquímicos disminuye. Desafortunadamente, la batería compuesta por la formulación 8-0 no es capaz de conservar el reducido sobrepotencial y aumenta durante el ciclado.

La **Fig. 82** muestra la diferencia de los perfiles de carga y descarga de las baterías evaluadas para el décimo ciclo. Tal y como se ha dicho anteriormente, los aditivos KF y

K_2CO_3 son apropiados para desplazar la reacción de evolución de hidrógeno (HER) a potenciales más positivos, tal y como se comprobó en el *Capítulo II. Sección 3*. Por este motivo, no se observa la contribución de la HER en la batería de zinc-aire compuesta por la formulación electrolítica 7s-1.5.

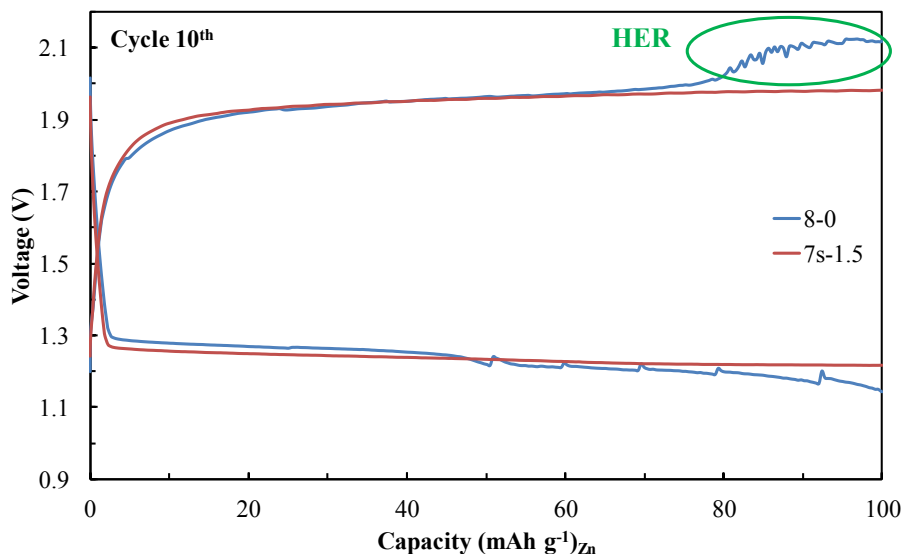


Fig. 82 Perfiles de carga y descarga en el ciclo 10 del sistema electrolítico tradicional y del avanzado

Con los resultados aquí obtenidos, se ha corroborado la mejora sustancial que supone incluir la formulación electrolítica avanzada respecto a una formulación tradicional compuesta únicamente por KOH. A pesar de no haber podido cuantificar el número real de ciclos, se puede concluir que ha sido desarrollada una batería secundaria de zinc-aire de elevada capacidad práctica respecto a lo publicado en el estado del arte. Para evaluar el alcance de lo aquí desarrollado, a continuación se muestra una comparativa entre los resultados más relevantes identificados en el estado del arte y los obtenidos durante la presente tesis doctoral.

8. ESTADO DE LA TECNOLOGÍA ZINC-AIRE SECUNDARIA RESPECTO AL ESTADO DEL ARTE

El objetivo principal fue comparar el trabajo realizado respecto al estado actual de la tecnología. Para ello, en primer lugar se realizó un análisis de los resultados reportados de baterías completas de zinc-aire. La **Tabla 20** contiene las características principales de las baterías secundarias de zinc-aire reportadas en el estado del arte y la **Tabla 21** las obtenidas en el presente trabajo.

Se puede observar que la diferencia principal entre los trabajos publicados, reside en los catalizadores utilizados (ver **Tabla 20**). En todos los trabajos, el objetivo de desarrollo se basó en la síntesis y/o búsqueda de un catalizador bifuncional que trabaje a elevadas densidades de corriente. Estas aproximaciones están orientadas hacia una mejora de las prestaciones de tecnología secundaria de zinc-aire. Bien es cierto, que una de las limitaciones de la tecnología secundaria de zinc-aire está estrechamente relacionada con el elevado sobre-voltaje entre los procesos de carga y descarga de la batería, asociado al electrodo de aire. En este sentido, la identificación de un catalizador bifuncional de aire de buenas prestaciones resulta tentadora no solo para desarrollar la tecnología sino que además, simplificaría el diseño de electrodo evitando el empleo varias capas catalíticas.

Aun así, en la fase de desarrollo en la que se encuentra la tecnología no es necesario que los catalizadores bifuncionales de aire sean capaces de trabajar a elevadas densidades de corriente. En primer lugar, dependiendo de la aplicación no se requiere y en segundo lugar, sin tener una buena base de la tecnología es innecesario tratar de aumentar la densidad de corriente si ni siquiera se tiene una batería secundaria de elevada reversibilidad a reducidas densidades de corriente. Este último motivo es el que no se contempla en el estado del arte, es contraproducente evaluar catalizadores bifuncionales de tan buenas prestaciones si se mantienen materiales y/o formulaciones de las que son bien conocidas sus limitaciones. Claro ejemplo de ello es el sistema electrolítico, estrechamente relacionado con la reversibilidad del ánodo de zinc. ¿Cómo evaluar un catalizador bifuncional de buenas prestaciones en una batería secundaria de zinc-aire, si el componente limitante podría ser el ánodo de zinc que no es objeto de estudio?

En la elaboración de la **Tabla 20** se calculó la capacidad práctica de los resultados publicados en el estado del arte estimando el peso del ánodo de zinc. Para ello, se utilizaron los valores recogidos de Zinc Shiny Sheet EN 988 utilizado como lámina de zinc en algunas de las publicaciones identificadas. Teniendo en cuenta que no se hace mención del espesor utilizado, para dicha tabla se ha estimado una capacidad práctica mínima, en el caso de utilizar una lámina de 3 mm de espesor ($2.28 \text{ g}_{\text{zinc}} \text{ cm}^{-2}$), y una capacidad práctica máxima, para una lámina de 1 mm de espesor ($0.72 \text{ g}_{\text{zinc}} \text{ cm}^{-2}$).

Tabla 20 Resultados reportados en el estado del arte de baterías secundarias de zinc-aire

Air catalyst	Zn anode/Electrolyte	N° Cycle	Current (mA cm ⁻²)	Period per cycle (min)	Estimated Capacity (mAh g ⁻¹)	Ref.
Ag grown on MnO ₂	Zn plate/ 6 M KOH	270	5 mA	20	Min. 0.36 Max. 1.15	[13]
B&N Co-doped	Zinc plate/ 6 M KOH	80	16	10	Min. 0.58 Max. 1.85	[7]
Co ₃ O ₄	Zn plate/ 6 M KOH	60	17.6	10	Min. 0.64 Max. 2.03	[14]
Co ₃ O ₄ grown on CNF	Zn plate/ 6 M KOH&20 g L ⁻¹ ZnCl ₂	55	20	60	Min. 4.38 Max. 13.89	[15]
Co ₃ O ₄ grown on CNF	Zn plate/ 6 M KOH&20 g L ⁻¹ ZnCl ₂	160	2	60	Min. 0.44 Max. 1.38	[15]
Co ₃ O ₄ grown on MnO ₂	Zn plate/ 6 M KOH	60	15	14	Min. 0.76 Max. 2.43	[16]
Co ₃ O ₄ /N-doped Vulcan	Zn plate/ 6 M KOH&20 g L ⁻¹ ZnCl ₂	30	D5 & C2.5	720	Min. 8.77 Max. 27.77	[17]
CoMn ₂ O ₄ grown on N-G	Zn plate/ 6 M KOH	100	20	10	Min. 0.73 Max. 2.31	[6]
LaNiO ₃ nanoparticles/ N-CNT	Zn plate/ 6 M KOH	10	17.6	240	Min. 15.44 Max. 48.89	[18]
LaNiO ₃ microspheres/ N-CNT	Zn plate/ 6 M KOH	75	17.6	10	Min. 0.64 Max. 2.03	[5]
Co-doped LaMnO ₃ / N-doped CNT	Zinc plate/ 6 M KOH	60	18	-	-	[19]
MCO-NF/C	Metallic Zinc/ 6 M KOH	29	10	0.17	Min. 0.006 Max. 0.019	[4]

Air catalyst	Zn anode/Electrolyte	N° Cycle	Current (mA cm ⁻²)	Period per cycle (min)	Estimated Capacity (mAh g ⁻¹)	Ref.
Mn&Co substituted Fe ₃ O ₄ /N-RGO	Zinc plate/ 6 M KOH	75	10	40	Min. 1.46 Max. 4.62	[20]
MnO _x grown on CP	Zn plate/ 6 M KOH&20 g L ⁻¹ ZnCl ₂	500	15	15	Min. 0.82 Max. 2.60	[3]
MnO _x grown on CP	Zn plate / 6 M KOH&20 g L ⁻¹ ZnCl ₂	15	D15 & C7.5	360	Min. 19.74 Max. 62.5	[3]
MnO ₂ NT/N-CNT	Zn plate/ 6 M KOH	50	8	10	Min. 0.29 Max. 0.93	[21]
MnO ₂ -LaNiO ₃ /CNT	Zn plate/ 6 M KOH&0.4 M ZnO	75	20	10	Min. 0.73 Max. 2.31	[1]
N-CNT/CoO-NiO-NiCo	Zinc plate/ 6 M KOH saturated ZnO	100	20	10	Min. 0.73 Max. 2.31	[2]
NiCo ₂ O ₄	Zn plate/ 6 M KOH	50	20	40	Min. 2.92 Max. 9.25	[22]

MCO: Manganese Cobalt Oxide; NF: Nanofiber; C: Carbon; CP: Carbon paper; NT: Nanotube; N-CNT: Nitrogen doped carbon nanotube; CNF: Carbon Nanofibers; G: graphene

Tabla 21 Resultados obtenidos en la presente tesis doctoral de la tecnología zinc-aire recargable

Air catalyst	Zn anode/ Electrolyte	Number of cycle	Applied current (mA cm ⁻²)	Cycling period per cycle (min)	Capacity (mAh g ⁻¹)	Ref.
α -MnO ₂ -13	Zn foil 250 μ m/ 6-0	105	10	10	5	This work
α -MnO ₂ -13	Zn foil 250 μ m/ 4s-2	29	10	10	5	This work
α -MnO ₂ -13	Zn foil 250 μ m/ 7s-1.5	49	10	10	5	This work
/	Zn paste/ 6-0	20	/	/	/	This work
/	Zn paste/ 4s-2	1,000	/	/	/	This work
/	Zn paste/ 7s-1.5	950	/	/	/	This work
α -MnO ₂ -13	Zn paste/ 8-0	151	2.5	12	5	This work
α -MnO ₂ -13	Zn paste/ 7s-1.5	593	2.5	12	5	This work
α -MnO ₂ -13	Zn paste/ 7s-1.5	11	2	634	100	This work
α -MnO ₂ -13	Thinner Zn paste/ 7s-1.5	26	2	317	100	This work
α -MnO ₂ -13	Thinner Zn paste/ 8-0	10	2	317	100	This work

La **Tabla 21** que muestra los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral, difiere de la **Tabla 20** en dos aspectos: la incorporación de materiales avanzados en todos los componentes de la batería y en la forma del ánodo de zinc. Como ya se ha comentado anteriormente, debido al carácter práctico del trabajo realizado, se desestimó utilizar una lámina de zinc como sistema anódico para la batería secundaria de zinc-aire. El empleo de una lámina de zinc requiere de un componente físico adicional en el diseño de la celda electroquímica para albergar el sistema electrolítico. Este componente extra aumenta el peso total de la batería lo que reduce la densidad de energía, complica el diseño de celda y aumenta los costes de fabricación. Por el contrario, el empleo de una pasta de zinc facilita el diseño de celda y aumenta la densidad de energía del sistema ya que el sistema electrolítico está recluido en su interior.

En la **Fig. 83** se muestra gráficamente la comparativa resultante de ambas tablas (**Tabla 20** y **Tabla 21**). En ella se muestra la capacidad acumulativa calculada a partir de la capacidad media de cada ciclo por el número de ciclos alcanzados. La capacidad acumulativa mostrada en la **Fig. 83** demuestra el alcance realizado en la presente tesis doctoral respecto al estado del arte. En formulaciones electrolíticas basadas únicamente en KOH (8-0), se obtiene una capacidad acumulativa similar a la obtenida A. Sumboja [3] mientras que en la formulación electrolítica 7s-1.5 la capacidad acumulativa es prácticamente el doble que la obtenida en una formulación electrolítica 8-0.

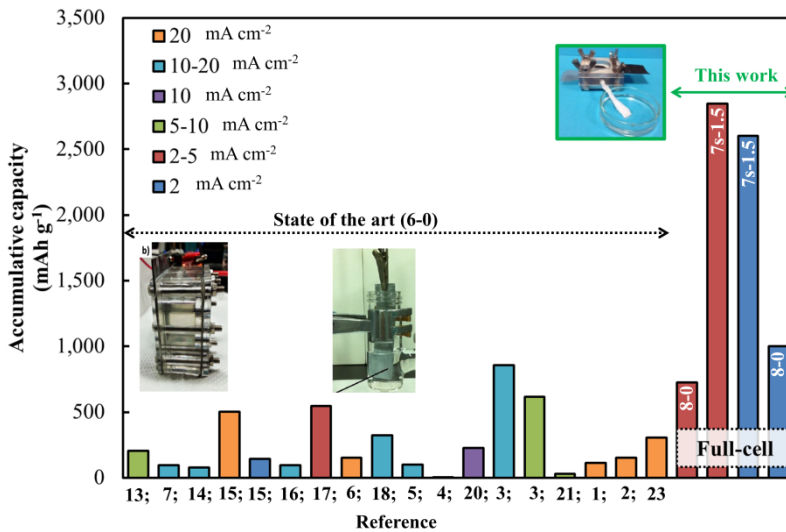


Fig. 83 Comparativa respecto al estado del arte

La **Fig. 84** es buen ejemplo de lo alcanzado en la presente tesis doctoral en donde se muestran diferentes formulaciones electrolíticas y su respectiva ciclabilidad a nivel de semi-celda y celda completa. En esta figura se vuelve a certificar la necesidad de realizar un estudio sistemático para identificar una formulación electrolítica acuosa alcalina optimizada.

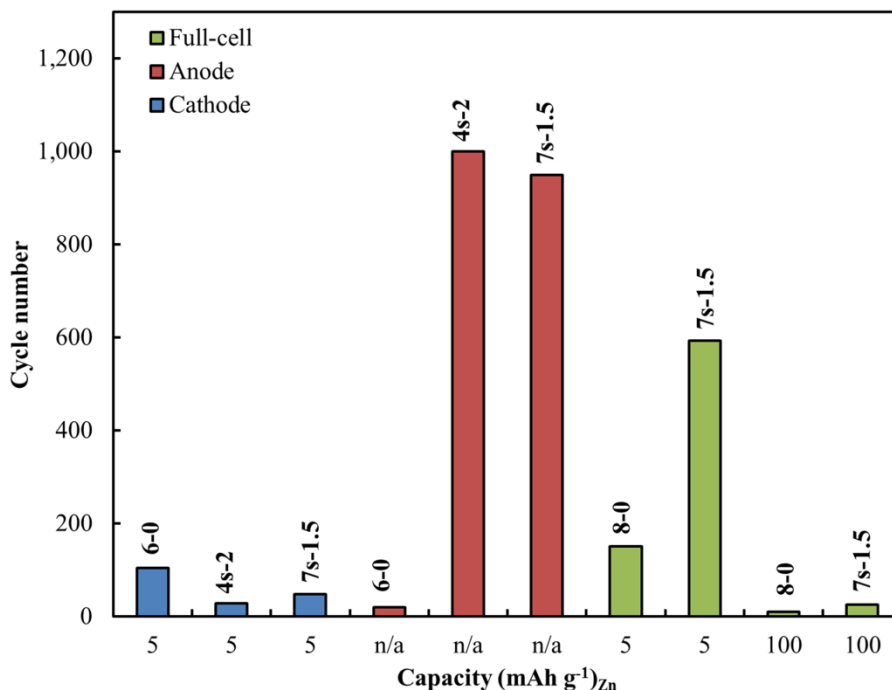


Fig. 84 Ciclabilidad del ánodo de zinc, electrodo bifuncional de aire y celda completa en función del sistema electrolítico y de la capacidad

Otra diferencia de las baterías secundarias de zinc-aire desarrolladas en el estado del arte respecto al trabajo realizado en la presente tesis doctoral, es la densidad de energía. La falta de datos como el volumen de electrolito o el peso del sistema anódico imposibilita determinar con exactitud la densidad de energía alcanzada en el estado del arte. Para determinar de manera orientativa la densidad de energía de la tecnología, se ha comparado mediante la relación área activa (cm²):volumen de electrolito (mL). Una mayor relación área activa:volumen de electrolito es indicativa de que el contenido de material activo de zinc en el sistema completo es mayor, es decir, para una misma capacidad práctica extraída la densidad de energía aumenta.

En el trabajo realizado por A. Sumboja et al. [3], el que presenta mayor capacidad acumulativa de la tecnología tal y como se mostró en la **Fig. 83**, la relación área activa:volumen de electrolito es de 0.0394. En el presente trabajo dicha relación es de 0.3325. En este contexto, la densidad de energía obtenida en el presente trabajo es al menos un orden de magnitud mayor que uno de los mejores resultados publicados en el estado del arte.

Desafortunadamente, la densidad de energía obtenida en el presente trabajo es muy reducida debido al electrolito libre utilizado para postergar el secado del sistema, ya que reduce el contenido de zinc total. La **Fig. 85** recoge la densidad de energía respecto al

contenido de zinc en función del DOD. En el trabajo realizado la densidad de energía está comprendida entre 1 y 2 Wh kg⁻¹ (ver **Fig. 85**) teniendo en cuenta el peso de todos los componentes de la celda electroquímica – ánodo, cátodo y sistema electrolítico –.

Un diseño de celda optimizado sin electrolito libre, permitiría obtener valores de 61.5 y 30.75 Wh kg⁻¹ en celdas electroquímicas a las que se les extraiga un 20 y 10% del DOD, respectivamente. La **Fig. 85** contiene una gráfica de ciclabilidad de ambas posibilidades en donde no se incorporó volumen libre – la cantidad de electrolito disponible fue la que contiene la pasta de zinc –. En ambos casos, se aprecia que el tiempo de trabajo de la celda electroquímica no alcanza las 7 horas - acorde con lo anteriormente explicado según la **Fig. 71** -.

Como conclusión a lo expuesto, se hace necesario diseñar una celda electroquímica optimizada que permita solventar el problema de secado del electrolito para aumentar la densidad de energía. Sólo de esta manera sería posible desarrollar una batería secundaria de zinc-aire de buenas prestaciones.

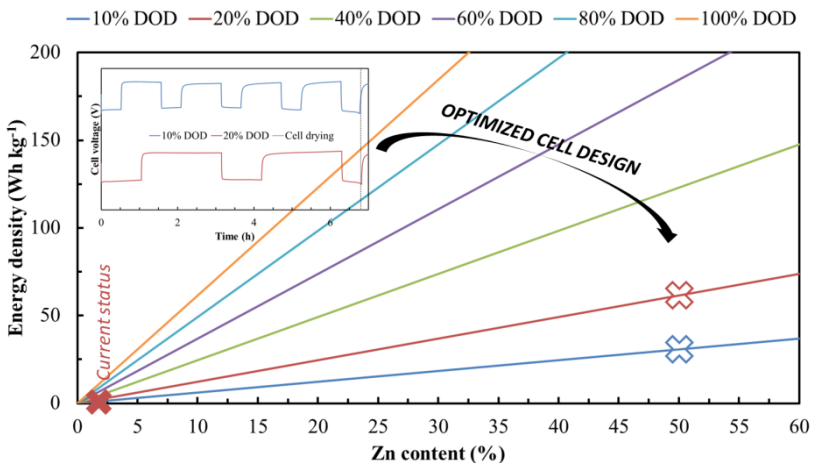


Fig. 85 Densidad de energía respecto al contenido de zinc en función del DOD

REFERENCIAS

- [1] H. Ma and B. Wang, *A bifunctional electrocatalyst α -MnO₂-LaNiO₃/carbon nanotube composite for rechargeable zinc–air batteries*, RSC Adv. 4 (2014) 46084–46092.
- [2] X. Liu, et al., *Integrating NiCo Alloys with Their Oxides as Efficient Bifunctional Cathode Catalysts for Rechargeable Zinc–Air Batteries*, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 9654–9658.
- [3] A. Sumboja, et al., *Manganese Oxide Catalyst Grown on Carbon Paper as an Air Cathode for High-Performance Rechargeable Zinc–Air Batteries*, Chem. Plus. Chem 80 (2015) 1341–1346.
- [4] K. N. Jung, et al., *One-dimensional manganese-cobalt oxide nanofibres as bi-functional cathode catalysts for rechargeable metal-air batteries*, Scientific Reports 5 (2015) doi:10.1038/srep07665.
- [5] Z. Chen, et al., *Highly active and durable core-corona structured bifunctional catalyst for rechargeable metal-air battery application*, Nano Lett. 12 (2012) 1946–1952.
- [6] M. Prabu, P. Ramakrishnan, and S. Shanmugam, *CoMn₂O₄ nanoparticles anchored on nitrogen-doped graphene nanosheets as bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air battery*, Electrochemistry Communications 41 (2014) 59–63.
- [7] Y. Liu, et al., *Boron and Nitrogen Codoped Nanodiamond as an Efficient Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction*, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 14992–14998.
- [8] R. C. Kainthla and D. J. Manko, *Anodic zinc electrode for use in an alkaline based electrochemical cell*, US 2003/0113630 A1.
- [9] J. Qiao, et al., *Effect of KOH concentrations on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts*, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 1189–1208.
- [10] E. Malone, M. Berry, and H. Lipson, *Freeform fabrication and characterization of zinc air batteries*, Rapid Prototyping Journal 14 (2008) 128 – 140.
- [11] Aroa R. Mainar, et al., *Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview*, Int. J. Energy Res. 40 (2016) 1032–1049.
- [12] S. Müller, F. Holzer, and O. Haas, *Optimized zinc electrode for the rechargeable zinc-battery*, App. Electrochem. 28 (1998) 895–898.
- [13] F. W. T. Goh, et al., *Ag nanoparticle-modified MnO₂ nanorods catalyst for use as an air electrode in zinc–air battery*, Electrochimica Acta 114 (2013) 598–604.

- [14] D. U. Lee, et al., *Morphologically controlled Co_3O_4 nanodisks as practical bifunctional catalyst for rechargeable zinc–air battery applications*, *Electrochemistry Communications* 43 (2014) 109-112.
- [15] B. Li, et al., *Co_3O_4 nanoparticles decorated carbon nanofiber mat as binder-free air-cathode for high performance rechargeable zinc-air batteries*, *Nanoscale* 7 (2015) 1830-1838.
- [16] G. Du, et al., *Co_3O_4 nanoparticle-modified MnO_2 nanotube bifunctional oxygen cathode catalysts for rechargeable zinc-air batteries*, *Nanoscale* 5 (2013) 4657-4661.
- [17] T. An, et al., *Co_3O_4 nanoparticles grown on N-doped Vulcan carbon as a scalable bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air batteries*, *RSC Adv.* 5 (2015) 75773–75780.
- [18] D. U. Lee, et al., *Synergistic Bifunctional Catalyst Design based on Perovskite Oxide Nanoparticles and Intertwined Carbon Nanotubes for Rechargeable Zinc–Air Battery Applications*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 902-910.
- [19] D. U. Lee, et al., *Highly active Co-doped LaMnO_3 perovskite oxide and N-doped carbon nanotube hybrid bi-functional catalyst for rechargeable zinc–air batteries*, *Electrochemistry Communications* 60 (2015) 38-41.
- [20] Y. Zhan, et al., *Mn and Co co-substituted Fe_3O_4 nanoparticles on nitrogen-doped reduced graphene oxide for oxygen electrocatalysis in alkaline solution*, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 16217-16223.
- [21] Z. Chen, et al., *Manganese dioxide nanotube and nitrogen-doped carbon nanotube based composite bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air battery*, *Electrochimica Acta* 69 (2012) 295-300.
- [22] M. Prabu, K. Ketpang, and S. Shanmugam, *Hierarchical nanostructured NiCo_2O_4 as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc–air batteries*, *Nanoscale* 6 (2014) 3173-3181.

“Una conclusión es el lugar donde llegas
cuando estás cansado de pensar”

Jill Shalvis

CAPÍTULO V.

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Las baterías secundarias de zinc-aire cuyo bajo coste y elevada densidad de energía despiertan un gran interés científico e industrial, han sido objeto de desarrollo en la presente tesis doctoral ya que su comercialización supondría una repercusión socioeconómica muy positiva.

Tras realizar un análisis exhaustivo del estado del arte sobre los antecedentes de las baterías de zinc-aire secundarias, se apreció que no existía un punto de partida claro y sólido que permitiera afrontar con garantías el desarrollo de nuevo conocimiento para la mejora de esta prometedora tecnología. La mayor parte de los trabajos que han sido reportados están relacionados con la búsqueda de nuevos catalizadores bifuncionales de elevada actividad catalítica, para la reacción de evolución de oxígeno (OER) y para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Estos trabajos se basan en la caracterización separada de estos materiales y/o en su validación a nivel de celda completa, para lo que se emplean electrolitos acuosos alcalinos sin aditivos y sistemas anódicos muy fundamentales – generalmente una lámina de zinc -. El empleo de estos materiales está sobredimensionado con el fin de garantizar una óptima respuesta del catalizador desarrollado. Si bien es cierto que gracias a estos estudios se ha conseguido comprender los fundamentos que gobiernan las limitaciones del sistema - principalmente a nivel de electrodo de aire – y sirven de base para la mejora de otros sistemas de baterías relacionados. Sin embargo, no hay evidencias de trabajos dirigidos a llevar a cabo una revisión crítica de estas aproximaciones a nivel de celda completa, lo que supondría una referencia o base del estado actual de la tecnología.

En este contexto, el trabajo realizado se enfocó en la propuesta de una batería secundaria de zinc-aire compuesta por materiales avanzados. Para ello, la presente tesis doctoral fue dividida en tres capítulos bien diferenciados partiendo del nivel más elemental como lo son los materiales que componen los electrodos, hasta la obtención de una batería completa que permita calibrar el impacto real de las aproximaciones llevadas a cabo.

Los materiales y/o formulaciones desarrollados en la presente tesis doctoral incluyeron: la identificación y relación de material activo de zinc, la síntesis y selección de catalizadores bifuncionales en base a Mn_xO_y y la identificación/definición de distintas formulaciones electrolíticas acuosas alcalinas.

En el estado del arte, el ánodo de zinc utilizado lo compone generalmente una lámina metálica de zinc. Sin embargo a nivel industrial, el desarrollo de las pilas de zinc-aire se lleva a cabo mediante el concurso de una “pasta” de zinc que permite aumentar la densidad de energía del sistema y postergar la pasivación del zinc metal por su contacto directo con el oxígeno ambiental.

La composición de la pasta de zinc la componen el material activo ($Zn:ZnO$), un agente gelificante y el sistema electrolítico acuoso alcalino. En la presente tesis doctoral se estudió el material activo de zinc mediante la selección y caracterización de distintas aleaciones de zinc procedentes de dos casas comerciales que las suministran para su uso en el área de la electroquímica. La idea principal de este apartado fue comparar las partículas de zinc con distintos tamaños de partícula: nanométrico y micrométrico. Desafortunadamente, fue imposible adquirir un material activo de zinc con trazas metálicas y con tamaños de

partícula nanométrico y por lo tanto, se asumió desde un principio que la comparativa de los materiales micrométricos multicomponentes con los materiales nanométricos sin trazas metálicas no podría realizarse desde un punto de vista práctico. No obstante, se caracterizaron los distintos materiales ya que se consideró oportuno llevar cabo un estudio preliminar que permitiera entender y cuantificar el efecto del uso de partículas nanométricas y por tanto, evaluar posibles líneas futuras de investigación en este campo.

Las partículas aleadas de zinc micrométricas fueron pretratadas mediante la deposición de un film de Nafion®. Si bien este estudio demostró su eficacia en la mejora de la reversibilidad del ánodo de zinc a nivel de celda de laboratorio, el contenido de trazas de hierro del ionómero empleado es responsable de un incremento significativo de la reacción de evolución de hidrógeno, que a pesar de no ser un problema crítico a nivel de laboratorio por la geometría y cantidad de electrolito de dichos sistemas, supondría de forma inequívoca a una degradación acelerada de la estabilidad dimensional y mecánica de un ánodo de zinc “real” en celda “real”, tal y como sucede en las pilas de zinc-aire comerciales.

El desarrollo realizado en el componente catódico incluyó la síntesis de distintos catalizadores bifuncionales basados en óxidos de manganeso (Mn_xO_y) debido a su gran versatilidad y cuya respuesta electroquímica varía en función de sus morfologías, estequiometrías, métodos de síntesis, fases cristalinas o polimorfismos. Además, su abundancia y bajo coste respecto a los metales preciosos fomentaron su interés en la presente tesis doctoral. En el trabajo realizado se obtuvieron distintos materiales α - MnO_2 con diversas respuestas electroquímicas.

La búsqueda de información relativa a baterías secundarias de zinc-aire permitió identificar que el sistema electrolítico contribuía de manera significativa a la problemática asociada a la tecnología. En este contexto, el protagonista principal de desarrollo de la presente tesis doctoral fue el sistema electrolítico acuoso alcalino y su efecto sobre las prestaciones/respuesta de los electrodos.

Para ello, se propuso estudiar el efecto de los aditivos KF, K_2CO_3 y ZnO que fueron propuestos para mejorar la reversibilidad anódica en otras tecnologías basadas en zinc (ej. níquel-zinc). Mediante un estudio sistemático se analizó el efecto de distintas formulaciones electrolíticas en los electrodos que conforman la batería secundaria de zinc-aire. En este estudio se quiso transmitir el mensaje de la necesidad de establecer una metodología sistemática que permita determinar si los desarrollos que se proponen a nivel de semi-celda son los óptimos a nivel de celda completa.

La incorporación de los aditivos en el sistema electrolítico acuoso alcalino ha mejorado la reversibilidad del ánodo de zinc siendo preferible bajas concentraciones de KOH y elevados contenidos de KF y K_2CO_3 , con lo que se confirmaron las mejoras reportadas anteriormente. En cambio, la formulación electrolítica óptima para el electrodo bifuncional de aire se basó en un sistema electrolítico tradicional compuesto por altos contenidos de KOH y en ausencia de aditivos.

El papel separador macro-poroso utilizado en la presente tesis doctoral es responsable principal de la baja reversibilidad catódica en el sistema electrolítico óptimo identificado para el ánodo de zinc. Este papel separador fue utilizado para postergar, en la medida de lo posible, el efecto de secado del electrolito que predominaba frente al efecto de los

componentes de la batería. Su empleo permite albergar electrolito libre, lo que redundaría en una postergación del efecto de secado y por lo tanto, es posible diferenciar el efecto de las distintas formulaciones electrolíticas acuosas alcalinas analizadas. La imposibilidad de controlar la migración de especies de un electrodo a otro da lugar a que las especies relativas a los aditivos incorporados precipiten y/o formen nuevas especies sobre la superficie del electrodo bifuncional de aire reduciendo en gran medida su reversibilidad. Sólo el diseño optimizado de la celda electroquímica permitiría evitar el empleo del papel separador macro-poroso y por lo tanto, avanzar hacia la definición de una composición de electrolito que asegure la mejor respuesta simultánea de ambos electrodos; catódico y anódico.

El diseño optimizado de la celda electroquímica no fue objetivo de la presente tesis doctoral, por lo que las formulaciones electrolíticas que aquí se definen podrían ser modificadas en función del diseño de celda utilizado. A pesar de la influencia negativa que presentan los aditivos para el electrodo bifuncional de aire, se comprobó que se requiere de un compromiso entre lo beneficioso para el electrodo bifuncional de aire y lo beneficioso para el ánodo secundario de zinc. Es decir, la formulación electrolítica para el sistema completo requiere el empleo de aditivos, en donde se ha comprobado que la reversibilidad del sistema se puede aumentar prácticamente el doble frente a una formulación tradicional compuesta por elevado contenido de KOH y en ausencia de aditivos. En definitiva, el estudio sistemático que aquí se propone permite identificar formulaciones óptimas que de otra manera no serían identificadas, es decir, se ha comprobado que los desarrollos que se realizan a nivel de semi-celda pueden ser apropiados para el sistema completo.

Identificados los materiales avanzados, la formulación electrolítica optimizada para la celda electroquímica aquí desarrollada, y conocida la necesidad de realizar estudios sistemáticos a nivel de celda completa, se ha evaluado el estado de la tecnología respecto al estado del arte. En esta evaluación se observó que la capacidad práctica que extraen en el estado del arte a las baterías secundarias de zinc-aire es reducida. En este trabajo se extrajeron bajas capacidades prácticas para seleccionar una formulación electrolítica optimizada pero, posteriormente, se propuso evaluar el alcance de la tecnología mediante la propuesta de un protocolo de medida realista, teniendo en cuenta la limitación asociada al diseño de celda aquí desarrollado.

En este contexto, se evaluaron baterías secundarias de zinc-aire de elevada capacidad práctica respecto a lo reportado en el estado del arte (26 ciclos con 100 mAh g^{-1} vs. 15 ciclos con 41.12 mAh g^{-1} , reportado como mejor resultado en el estado del arte).

El último ensayo realizado en la presente tesis doctoral incluyó la exclusión del papel separador macro-poroso, responsable directo de los bajos de densidad de energía obtenidos. En este estudio se determinó que la celda electroquímica no superaba las 7 horas de trabajo debido al efecto de secado, pero que para una batería secundaria de zinc-aire a la que se le extrae una capacidad práctica de 100 mAh g^{-1} se obtiene una densidad de energía práctica de **61.5 Wh kg^{-1}** .

En definitiva, el trabajo futuro derivado del trabajo desarrollado puede ser dividido en dos etapas bien diferenciadas. En primer lugar es necesario diseñar una celda electroquímica que permita evaluar la tecnología sin que el efecto de secado sea determinante. Una vez diseñada, se requiere utilizar un papel separador que permita la

migración de los iones OH^- entre los electrodos pero que a su vez impida la migración de los iones procedentes de los aditivos. Esta aproximación daría lugar a un aumento simultáneo de la reversibilidad en ambos electrodos y por lo tanto, en la batería secundaria de zinc-aire.

Otra ruta de investigación relativa al desarrollo de las baterías secundarias de zinc-aire incluye el cambio de la naturaleza del sistema electrolítico acuoso alcalino. Recientemente, han sido publicados resultados prometedores de baterías secundarias de zinc-aire que trabajan en sistemas electrolíticos acuosos neutros que a priori, no presentan la problemática asociada a la naturaleza acuosa alcalina descrita a lo largo de la presente tesis doctoral.

ANEXO I.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

I. 1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica utilizada en la identificación de las fases cristalinas y en la composición química de los materiales. Además, permite medir propiedades estructurales como el tamaño de grano u orientación de plano preferente.

Esta técnica se basa en la irradiación de un haz de rayos X sobre la superficie del material a analizar en un intervalo de ángulos determinado. Una porción de dicho haz es reflejada por la capa de átomos de la superficie de la muestra y se obtiene el espectro de difracción a partir del ángulo de difracción y de la intensidad del haz reflejado. Ambos valores dependen de la estructura cristalográfica del material de tal manera que el espectro de difracción se considera como una huella dactilar de material que se analiza.

El DRX ha sido utilizado en la caracterización de los materiales utilizando un difractómetro (Bruker XS, D8 Advance) con radiación Cu- α . Las condiciones de medida se fijaron en un intervalo de ángulos entre 10 y 80 ° (2θ) con un paso de 0.02 ° y un tiempo de medida en cada punto de 1 s. El tamaño de cristalito fue calculado de acuerdo con las expresiones de Scherrer tomando la anchura a media altura (FWHM) del pico de difracción (211).

I. 2. ÁREA ESPECÍFICA BET

El área específica BET de los catalizadores en base a Mn_xO_y y del material activo de zinc fue calculada por adsorción física de N_2 en un equipo volumétrico automático ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Esta técnica se basa en la dosificación a incrementos controlados de N_2 al interior de un sólido. A medida que aumenta la presión, la acumulación de gas es mayor, se condensa y llena los poros del material. La evaluación de las curvas de adsorción –cantidad de N_2 adsorbido en función de la presión relativa (P/P_0)- revela información acerca del tamaño, volumen y área de los poros.

Cabe destacar que para eliminar cualquier contaminante adsorbido en el interior o en la superficie de las muestras, se realizó un pretratamiento de desgasificación a 150 °C durante 5 min y un enfriamiento a vacío durante 7 horas.

I. 3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)

La microscopia electrónica de barrido de emisión de campo ha sido utilizada en varios apartados de la presente tesis doctoral. Mediante esta técnica es posible analizar la morfología de las muestras con elevada resolución. Al contrario que en la microscopía óptica, en la técnica FE-SEM se utilizan electrones en lugar de fotones para irradiar la muestra. Dichos electrones interactúan con la muestra de diversas formas y son devueltos

a los detectores que recogen la cantidad e intensidad de los electrones devueltos. Para la caracterización de las muestras de la presente tesis doctoral, se utilizó un microscopio Zeiss Gemini Ultraplus.

I. 4. ESPECTROSCOPIA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)

La espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica de análisis inorgánico elemental que determina y cuantifica la mayoría de los elementos que forman la tabla periódica en un rango de 8 órdenes de magnitud (ng L^{-1} – mg L^{-1}). Esta técnica se basa en el estudio de la radiación procedente de los niveles electrónicos de los átomos después de que sean irradiados con una fuente de emisión.

En la presente tesis doctoral fue utilizado el equipo ICP-MS 8800 Triple Quadrupole para determinar y cuantificar las trazas metálicas de los materiales activos de zinc de tamaño de partícula micrométrico que soportaron los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos.

I. 5. CONDUCTIVIDAD IÓNICA

La conductividad iónica de una disolución se define como la aptitud de dicha disolución para transmitir corriente eléctrica que depende del tipo, número, carga y movilidad de los iones presentes y de la viscosidad del medio en el que han de moverse. La unidad de medición utilizada comúnmente es el S cm^{-1} o mS cm^{-1} . La conductividad iónica fue analizada en los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos en un conductímetro Crison, modelo EC-meter GPL 31.

I. 6. VISCOSIDAD

La viscosidad de los sistemas electrolíticos acuosos alcalinos fue analizada mediante un reómetro TA Instruments modelo AR2000EX. Este equipo consta de dos partes que se encuentran separadas por el fluido a estudiar. Para determinar la viscosidad del fluido se midió el esfuerzo necesario de una de las partes para girar a una velocidad angular de 100 s^{-1}

I. 7. DENSIDAD

La densidad de los electrolitos acuosos alcalinos fue medida con un picnómetro. Conocido el volumen del picnómetro, se llenó del sistema electrolítico acuoso alcalino a

analizar y la densidad fue calculada mediante el cociente entre la masa del líquido –medido en una balanza de precisión- y su volumen.

I. 8. VOLTAMPEROMETRÍA

La voltamperometría es una técnica electroquímica utilizada para identificar y estudiar procesos y reacciones electroquímicas. El electrodo de trabajo es sometido a un barrido de potencial (mV s^{-1}) entre dos límites de voltaje predeterminados.

En el presente trabajo se han realizado voltamperometrías de barrido lineal (LSV) y cíclicas (CV) cuya diferencia principal es que en el LSV una vez alcanzado el límite de voltaje el ensayo finaliza, mientras que en el CV se realizan varios ciclos en el rango de voltaje establecido. La voltamperometría ha sido utilizada para analizar la HER, la actividad catalítica de los catalizadores en base a Mn_xO_y , la reversibilidad del ánodo de zinc y su corrosión. Las medidas se realizaron en un equipo Biologic MPG (Multichannel Potentiostat Galvanostat).

I. 9. ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

La técnica potenciostática consiste en la aplicación de un potencial constante a la celda electroquímica durante un tiempo predeterminado en donde se registran los valores de intensidad inducidos en su interior. Este ensayo electroquímico fue utilizado para inducir el crecimiento de dendritas en los distintos materiales activos de zinc cuyas morfologías fueron analizadas mediante FE-SEM. Las medidas realizadas en el presente trabajo fueron llevadas a cabo en un potenciostato multicanal Biologic MPG.

I. 10. ENSAYOS GALVANOSTÁTICOS

Este ensayo permite estudiar el cambio de potencial de un electrodo al que se le aplica una densidad de corriente constante – denominada en el presente trabajo como pulsos de corriente (mA cm^{-2}) - durante un tiempo predeterminado. Esta técnica electroquímica ha sido utilizada en el electrodo bifuncional de aire y en el sistema completo de zinc-aire para evaluar la capacidad real y la ciclabilidad del sistema. Los ensayos galvanostáticos se realizaron en un equipo BaSyTec Battery Test System modelo CTS de 32 canales.

ANEXO II.

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES (PRI)

PRI-1. “Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview”.

Aroa R. Mainar, Olatz Leonet, Miguel Bengoechea, Iker Boyano, Iratxe de Meatzza, Andry Kvasha, Abdelbast Guerfi and J. Alberto Blázquez

International Journal of Energy Research 40 (2016) 1032-1049

Rewritten with permission from John Wiley and Sons. License number: 4042980637831

PRI-2. “Manganese oxide catalysts for secondary zinc-air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance”.

Aroa R. Mainar, Luis C. Colmenares, Olatz Leonet, Francisco Alcaide, Juan J. Iruin, Stephan Weinberger, Viktor Hacker, Elena Iruin, Idoia Udanpilleta, J. Alberto Blázquez

Electrochimica Acta 217 (2016) 80-91

Open Access, permission not required

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Contribución oral (CO); Poster (P)

CO-1. “Electrolytes for secondary zinc-air batteries”

Aroa R. Mainar, J. Alberto Blázquez, Olatz Leonet, Miguel Bengoechea, Oscar Miguel, Juan J. Iruin

Electrochemistry 2014 – Basic Science and Key Technology for Future Applications.
Mainz (Alemania) 22-24 de Septiembre del 2014

CO-2. “Development of novel electrolytes systems and catalysts for Zinc/Air Batteries”

Aroa R. Mainar, J. Alberto Blázquez, Olatz Leonet, Miguel Bengoechea, Oscar Miguel, Juan J. Iruin, Stephan Weinberger, Viktor Hacker

MaBIC-15 – Metal Air Batteries International Congress. La Coruña (España) 13-16 de Abril del 2015

CO-3. “ ZAS Project: Zinc Air Secondary innovative nanotech based batteries for efficient energy storage”

Aroa R. Mainar, L. C. Colmenares, J. Alberto Blázquez, E. Sheridan, Idoia Urdampilleta

MaBIC-16 – Metal Air Batteries International Congress. Santander (España) 7-10 de Marzo del 2016

CO-4. “High reversible secondary zinc-air batteries effect of electrolyte and catalyst nature”

Aroa R. Mainar, J. Alberto Blázquez, Olatz Leonet, Juan J. Iruin, Norbert Wagner, Alexander Niederstrasser, Luis C. Colmenares

First International Zn/Air Battery Workshop (1st IZABW). Ulm (Alemania) 5-7 de Abril del 2016

CO. 5. “Development of bifunctional catalysts/electrodes – Performance assessment at lab-scale under realistic rechargeable Zn-Air battery operating conditions”

Luis C. Colmenares, Kaushik Jayasayee, Sidsel M. Hanetho, Mari Juel, Sophie Labonnote-Weber, Guttorm Syvertsen-Wiig, Norbet Wagner, Dennis Wittmaier, Alexander Niederstrasser, J. Alberto Blázquez, Aroa R. Mainar, Idoia Urdampilleta

First International Zn/Air Battery Workshop (1st IZABW). Ulm (Alemania) 5-7 de Abril del 2016

P-1. “ Baterías secundarias de zinc-aire”

Aroa R. Mainar, Juan José Iruin, J. Alberto Blázquez

Jornada Zabalduz 2015. Facultad de Ciencias y Tecnología, Bilbao (España) 8 de Octubre del 2015

P-2. “High Reversible Secondary Zinc Anodes For Zinc-Air Batteries By Means of Zinc Particles Surface Protection”

Aroa R. Mainar, Luis C. Colmenares, J. Alberto Blázquez, Elena Iruin, Olatz Leonet, Idoia Urdampilleta, Hans-Jürgen Grande

The 2016 E-MRS Fall Meeting Warsaw University of Technology. Warszawa (Polonia) 19-22 de Septiembre del 2016

ARTÍCULOS ENVIADOS A REVISTAS INTERNACIONALES

1. **“Enhancement of the electrochemical performance of reversible zinc anodes by means of surface protection”.**

Aroa R. Mainar, Luis C. Colmenares, J. Alberto Blázquez

Journal of Power Sources

2. **“Brief overview about research on secondary zinc anodes: the key of improving zinc based energy storage systems”.**

Aroa R. Mainar, Luis C. Colmenares, J. Alberto Blázquez, Idoia Urdampilleta

International Journal of Energy Research

3. **“An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc”.**

Aroa R. Mainar, Luis C. Colmenares, Andriy Kvasha, Iratxe de Meaza, Miguel Bengoechea, Olatz Leonet, Iker Boyano, Zhengcheng Zhang, J. Alberto Blázquez

Journal of Energy Storage

FUTURAS PUBLICACIONES

1. **“Comprehensive study of secondary zinc-air batteries: from material development to full cell validation”.**



REVIEW PAPER

Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc–air batteries: an overview

Aroa R. Mainar^{1,2}, Olatz Leonet¹, Miguel Bengoechea¹, Iker Boyano¹, Iratxe de Meatza¹, Andriy Kvasha¹, Abdelbast Guerfi³ and J. Alberto Blázquez^{1,*†}

¹IK4-CIDETEC, Parque Científico y Tecnológico de Gipuzkoa, P^o Miramón, 196, 20009 Donostia-San Sebastián, Guipúzcoa, Spain

²Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Facultad de Química, UPV/EHU, P^o Manuel de Lardizábal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, Guipúzcoa, Spain

³Hydro Québec, IREQ, 1800 Lionel Boulet, Varennes, QC J3X 1S1, Canada

SUMMARY

New applications and emerging markets in electromobility and large-scale stationary energy storage require the development of new electrochemical systems with higher energy density than current batteries. Rechargeable metal–air batteries, mainly lithium–air and zinc–air systems, are considered one of the most promising candidates. In contrast to lithium, zinc is abundant, inexpensive and its electrodeposition in aqueous electrolytes is relatively easy. Unfortunately, achieving a rechargeable zinc–air battery is still hindered by various technical problems related to the reversibility and lifetime of the electrodes.

The most widely used electrolyte in zinc–air batteries has been the classical aqueous alkaline. In this context and with the main objective of providing a complete overview, we studied a wide number of articles starting from the beginning of the development of secondary zinc–air batteries (1970–1980s) to more recent works, with the aim of compiling all available information. It is essential to revise older papers to find relevant information that may get otherwise forgotten and not taken into account to develop new solutions. This information could also be applied in other storage systems based on zinc as nickel–zinc, zinc hybrid or zinc-ion. Copyright © 2016 John Wiley & Sons, Ltd.

KEY WORDS

secondary zinc–air battery; aqueous alkaline electrolyte; zinc dissolution; dendrite growth and passivation; hydrogen evolution reaction (HER); alkaline electrolyte additives

Correspondence

*J. Alberto Blázquez, IK4-CIDETEC, Parque Científico y Tecnológico de Gipuzkoa, P^o Miramón, 196, 20009 Donostia-San Sebastián (Guipúzcoa), Spain.

†E-mail: ablazquez@cidetec.es

Received 13 May 2015; Revised 18 December 2015; Accepted 23 December 2015

1. INTRODUCTION

Current worldwide demand for energy is putting pressure on fossil fuel reserves. Serious environmental issues and the fluctuation of oil prices lead us to the necessity of developing advanced energy storage and conversion systems both for electromobility and the effective utilization of renewable energy sources in future smart grids and power delivery systems.

Energy storage is necessary in order to ensure continuity in the energy supply, in addition to being able to store and release a high amount of energy in a short time when needed. Current electrochemical energy storage technologies have many shortcomings in a variety of use cases, and hence significant scientific and technological progress

is still required in various competing and emerging battery systems to bring them from the laboratory level to the market place. In general, batteries can be divided into two categories: primary or non-rechargeable and secondary or rechargeable batteries. At the same time, secondary batteries can be subclassified into electrically rechargeable and mechanically rechargeable batteries. In order to obtain low total cost systems, electrically rechargeable batteries are preferred.

Metal–air batteries have high specific energy which is a key requirement for various applications. This is thanks to the cathode that in metal–air batteries utilizes oxygen from ambient air as electrochemical reactant rather than storing heavy active materials as in other battery systems [1–10]. Table I summarizes the main disadvantages and advantages of metal–air batteries [11].



Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance



Aroa R. Mainar^{a,b,*}, Luis C. Colmenares^a, Olatz Leonet^a, Francisco Alcaide^a, Juan J. Iruin^b, Stephan Weinberger^c, Viktor Hacker^c, Elena Iruin^a, Idoia Urdanpilleta^a, J. Alberto Blazquez^{a,*}

^aIK4-CIDETEC, P^o Miramón, 196, 20014 Donostia-San Sebastián, Guipúzcoa, Spain

^bDepartamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Facultad de Química, (UPV/EHU), P^o Manuel de Lardizábal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, Guipúzcoa, Spain

^cInstitute of Chemical Engineering and Environmental Technology, Graz University of Technology, Inffeldgasse 25C, 8010 Graz, Austria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 June 2016

Received in revised form 7 August 2016

Accepted 9 September 2016

Available online 13 September 2016

Keywords:

Bifunctional air electrode

Secondary zinc-air battery

Manganese oxide based catalysts (Mn_xO_y)

Oxygen evolution reaction (OER)

Oxygen reduction reaction (ORR)

ABSTRACT

An efficient, durable and low cost air cathode with low polarization between the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) is essential for a high performance and durable secondary zinc-air battery. Different valence states and morphologies of Mn_xO_y catalysts were synthesized via thermal treatment of EMD (generating Mn₂O₃ and Mn₃O₄) and acid digestion of synthesized Mn₂O₃ (producing α-MnO₂) in order to develop an efficient Bifunctional Air Electrode (BAE). Change in the ratio H⁺ to Mn₂O₃ during the acid digestion affects the sample microporosity, the crystallographic plane distribution, as well as the physical and chemical adsorbed water which was related to defects, *i.e.* cation vacancies (Mn⁴⁺) and Mn³⁺. These characteristics were discussed and linked to the electrocatalytic activity. The best ORR performing catalyst was that with the higher surface water content (associated to material BET surface area) and a (310) surface as the 2nd more contributing plane (after 211). On the other hand, the catalyst with the higher structural water and with (110) and (200) crystallographic planes being the most intensity contributors (after 211) was the most OER active material. In this work, it was able to find a relationship between catalyst structure and air-efficiency through a volcano-like relationship between air-efficiency and surface water content. Air-efficiency (also take as round-efficiency discharge/charge in battery context) can be taken as a good descriptor of potentially good materials for Zn-Air secondary batteries technology. In this term, we were able to prepare a Bifunctional Air Electrode based on the selected α-MnO₂ sample which demonstrated a round-efficiency of 53%, a ΔV around 1 V and a neglected loss of the charge potential (about 2.1 V) over the entire lifecycle test (more 200 cycles over 30 hours) with a capacity retention superior to 95%.

© 2016 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

The worldwide consumption of fossil fuels results globally in a dramatic increase of greenhouse gases in the atmosphere and locally in pollution of the air. When in future intermittent renewable sources like wind or solar radiation substitute fossil fuels, an efficient, safe and inexpensive energy storage systems will be required to store energy during production peaks and to supply energy according to the demands of the consumer [1].

In comparison to common rechargeable batteries such as lead-acid and Li-ion batteries, the metal-air batteries, especially secondary zinc-air batteries present low cost, low pollution, light weight, relatively high specific capacity/energy density, and they are generally considered as safe technology. However, the secondary zinc-air batteries, which normally are based on an aqueous alkaline electrolyte [2], are still under development due to the short cycle life of their electrodes [3].

Regarding the bifunctional air electrode, the large overpotential (ΔV) between the oxygen evolution reaction (OER) and the oxygen reduction reaction (ORR) reduces the cycle life limiting the performance of the secondary zinc-air batteries. Hence, the development of efficient and stable bifunctional catalysts towards the OER and ORR is critical to develop the technology [4].

* Corresponding author. Tel.: +34943309022; fax: +34943309136.
E-mail address: ablazquez@cidetec.es (J. A. Blazquez).

ENHANCEMENT OF THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF REVERSIBLE ZINC ANODES BY MEANS OF SURFACE PROTECTION

Aroa R. Mainar^{1,2}, Luis C. Colmenares¹, J. Alberto Blázquez^{1*}

¹IK4-CIDETEC, Unit of Materials for Energy. Pº Miramón, 196, 20014 Donostia-San Sebastián, Spain.

²Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Facultad de Química, (UPV/EHU), Pº Manuel de Lardizábal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain.

* Corresponding autor. Tel: +34943309022; fax: +34943309136

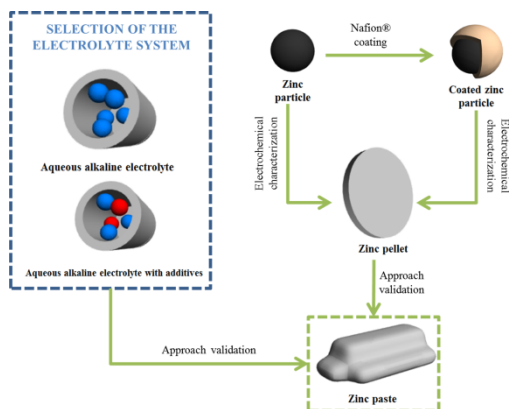
Email address: ablazquez@cidetec.es (J. Alberto Blázquez)

ABSTRACT

The commercialization of rechargeable zinc based energy storage systems has been hindered by the short cycle life of the zinc electrode usually limited by the corrosion and zinc dissolution in the aqueous alkaline electrolytes. Modified (with additives) alkaline electrolyte has been one of the most investigated options to reduce the high solubility of zinc. However, this strategy alone has not been fully successful to significantly enhance the lifecycle of the battery. In this work high-performance Nafion[®] coated zinc powder as active anode material for secondary zinc based electrochemical energy storage systems demonstrated superior electrochemical characteristics than the uncoated zinc particles in terms of improved cycle stability, better reversibility and better inhibiting effect on shape change and dendrite formation. Combining mitigation strategies in one joint approach by using additives in the base electrolyte and simultaneously preparing zinc electrodes based on ionomer coated zinc particles was implemented and evaluated. This strategy helped to reduce the corrosion rate from $17.4 \text{ mg cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ to $2.7 \text{ mg cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ for coated zinc particles in electrolyte with additives. This approach allows the development of zinc electrodes with high capacity retention over 1,000 cycles.

KEY WORDS

Secondary zinc-based battery
Advanced alkaline electrolyte
Zinc electrode reversibility
Nafion protective layer



BRIEF OVERVIEW ABOUT RESEARCH ON SECONDARY ZINC ANODES: THE KEY OF IMPROVING ZINC BASED ENERGY STORAGE SYSTEMS

Aroa R. Mainar^{a,b}, Luis C. Colmenares^a, J. Alberto Blázquez^{a,*}, Idoia Urdampilleta^a

^aIK4-CIDETEC, Parque Tecnológico de San Sebastián, Pº Miramón, 196, 20014 Donostia-San Sebastián (Guipúzcoa), Spain.

^bDepartamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Facultad de Química, UPV/EHU, Pº Manuel de Lardizábal 3, 20018 Donostia-San Sebastián (Guipúzcoa), Spain.

*Corresponding author. Tel: +34943309022; fax: +34943309136

Email address: ablazquez@cidetec.es (J. Alberto Blázquez)

ABSTRACT

Electricity will increasingly be produced from sources which are geographically decentralized and/or intermittent in their nature. In consequents, an urgent need to increase the storage of energy in order to ensure the continuity of energy supply. Rechargeable zinc-air battery is a promising technology due to the use of abundant and environmentally benign materials, but also due to their high theoretical energy density potential. In the state of the art the information about secondary zinc anode for secondary zinc-air batteries is scarce. Main efforts have been focused on the development of bifunctional air electrodes (BAE) and the used zinc anode is mainly based on a planar zinc electrode with low discharge capacity in order to access BAE performance. This overview compiles the available information in the literature regarding the development and manufacturing of zinc anodes for electrical rechargeable batteries applications, where secondary porous zinc electrodes are generally desired. In this context, the zinc based anode electrode composition (namely, active material, binder, conductive material, current collector and additives), pretreatments and processing techniques are described and their impact on the zinc anode performance analyzed.

KEYWORDS

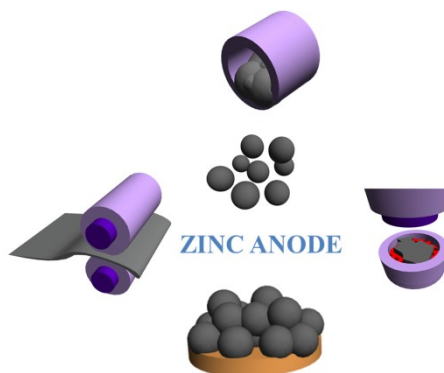
Secondary zinc-air battery

Secondary zinc anode

Zinc anode processing

Zinc anode composition

Pretreatment of zinc active material



1. INTRODUCTION

Zinc has been favorable anode material for electrochemical power sources since the invention of the battery more than 200 years ago as it is illustrated in **Fig. 1**. It has been coupled with numerous electrolyte systems and cathodes

in the search for a high-performance, long-life secondary zinc based battery. Today, zinc based battery systems still retain their importance as power sources for a wide range of applications and it dominates about one-third of the world battery market [1-3].

AN OVERVIEW OF PROGRESS IN ELECTROLYTES FOR SECONDARY ZINC-AIR BATTERIES AND OTHER STORAGE SYSTEMS BASED ON ZINC

Aroa R. Mainar^{a,b}, Luis C. Colmenares^a, Andriy Kvasha^a, Iratxe de Meaza^a, Miguel Bengoechea^a, Olatz Leonet^a, Iker Boyano^a, Zhengcheng Zhang^c, J. Alberto Blázquez^{a,*}

^aIK4-CIDETEC, Unit of Materials for Energy, Parque Científico y Tecnológico de Guipuzkoa, P^o Miramón, 196, 20014 Donostia-San Sebastián (Guipúzcoa), Spain.

^bDepartamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Facultad de Química, UPV/EHU, P^o Manuel de Lardizábal 3, 20018 Donostia-San Sebastián (Guipúzcoa), Spain.

^cArgonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439, U.S.A.

*Corresponding author. Tel: +34943309022; fax: +34943309136

Email address: ablazquez@cidetec.es (J. Alberto Blázquez)

ABSTRACT

The revived interest and research on the development of novel energy storage systems with exceptional inherent safety, environmentally benign and low cost for integration in large scale electricity grid and electric vehicles is now driven by the global energy policies. Within various technical challenges yet to be resolved and despite extensive studies, the low cycle life of the zinc anode is still hindering the implementation of rechargeable zinc batteries at industrial scale. This review presents an extensive overview of electrolytes for rechargeable zinc batteries in relation to the anode issues which are closely affected by the electrolyte nature. Widely studied aqueous electrolytes, from alkaline to acidic pH, as well as non-aqueous systems including polymeric and room temperature ionic liquids are reported. References from early rechargeable Zn-air research to recent results on novel Zn hybrid systems have been analyzed. The ambition is to identify the challenges of the electrolyte system and to compile the proposed improvements and solutions. Ultimately, all the technologies based on zinc, including the more recently proposed novel zinc hybrid batteries combining the strong points of lithium-ion, redox-flow and metal-air systems, can benefit from this compilation in order to improve secondary zinc based batteries performance.

KEYWORDS

Secondary Zinc-Air Battery

Hybrid Zinc Batteries

Aqueous / non-aqueous electrolytes

1. INTRODUCTION

Nowadays, lithium-ion batteries are the most widely used secondary batteries for portable consumer electronics. However, its low theoretical energy density (100–200 Wh kg⁻¹) is insufficient to meet the demands of large-scale applications [1]. The potentialities for high performance power sources demand a system which efficiently stores and/or generates more energy. In this context, the energy storage requires the development of sustainable, inexpensive, and high energy density electrochemical storage devices.

Batteries traditionally have not widely been used for large scale energy storage, they are mainly used for energy and power applications. Energy applications involve the storage system discharge over periods of hours with correspondingly long charging periods. Power applications involve comparatively short periods of discharge, short recharging periods and often require many cycles per day [2]. Classical secondary batteries, such as lead-acid, nickel-cadmium or lithium-ion can be deployed for stationary energy storage applications. However, such current technologies cannot fully satisfy the requirements for this application in

COMPREHENSIVE STUDY OF ALKALINE ELECTROLYTE COMPOSITION EFFECT ON THE REVERSIBILITY OF SECONDARY ZINC-AIR BATTERIES

Aroa R. Mainar^{1,2*}, Elena Iruin¹, Luis C. Colmenares¹, J. Alberto Blázquez^{1*}

¹IK4-CIDETEC, Pº Miramón, 196, 20014 Donostia-San Sebastián (Guipúzcoa), Spain;

²Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Facultad de Química, (UPV/EHU), Pº Manuel de Lardizábal 3, 20018 Donostia-San Sebastián (Guipúzcoa), Spain.

*Corresponding author. Tel: +34943309022; fax: + 34943309136

Email address: ablazquez@cidetec.es (J. Alberto Blázquez)

ABSTRACT

Secondary zinc-air batteries based on aqueous alkaline electrolyte systems have been extensively studied during the past decades. Their low cost and high energy density cover the requirements for many applications. Although zinc-based batteries based on alkaline aqueous electrolytes are a mature technology for primary application with well-established materials and/or formulations, its implementation in secondary systems is still a challenge.

Since the electrochemistry of the zinc is close associated to the nature of the electrolyte to which it is exposed, a key feature to achieve the long cycle life of zinc-anode is the selection of the proper electrolyte system. In the improvement of secondary zinc-air battery, however, it has kept the traditional materials and/or formulations used for the primary formant without taking into account advanced materials or formulations developed for other reversible zinc-based technologies such as secondary nickel-zinc, where the incorporation of additives like KF, K_2CO_3 and ZnO to the KOH based electrolyte system has shown significant improvement of zinc anode reversibility. The aqueous alkaline electrolyte composed by carbonate and fluoride ions in KOH environment saturated with ZnO is a promising starting point to minimize the zinc dissolution. These additives maintain the shape of the anode during the cycling, polarize the HER and therefore, they enhance the zinc anode performance in aqueous alkaline electrolyte.

However, a systematic investigation should be done to define the optimal/suitable electrolyte formulation for the secondary zinc-air battery. The current contribution includes a comprehensive study about the effect of different electrolyte formulations at half-cell level (zinc anode and bifunctional air electrode) and also, at full-cell level (secondary zinc-air battery). It demonstrated that the optimized electrolyte formulation for each component at half-cell level reduced the reversibility of the full-cell system. Thus, when the secondary zinc-air battery was cycled with an optimal electrolyte formulation for the full-cell system it has achieved 593 cycles. This number of cycles were approximately the double of cycles achieved by the system using the proposed formulation for the zinc anode and approximately four times higher when the traditional electrolyte (6-8M KOH) formulation was implemented.

KEY WORDS

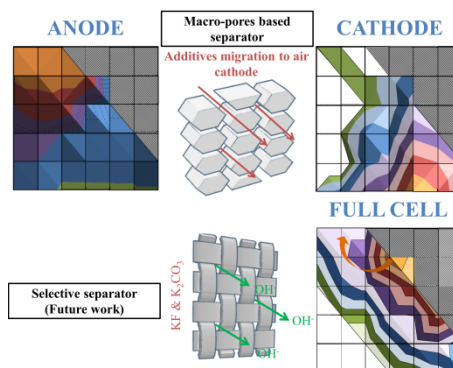
Secondary zinc-air battery

Bifunctional catalysts

Zinc paste

Aqueous alkaline electrolyte system

Additives

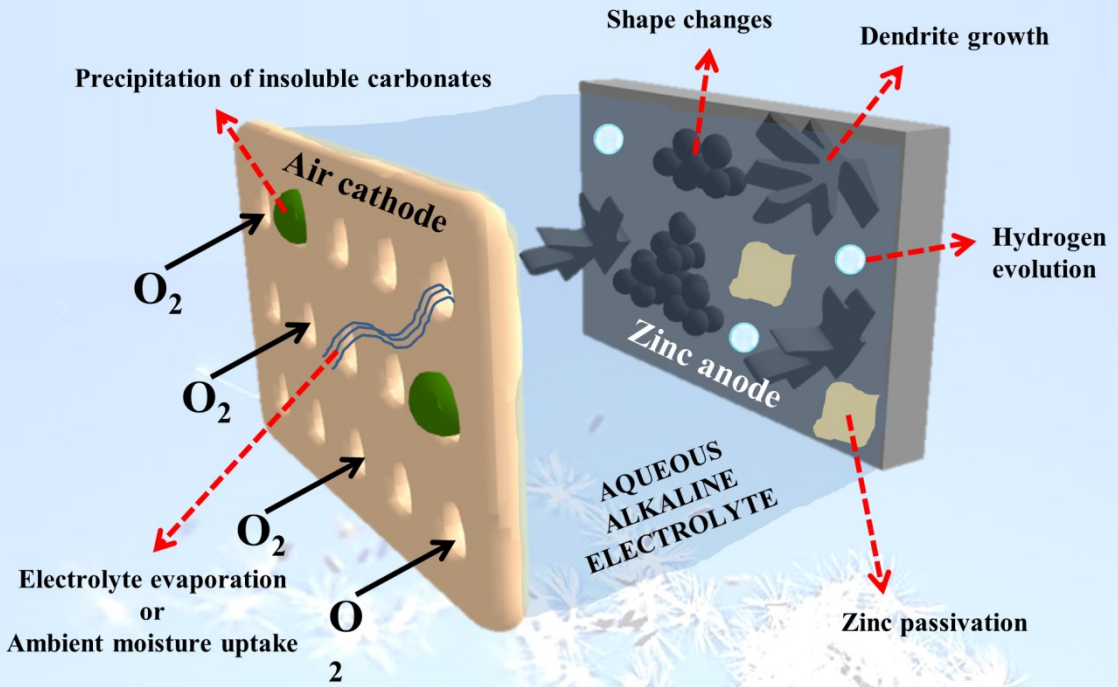
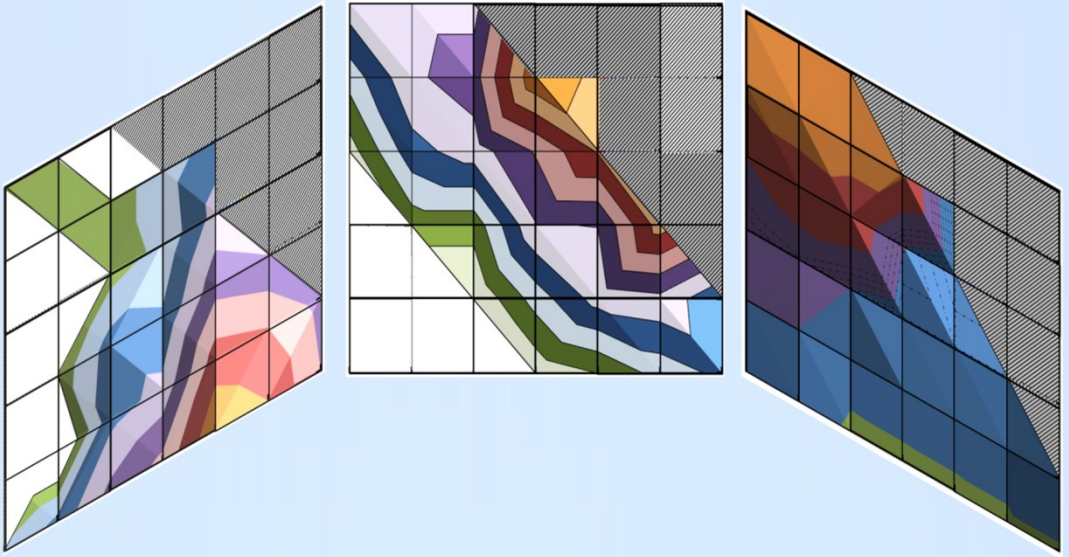


ANEXO III.

NOMENCLATURA

AL	Active layer
BAE	Bifunctional air electrode
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CNT	Carbon nanotubes
CV	Cyclic voltammetry
DOD	Depth of discharge
DRX	X-ray diffraction
EC	European commission
EMD	Electrolytic manganese dioxide
EU	European union
FE-SEM	Field-emission scanning electron microscopy
FGR	Fast growth rate
FWHM	Full width at half maximum
GDL	Gas diffusion layer
GF	Good Fellow
HER	Hydrogen evolution reaction
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
IEA	International energy agency
JCPDS	Join committee on powder diffraction standards
LDH	Layered double hydroxide
LDO	Layered double oxide
LSV	Linear sweep voltammetry
MGR	Moderate growth rate
MPG	Multichannel potentiostat galvanostat
NF	Nanoflakes
NP	Nanoparticles

NP-L	Large nanoparticles
NP-S	Short nanoparticles
NT	Nanotubes
NW	Nanowires
OER	Oxygen evolution reaction
ORR	Oxygen reduction reaction
RDE	Rotating disk electrode
SAch	Sigma-Aldrich
SGR	Slow growth rate
SHE	Standard hydrogen electrode



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea