



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial

## Síntesis y Caracterización de Electrodos de Óxidos Metálicos para su uso en baterías de Zinc

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES

Autor: Sebastián Lorca Robles

Director: Antonio J. Fernández Romero

:

Cartagena, septiembre de 2019



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



# AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mis padres por el apoyo constante durante todos estos años.

A Antonio J. Fernández Romero y a Florencio Santos Cutillas por toda la ayuda, el apoyo y los consejos que me han brindado a lo largo de estos meses.

A los demás miembros del grupo de Materiales Avanzados para la Producción y Almacenamiento de Energía (MAPA). Así como al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cartagena y al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica del SAIT por la disponibilidad encontrada en todo momento para realizar los diferentes análisis.

Por último, quisiera agradecer el apoyo financiero por parte del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y AEI/FEDER/UE (Ref. ENE2016-79282-C5-5-R). Así como a la Fundación Séneca (Región de Murcia, España; Ref: 20985/PI/18).

# Índice

Índice.....	1
Resumen.....	5
Abstract.....	6
1. Introducción.....	7
1.1. Crisis energética actual.....	7
1.2. Transición hacia un modelo energético renovable.....	9
1.3. Baterías de Zn/Aire.....	12
1.3.1. Componentes de la batería Zn/aire.....	16
1.3.1.1. El ánodo de zinc.....	16
1.3.1.2. El electrolito.....	18
1.3.1.3. Electrodo de Aire.....	19
1.4. Reacciones químicas.....	20
1.5. Óxido de bismuto como cátodo en baterías de zinc.....	22
2. Objetivo.....	25
3. Metodología.....	26
3.1. Equipos y materiales empleados.....	26
3.2. Preparación de los electrodos de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
3.3. Síntesis de los electrolitos.....	30
3.4. Composición de las baterías y ensayo de las mismas.....	31
3.4.1. Baterías de membrana.....	31
3.4.2. Baterías líquidas.....	34
4. Resultados y discusión.....	37
4.1. Baterías de membrana.....	38
4.1.1. Pruebas de descarga.....	38
4.1.2. Pruebas de descarga-carga.....	40
4.2. Baterías líquidas.....	48
4.2.1. Pruebas de descarga-carga.....	48
4.2.2. Baterías Líquidas con celdas en serie.....	54
4.3. Caracterización del electrodo de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
4.3.1. Análisis XRD.....	56
4.3.2. Análisis SEM.....	58

5. Conclusiones .....	61
6. Referencias bibliográficas.....	63

## Tabla de Ilustraciones

Ilustración 1: Curva de producción del petróleo, como sugirió M. King Hubbert en 1956 (Fuente: <a href="https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Hubbert_peak_oil_plot-es.svg">https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Hubbert_peak_oil_plot-es.svg</a> ).....	8
Ilustración 2: Producción solar y eólica en España en 2018 (Fuente: ENTSO-E Transparency Platform) .....	10
Ilustración 3: Diferentes morfologías de zinc obtenidas por diversos métodos <sup>21</sup> . .....	18
Ilustración 4: Vista esquemática de un electrodo de difusión de gas, en la que se observan los distintos componentes.....	20
Ilustración 5: Pastilla de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con espuma de níquel.....	29
Ilustración 6: Pastilla de con malla de níquel .....	30
Ilustración 7: Batería de membrana montada. Empezando por arriba encontramos la malla de níquel, el electrodo de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , la membrana de KOH, la cápsula con el polvo de zinc y la otra malla de níquel.....	33
Ilustración 8: Batería líquida cerrada lista para un ensayo .....	36
Ilustración 9: Batería líquida abierta durante un ensayo .....	37
Ilustración 10: Curva de descarga del ensayo 23. Batería de membrana Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PVA-KOH/Zn. ....	39
Ilustración 11: Curva de descarga del ensayo 30. Batería de membrana Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Espuma Ni/KOH/Zn.....	40
Ilustración 12: Curva de carga-descarga de una batería de membrana Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Espuma Ni/PVA-KOH/Zn.....	42
Ilustración 13: Curva de descarga del ensayo 26. Batería de membrana Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Espuma Ni/PVA-KOH/Zn.....	43
Ilustración 14: Curvas de carga y descarga del ensayo 29. Se realizaron 142 ciclos. Batería de membrana Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Espuma Ni/PVA-KOH/Zn .....	45
Ilustración 15: Curva de descarga del ensayo 81. Batería de membrana Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Malla Ni/PVA-KOH/Zn .....	46
Ilustración 16: Curva de descarga del ensayo 89. Batería de membrana Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Malla Ni-Celofan/PVA-KOH/Zn.....	48

Ilustración 17: Curva de descarga del ensayo 19. Batería líquida Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Espuma Ni- CBlack +Espuma Ni / KOH 6M/Zn.....	50
Ilustración 18: Curva de descarga del ensayo 54B. Batería líquida Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Espuma Ni / KOH 6M/Zn. ....	50
Ilustración 19:Curva de descarga del ensayo 62. Batería líquida Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Espuma Ni / KOH 6M/Zn. ....	52
Ilustración 20:Curva de descarga del ensayo 97B. Batería líquida abierta Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Malla Ni / KOH 6M/Zn.....	53
Ilustración 21: Ciclos de carga y descarga del ensayo 105. Batería líquida abierta Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Malla Ni / KOH 6M/Zn.....	54
Ilustración 22: Ciclos de carga y descarga del ensayo de dos baterías líquida abierta en serie Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Malla Ni / KOH 6M/Zn. ....	55
Ilustración 23: Patrones XRD del electrodo Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en diferentes estados de carga .....	57
Ilustración 24: Diferentes estados del Bismuto durante los ensayos. De izquierda a derecha: Descarga completa, carga parcial y carga completa. ....	58
Ilustración 25: Imagen SEM de un electrodo de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> descargado. ....	59
Ilustración 26: Imagen SEM de un electrodo de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recargado. ....	59

## **Resumen**

El óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) es un óxido metálico de bajo coste y toxicidad, que ha sido usado como catalizador, material con propiedades ópticas y en sensores gaseosos<sup>1</sup>. Actualmente está teniendo multitud de aplicaciones; desde su utilización como electrodo negativo en diferentes dispositivos de almacenamiento de energía, como supercondensadores o baterías de níquel, hasta células solares, sensores, revestimientos ópticos, desinfección y esterilización médica, circuitos de microondas integrados, etc.

En este estudio hemos fabricado electrodos con este metal, que después hemos probado como electrodos positivos en baterías de zinc, siendo éste el electrodo negativo y utilizando como electrolito una membrana polimérica PVA-KOH, por un lado, y una disolución de KOH 6M, por otro. Se han realizado ensayos de carga y descarga usando un Potenciostato para estudiar la capacidad y la ciclabilidad de estas baterías, obteniendo resultados satisfactorios.

Además, en el Servicio de Instrumentación de la Universidad Politécnica de Cartagena se ha llevado a cabo una caracterización de los materiales usados en las baterías mediante diferentes técnicas espectroscópicas y de imagen: Difracción de Rayos X (RDX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).



## **Abstract**

Bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) is a metallic oxide of low cost and toxicity, which has been used as a catalyst, material with optical properties and in gaseous sensors. It is currently having a multitude of applications; from its use as a negative electrode in different energy storage devices, such as supercapacitors or nickel batteries, to solar cells, sensors, optical coatings, disinfection and medical sterilization, integrated microwave circuits, etc.

In this study we have manufactured electrodes with this metal oxide, which we have then tested as positive electrodes in zinc batteries, being this the negative electrode and using both a PVA-KOH polymer membrane on the one hand, and a 6M KOH aqueous solution on the other depending on the test. Charge and discharge tests have been realized by means of a Potentiostat to test the capacity and cyclability of these batteries, obtaining satisfactory results.

In addition, in the Instrumentation Service of the Polytechnic University of Cartagena a characterization of the materials used in the batteries has been carried out by means of different spectroscopic and imaging techniques: X-ray diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM).

# **1.Introducción**

## **1.1.Crisis energética actual**

Actualmente vivimos en una sociedad de consumo, que demanda grandes cantidades de energía para mantener tanto su nivel de vida como de comodidad. Esto supone un gran problema, ya que debido al ritmo de vida actual estamos comprometiendo el futuro del planeta y de las generaciones venideras. Por ello, estamos viviendo una transición energética hacia un modo de producción y consumo energético más sostenible y respetuoso con el medio ambiente.

Pero, ¿qué es un modelo de desarrollo sostenible? En 1983, la Comisión Mundial para el Medio Ambiente y el Desarrollo establecida por las Naciones Unidas definió el desarrollo sostenible como: “el desarrollo que es capaz de satisfacer las necesidades actuales sin comprometer los recursos y posibilidades de las futuras generaciones, tomando en cuenta los aspectos sociales, económicos y ecológicos”<sup>2</sup>. Por tanto, el desarrollo sostenible implica una vinculación entre los aspectos sociales, ecológicos y económicos de una sociedad, sin dar pie a la posibilidad de perjudicar alguno de ellos<sup>3</sup>.

En consecuencia, la sostenibilidad energética no es otra cosa que producir y consumir energía de forma que no se vea comprometido ninguno de los aspectos expuestos anteriormente; ni social, ni ecológico, ni económico.

Entonces, ¿nuestro sistema de producción actual cumple con los requisitos del modelo de desarrollo sostenible? Según el estudio World Energy Outlook realizado por la Agencia Internacional de la Energía, los informes de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio

Climático y la Global Energy Assessment del instituto Internacional de Análisis Aplicado a Sistemas, se concluye que la evolución actual de los sistemas energéticos podrían no alcanzar las metas propuestas por el ODS 7 de la ONU (Objetivo del Desarrollo Sostenible nº 7 : Energía asequible y no contaminante), a no ser que se introduzcan medidas transformadoras en la forma de producir y consumir la energía<sup>4</sup>.

La producción energética mundial consta en un 86 % de combustibles fósiles, y se estima que estos se agotarán en unos 200 años (Ilustración 1), si atendemos a la teoría del pico de Hubbert, que hoy día es de las más aceptadas.

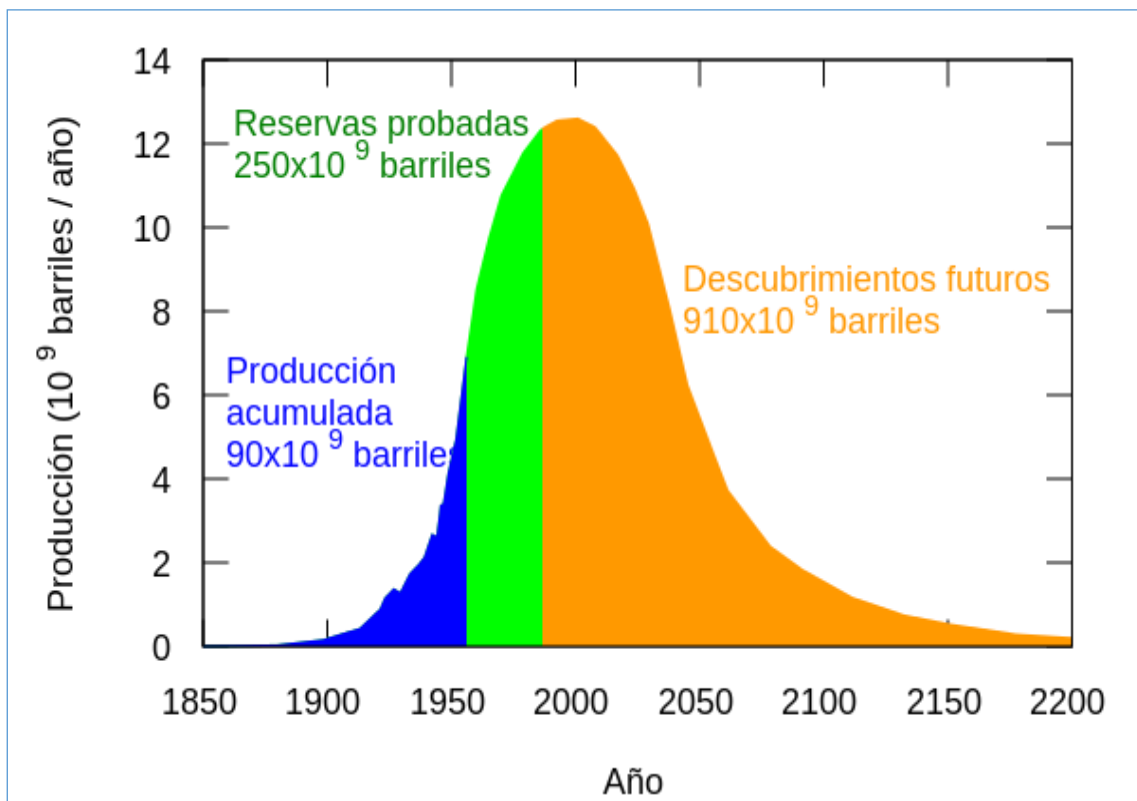


Ilustración 1: Curva de producción del petróleo, como sugirió M. King Hubbert en 1956 (Fuente: [https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Hubbert\\_peak\\_oil\\_plot-es.svg](https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Hubbert_peak_oil_plot-es.svg))

La teoría del pico de Hubbert indica que la producción mundial de petróleo llegará a su cenit y después caerá tan rápido como creció. Así mismo, señala que el factor que limita la extracción de petróleo es la energía requerida para extraerlo y no su coste económico. Cuando se necesita consumir una energía equivalente a un barril de petróleo o más para obtener ese mismo barril, la producción ya no es rentable y el yacimiento en cuestión se abandona<sup>5</sup>. Por todo ello, en la actualidad estamos viviendo ese cambio hacia un modelo energético sostenible que comentábamos al principio, donde las energías renovables toman el papel principal ya que son la gran alternativa a los combustibles fósiles, responsables de la emisión de Gases de Efecto Invernadero y, por tanto, causantes del calentamiento global y de numerosos daños al medio ambiente en todo el mundo, lo que está comprometiendo el futuro de las próximas generaciones.

### **1.2.Transición hacia un modelo energético renovable**

La transición hacia un modelo sostenible se está viendo acelerada actualmente debido a los grandes avances en el campo de las renovables. Sin embargo, éstas fuentes de energía tienen una gran desventaja frente a las energías tradicionales como el gas o el carbón, debido a que las energías renovables no ofrecen seguridad de suministro constante, es decir, son intermitentes a la hora de producir energía, como es el caso de la solar fotovoltaica o la energía eólica.

Por ejemplo, para el caso de España se da una estacionalidad para estos dos tipos de energías; en verano es cuando más solar se produce y el resto del año predomina la eólica. En 2018, la solar fotovoltaica produjo su pico

máximo, 65,3 GWh, el 16 de mayo, mientras que la eólica alcanzó un pico de 343,27 GWh el 24 de marzo (Ilustración 2).

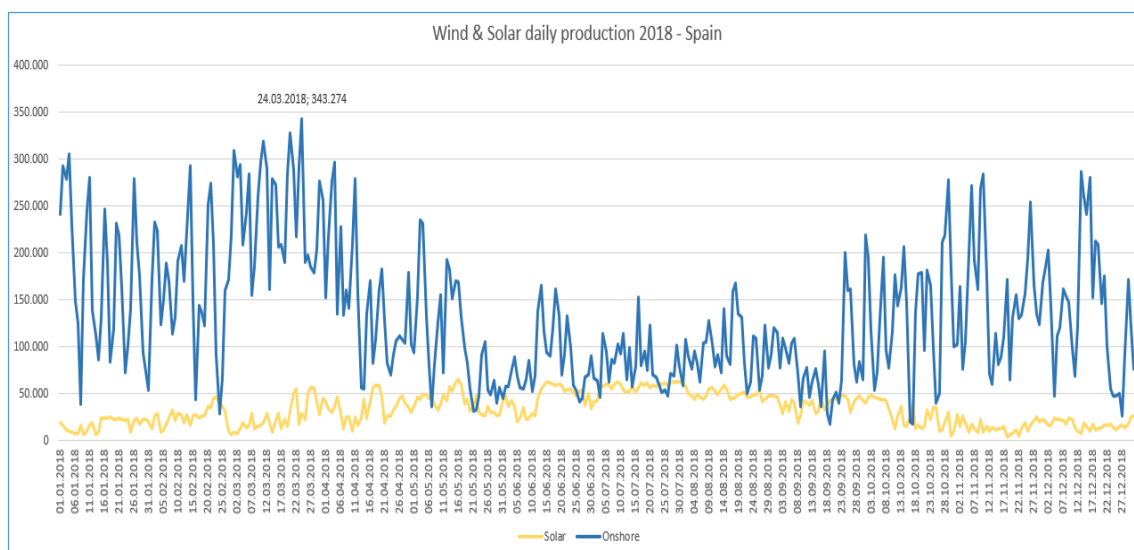


Ilustración 2: Producción solar y eólica en España en 2018 (Fuente: ENTSO-E Transparency Platform)

Este hecho evidencia que, para lograr un cambio real hacia las fuentes de energía renovable, es requisito indispensable lograr una seguridad en el abastecimiento energético. Y ¿qué puede ayudarnos a abordar el problema de la intermitencia en el suministro eléctrico cuando se trata de energías renovables? Este problema se solucionaría combinando las fuentes de generación de energía eléctrica con sistemas de almacenamiento que sean capaces de acumular los excedentes de energía producidos en condiciones óptimas y que, de esta manera, nos aseguren un abastecimiento energético cuando las condiciones ambientales no permitan general energía<sup>6</sup>.

La acumulación de energía se puede realizar de muy diversas maneras y con tecnologías de distinto tamaño, como son las centrales hidroeléctricas reversibles, la acumulación de aire comprimido, los volantes de inercia, los

supercondensadores, etc. Sin embargo, todos estos sistemas no son aplicables para abastecer la energía eléctrica que necesitan los dispositivos electrónicos de pequeño tamaño, o en el campo del transporte. En estos ámbitos son en los que se hacen necesarios otros sistemas de almacenamiento más versátiles, como es el caso de las baterías.

Actualmente los sistemas de almacenamiento de energía, las baterías, juegan un papel fundamental tanto en el avance de las renovables como en nuestra vida diaria, ya que estas tienen una gran cantidad de aplicaciones; desde dispositivos electrónicos portátiles, almacenamiento de energía en red, hasta vehículos eléctricos, una de las grandes esperanzas para el paso hacia un modelo energético sostenible<sup>7</sup>.

Son diversos los sistemas electroquímicos que se emplean en el diseño de baterías. Actualmente, las más utilizadas son las de Zn/MnO<sub>2</sub> y Zn/aire, las de Ni/Cd y Ni/MH, las de Li-ion y las de Plomo ácido. Cada uno de estos sistemas tiene una aplicación diferente según la finalidad de uso y las necesidades del dispositivo en el que se instalarán. Sin embargo, es necesario un desarrollo de nuevos sistemas que mejoren el rendimiento del material activo, aumenten la energía suministrada y el número de ciclos de carga y descarga, sin reducir la eficiencia en cada ciclo. Todo esto, disminuyendo al máximo el volumen y el peso de la batería, a la vez que se incrementa la seguridad para el usuario y se reduce la toxicidad de los componentes de la batería.

La consecución de este objetivo necesita, evidentemente, un incremento de la investigación que se desarrolla en esta rama tecnológica. De esta

manera, en la actualidad existe a nivel mundial un número elevado de grupos de investigación que han focalizado su trabajo hacia el desarrollo de nuevos sistemas electroquímicos aplicable a nuevas baterías o hacia la mejora de cada uno de los componentes de las baterías ya conocidas, con el fin de aumentar sus prestaciones.

En el laboratorio de Materiales para la Producción y Almacenamiento de la Energía de la Universidad Politécnica de Cartagena se desarrolla actualmente una línea de investigación enfocada en mejorar los componentes de las baterías de Zinc<sup>8-11</sup>. En este sentido, este trabajo se ha centrado en desarrollar un nuevo tipo de electrodo positivo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para este tipo de baterías, el ánodo de zinc.

### **1.3. Baterías de Zn/Aire**

Las baterías Zn/Aire son un tipo de las globalmente llamadas baterías Metal/aire. Este tipo de baterías ha despertado un gran interés por sus valores altos de capacidad y energía específica que son capaces de suministrar<sup>12</sup>. En estas baterías, el electrodo positivo suele ser un material poroso de base carbonosa, que incluye una pequeña cantidad de un catalizador de la reacción de reducción de oxígeno proveniente del aire del medio. Por tanto, el material activo del electrodo positivo no se incluye en el peso total de la batería, ya que se incorpora a ella directamente a medida que se necesita a través de los poros del material carbonoso, el cual, además, es poco pesado. Es por esto que los valores que se obtienen de capacidad y energía específicas, expresadas en Ah/kg y Wh/kg, respectivamente, son muy elevados, comparados con otras baterías<sup>13</sup>.

En la actualidad se está investigando una variedad amplia de baterías que utilizan un metal, como electrodo negativo, y un electrodo positivo que cataliza la reducción de oxígeno. A parte de la de Zn/Aire, las principales baterías que están en fase de desarrollo son las de Li/aire, Na/aire, Fe/aire, y Al/aire.

Hoy en día, la única batería de este tipo que tiene una aplicación comercial real es la de Zn/Aire, que se suele usar en audífonos, boyas, señales de tráfico, etc. El uso de zinc tiene unas ventajas claras sobre los otros metales usados como electrodos positivos, como son su bajo coste, su abundancia en el medio natural, su fácil obtención y su compatibilidad con electrolitos acuosos. Es importante hacer hincapié sobre esta última ventaja debido a que, mientras el zinc metálico puede ser procesado en contacto con el ambiente y con agua, las baterías que usan electrodos de Litio o Sodio necesitan condiciones especiales para su procesamiento y manejo, ya que el menor contacto con el vapor de agua del aire puede provocar una reacción exotérmica incontrolada<sup>14</sup>. Por tanto, en estos casos, las baterías deben ser fabricadas en una cámara de atmósfera controlada. Además, estas baterías no permiten el uso de electrolitos acuosos, o necesitan el uso de películas protectoras del metal, que impidan el contacto con el agua, y deben estar perfectamente encapsuladas de manera que no se permita la entrada de aire a las inmediaciones del metal<sup>15</sup>. Por tanto, los electrolitos usados suelen ser sales de litio disueltas en disolventes orgánicos, los cuales tienen una menor conductividad, son más tóxicos y más caros que los electrolitos acuosos. Todo esto deriva en un aumento del coste de producción de estos tipos de baterías Metal/Aire.



Por otra parte, ninguna de las baterías Metal/Aire se han conseguido recargar eficientemente hasta la fecha, incluso las de Zn/Aire son baterías primarias, ya que aún no se han resuelto algunos de los problemas que conlleva el proceso de recarga. En el caso de la batería de Zn/Aire, su no recargabilidad está motivada por dos factores principales:

- 1) La pobre reversibilidad de los electrodos de zinc, ya que, durante la descarga el Zn metálico se oxida formando una película pasiva de ZnO y, durante la recarga, el Zn metálico se va depositando formando dendritas, lo que hace que cambie drásticamente la morfología del electrodo ciclo tras ciclo, produciendo cambios de volumen importantes y favoreciendo los cortocircuitos dentro de la batería<sup>16</sup>.
- 2) La necesidad de desarrollar electrodos de aire bi-funcionales de altas prestaciones, que sean capaces de catalizar tanto la reacción de reducción del oxígeno (ORR de sus siglas en inglés), así como la reacción de evolución del oxígeno (OER de sus siglas en inglés). En la actualidad la comunidad científica está empleando mucho esfuerzo en el desarrollo de este tipo de electrodos, aunque aún no se han conseguido uno con las prestaciones suficientemente aceptables. Es de destacar, que este problema es común para todas las baterías Metal/Aire.

Con el fin de conseguir una mejora de la reversibilidad de los electrodos de zinc, un importante número de grupos de investigación están abarcando el problema de diferentes formas. Por un lado, se han usado aditivos en el mismo electrodo negativo o en el electrolito. Así, se han utilizado metales, como Bi, Ag, Al o Fe; óxidos metálicos, such as Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO o CdO y hidroxidos, como

Ca(OH)<sub>2</sub> o In(OH)<sub>3</sub>; o polímeros, como el polietilenglicol o la polianilina <sup>17</sup>. Como ejemplo, Z. Zhang et al, han preparado electrodos negativos basados en Zn-Al-Bi para baterías secundarias de Zn/Ni, consiguiendo capacidades específicas de 380 mAh g<sup>-1</sup>, con una retención de carga del 98.35% después de 800 ciclos de carga y descarga. Este resultado fue explicado como debido a la presencia de Bi en el electrodo<sup>18</sup>.

Por otra parte, diferentes materiales han sido usados como electrodos de Aire bi-funcionales para baterías de Zn/Aire, alcanzando un alto número de cargas y descargas [19]. A modo de ejemplo podemos citar a Pan et al., quienes desarrollaron un nuevo tipo de batería de flujo Zn/Aire con un electrodo bi-funcional que incluye un catalizador de Ni(OH)<sub>2</sub> nanoestructurado y MnO<sub>2</sub>-NaBiO<sub>3</sub>. De esta manera, se consiguió un voltage de 1,32 V durante la descarga, con una eficiencia culómbica del 97.4% después de 150 cycles <sup>20</sup>.

Organization	Feature	Status of technology
EOS	Tri-electrode, horizontal structure, neutral electrolyte	2700 Cycles at 2.1 V charge voltage, 0.9 V discharge voltage
Fluidic energy	Ionic liquids	5000 Cycles
Stanford University	OER & ORR catalysts: CoO/NCNT, NiFe LDH/CN	20 h Cycle period, ~0.7 V charge-discharge voltage polarization at 20 mA cm <sup>-2</sup>
Revolt Technology	Bifunctional catalysts, alkaline electrolyte	200 Cycles at 100 mA cm <sup>-2</sup>
EDF, France	Bicatalysts: MnO <sub>2</sub> /NiCo Zn/TiN/a polymer binder, 7 M KOH	200 Cycles at 15 mA cm <sup>-2</sup>
University of Waterloo	Bifunctional catalysts: Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanowire/ stainless steel	100 Cycles at 50 mA
National University of Singapore	MnO <sub>2</sub> /Ag catalysts, 6 M KOH, zinc plate	270 Cycles at charge potential 2.6 V
Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology	Bifunctional catalysts: CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /N-rGO	100 Cycles, 0.86 V charge/discharge polarization at 20 mA cm <sup>-2</sup>

Tabla I. Avances en baterías Zn/Aire recargables

En la Tabla I aparece un resumen de los últimos avances en el desarrollo de baterías recargables Zn/Aire. Estos avances nos permiten ser

optimistas de cara a conseguir baterías de este tipo con buenas prestaciones en las próximas décadas.

### 1.3.1. Componentes de la batería Zn/aire

#### 1.3.1.1. El ánodo de zinc

En las baterías de Zinc-aire, el electrodo negativo o ánodo, está compuesto por Zn metal, en polvo, en lámina, en fibra, u otras muchas formas, al que se le suele añadir algún aditivo. En la tabla 2 podemos observar algunas de las propiedades más relevantes de este metal para su aplicación en baterías.

	PROPIEDAD	VALOR
N	Peso atómico	65,38
	Estructura cristalina	hexagonal empaquetada cerrada
	Densidad	7,14 g/cm <sup>3</sup>
	Temperatura de fusión	419.5 1C <sup>0</sup>
	Resistividad	5,96 μΩcm
	Valencia iónica	2
	Radio iónico	0,074-0,083 nm
	Forma disuelta estable en KOH	Zn (OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	Potencial estándar	-0.763 vs. SHE
	NO	Densidad

	Resistividad	1Ωcm
--	--------------	------

Tabla 2. Propiedades del zinc empleado en baterías

En las pilas el zinc comerciales el ánodo se puede presentar en diferentes morfologías. Por ejemplo, en el caso de una pila comercial de botón se utiliza una forma granulada de zinc en la que se impregna el electrolito. Así, se obtiene un rendimiento elevado debido al aumento del área de contacto entre ánodo y electrolito, además que se consigue reducir el tamaño de la pila. Es importante, en estos casos, la forma y la morfología de los granos de zinc, ya que se busca que haya un buen contacto entre las partículas. Multitud de morfologías de zinc han sido utilizadas en los diversos tipos de baterías, ya sean primarias o secundarias (Ilustración 3).

El aumento del área superficial de los ánodos ha sido el objetivo de muchos grupos de investigación. Así, se han conseguido morfologías muy diversas, como se observa en la ilustración 3. Una de las más destacadas es la síntesis de zinc en fibras: esta morfología ha demostrado un aumento del rendimiento de este tipo de baterías, ya que se consigue un incremento de la estabilidad, la porosidad y la capacidad de descarga de las baterías basadas en zinc<sup>22</sup>.

Como se ha comentado anteriormente, el electrodo de zinc suele ir dopado con el objetivo de mejorar sus propiedades. Entre ellos, es de destacar las especies de bismuto, como el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>17</sup>

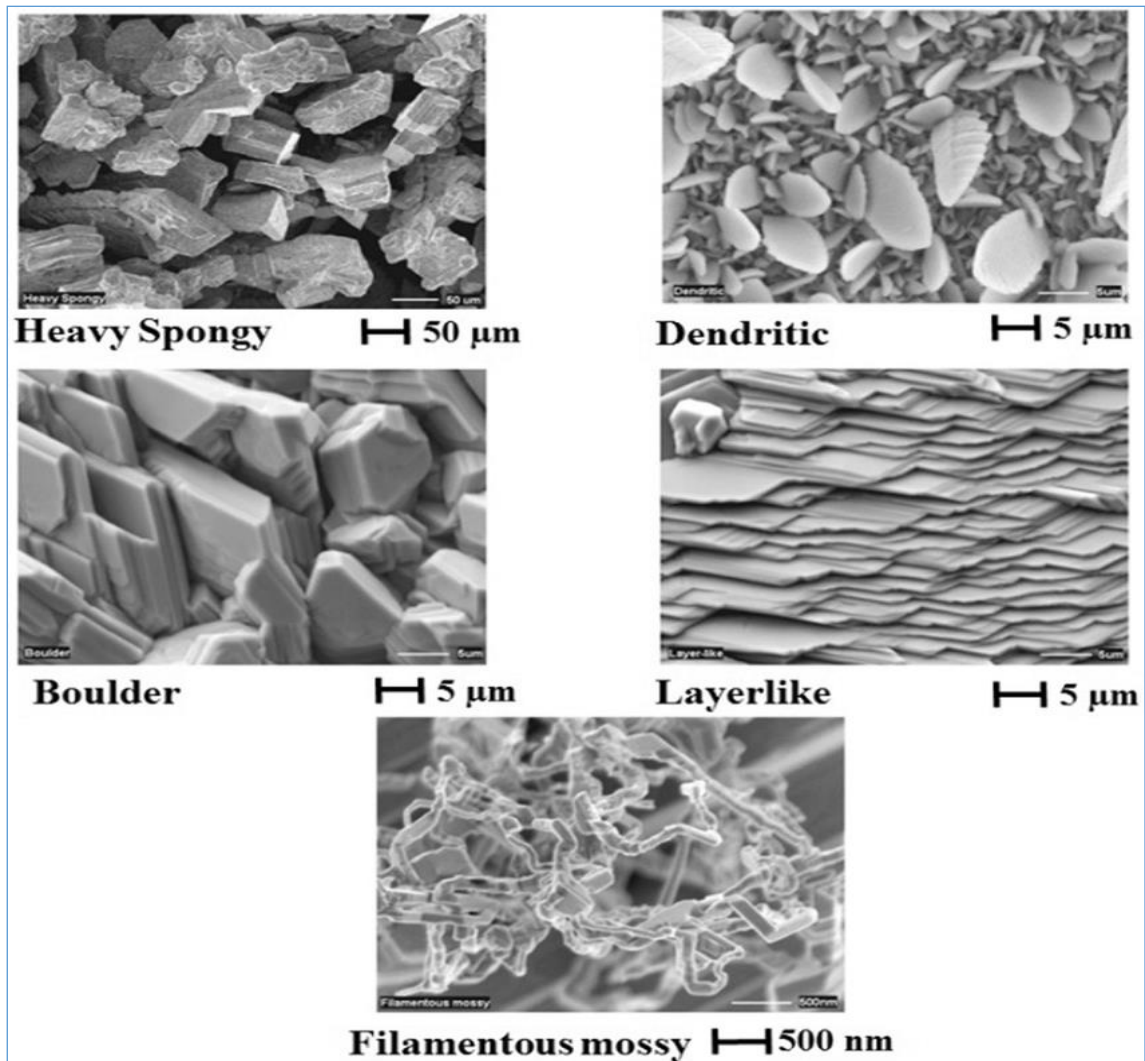


Ilustración 3: Diferentes morfologías de zinc obtenidas por diversos métodos<sup>21</sup>.

### 1.3.1.2. El electrolito

En las baterías de zinc-aire se suelen utilizar electrolitos que incluyen hidróxidos alcalinos, como los de potasio, sodio o litio. Sin embargo, el más empleado es el hidróxido de potasio (KOH), ya que su conductividad eléctrica ( $73,50 \Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{equiv.}$ ) es superior a la de las soluciones de sodio ( $50,11 \Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{equiv.}$ ).

Los electrolitos alcalinos utilizados pueden ser soluciones líquidas o un gel polimérico (GPE, de sus siglas en inglés). En este trabajo se han usado ambos tipos de electrolitos. Cuando el electrolito es líquido, se ha usado una solución de KOH 6M ( $\approx$ 28-30% en peso de KOH), concentración a la que se consiguen los mejores valores de conductividad.

Por otra parte, también se han utilizado un electrolito del tipo gel polimérico, el PVA-KOH, el cual será descrito en el apartado de metodología.

### **1.3.1.3. Electrodo de Aire**

Los electrodos positivos de una batería de zinc-aire son los llamados electrodos de difusión de gas (GDE, por sus siglas en inglés) o electrodos de aire. El GDE típicamente consiste en una estructura hidrófoba a base de carbono. La Ilustración 4 muestra gráficamente una estructura de un electrodo de aire y sus componentes. Esta estructura hace posible la entrada de oxígeno desde el aire, a la vez que se impide la fuga del electrolito. Además, una rejilla de metal se dispone dentro el GDE como colector de corriente, que proporciona los electrones necesarios para la reducción de oxígeno. Por último, la parte del electrodo en contacto con el electrolito presenta un separador.

Dado que la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno se produce lentamente, es necesario el uso de un catalizador para acelerarla. A parte de los catalizadores de metales nobles, como el Pt o el Rh, lo cuales son muy caros, los más utilizados para este tipo de electrodos son los basados en óxidos de metal no noble, tales como el  $\text{MnO}_2$ . Como se dijo anteriormente, estos electrodos son muy porosos, lo que nos asegura una fácil entrada del oxígeno, a la vez que se consigue que el peso del electrodo sea lo menor posible.

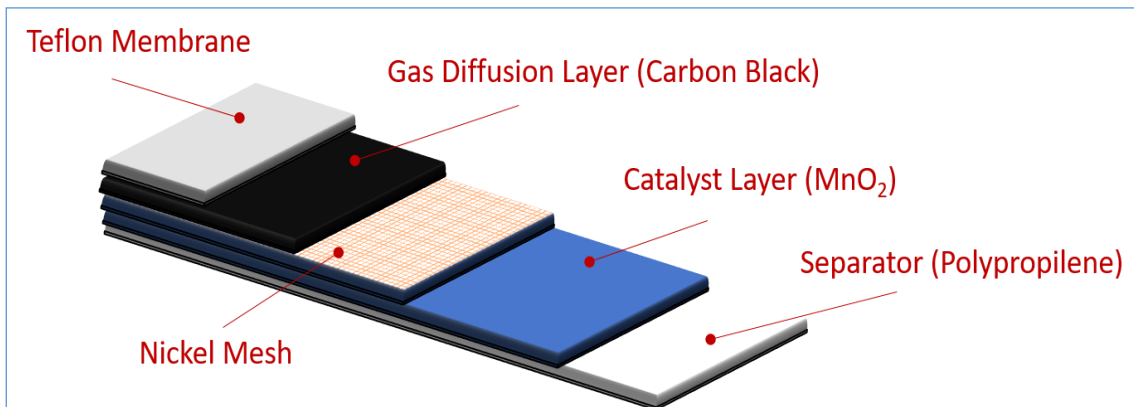


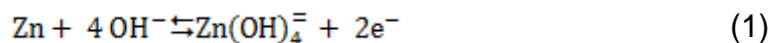
Ilustración 4: Vista esquemática de un electrodo de difusión de gas, en la que se observan los distintos componentes.

El cátodo de aire es uno de los componentes más caros de una batería zinc-aire y es en gran parte responsable de determinar el rendimiento de la misma.

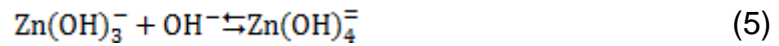
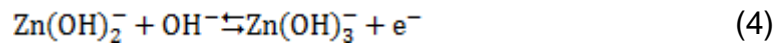
#### 1.4.Reacciones químicas

En cuanto a las reacciones químicas que tienen lugar en la batería de zinc-aire, éstas no están perfectamente establecidas. Sin embargo, se suele aceptar un mecanismo como el que se describe a continuación.

En el ánodo, durante la descarga el zinc se oxida a  $Zn^{2+}$ . Teóricamente, este catión no queda libre, si no que forma diferentes zincatos del tipo  $Zn(OH)_x^{y-}$ . Principalmente, se suele formar el  $Zn(OH)_4^{2-}$ , según la reacción (1):

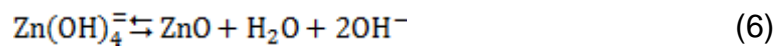


Esta reacción se puede dar en sucesivas etapas simples, como el mecanismo que propone Bockris et al.<sup>23</sup>, que consta de cuatro pasos:

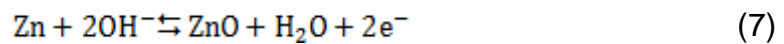


La velocidad de reacción de la etapa (4) es significativamente más lenta que la de las otras etapas y, por tanto, determina la velocidad de la reacción global.

Cuando el electrolito es saturado con zincato, se forma ZnO, que precipitará formando una capa pasiva, siguiendo la siguiente reacción:



Por lo tanto, la reacción global para la disolución de Zn se expresa según la siguiente reacción:



También se ha reportado la existencia de zonas pre-pasivas constituidas de Zn(OH)<sub>2</sub>, el cual será convertido a ZnO, con posterioridad<sup>9</sup>.

Por otra parte, en el cátodo, o electrodo positivo, el oxígeno del aire penetrará en el electrodo poroso y alcanzará los centros activos de catalizador, donde se reducirá para formar el anión hidroxilo de acuerdo a la reacción siguiente:

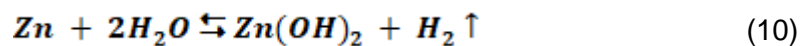




Por último, hay algunas reacciones secundarias que son importantes para comprender bien el comportamiento de la batería zinc-aire. La primera es debida a la difusión del CO<sub>2</sub> del aire, junto con el oxígeno. El cuál reaccionará con los grupos hidroxilo en el medio acuoso para formar carbonatos (9). Es ampliamente aceptado que estos carbonatos tienen efectos perjudiciales sobre todo para el rendimiento de la celda. Por un lado, algunos hidróxidos se consumen, lo que perjudica la conductividad eléctrica del electrolito y acelera la formación de la capa pasiva ZnO. Por otro lado, disminuye la solubilidad de zincato y oxígeno, que inhibe las dos reacciones intermedias. Por último, estos carbonatos obstruyen los poros del electrodo positivo, impidiendo la difusión del oxígeno..



En paralelo con la reacción de oxidación en el electrodo negativo, se produce una reacción parásita no deseada entre el zinc y el agua resultando en la generación de gas hidrógeno. Esto provoca una “auto-corrosión” del zinc reduciendo la eficiencia electroquímica del uso del material activo <sup>7</sup>.



### 1.5. Óxido de bismuto como cátodo en baterías de zinc

El trióxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), también conocido como óxido de bismuto y sesquióxido de bismuto), tiene unas características muy interesantes tales como su amplia banda de gap, su alto índice de refracción, su gran permisividad dieléctrica y su notable fotoconductividad. La versatilidad que tienen los nanomateriales de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han despertado un gran interés por sus múltiples aplicaciones. Estas van desde cerámica eléctrica, electrolitos de estado sólido, sensores, revestimientos ópticos, células fotovoltaicas,

desinfección y esterilización médica, circuitos de microondas integrados y generación de energía<sup>24-27</sup>.

Una de las aplicaciones más novedosas para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , es su uso como material para electrodos en supercondensadores electroquímicos. Actualmente hay un gran interés en el desarrollo de condensadores electroquímicos que tengan una gran energía y potencia específica. Dichos condensadores consisten normalmente en unos electrodos compuestos de materiales altamente porosos, con una gran superficie específica, o también en materiales electroactivos con varios estados de oxidación<sup>28-30</sup>.

Actualmente, se están considerando los óxidos de metales como materiales muy prometedores para la fabricación de supercondensadores, debido a la pseudocapacidad proveniente de las transiciones redox de los materiales electroactivos<sup>31</sup>.

Así, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se está considerando un gran candidato para la fabricación de supercondensadores debido a su alta estabilidad electroquímica y alta reversibilidad redox<sup>32</sup>.

Por ello, actualmente, el óxido de bismuto está siendo objeto de diversas investigaciones, como material de electrodo para supercondensadores de alto rendimiento, ya que su capacidad específica en electrolito acuoso KOH 6M está comprendido entre 255 y 893  $\text{Fg}^{-1}$ <sup>33-35</sup>.

Por todo ello, este trabajo se centra en el estudio del comportamiento de electrodos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , utilizados como electrodos positivos en baterías de zinc, donde se va a utilizar electrolito tanto sólido como líquido, basados en KOH. Dichas baterías se probarán mediante diversos ensayos electroquímicos.

Además, los electrodos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  serán analizados mediante medidas de Difracción de Rayos-X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

## **2.Objetivo**

El objetivo principal del presente trabajo de investigación consiste en sintetizar y caracterizar electrodos basados en óxidos metálicos para poder ser utilizados como electrodos positivos en baterías de zinc. El óxido metálico que hemos elegido para obtener nuevos electrodos positivos es el óxido de bismuto III ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). La baja conductividad eléctrica de este óxido nos obligará a buscar la mejor manera de preparar el electrodo para que pueda ser usado en la batería. Una vez conseguido un electrodo con buenas propiedades, se caracterizará usando distintas técnicas experimentales, tanto electroquímicas como espectroscópicas. Por último, probaremos este electrodo en una batería de zinc, estudiando la capacidad de descarga y la reversibilidad de la misma. Se han planteado usar dos tipos de electrolitos que contienen KOH, una disolución líquida de esta sal y un electrolito de gel polimérico, usando como polímero el polivinilalcohol: PVA-KOH.

### **3. Metodología**

#### **3.1. Equipos y materiales empleados**

Para llevar a cabo este trabajo experimental, se han utilizado una serie de reactivos químicos, que se especifican a continuación:

- El óxido de bismuto empleado para la síntesis de los electrodos ha sido adquirido en Alfa Aesar, con una pureza del 99,9 %.
- La espuma y la malla de níquel empleada en los cátodos de bismuto se compró a Goodfellow.
- El polvo de Zn (98,7%) y las placas de Zn (99,97%) utilizadas como electrodos negativos, tanto en baterías líquidas como de membrana, fueron suministradas por Goodfellow y Española del Zinc S.A., respectivamente.
- Los reactivos empleados para la síntesis de los geles y las disoluciones para los electrolitos fueron: PVA MOWIOL 18-88 (MW 130,000), PVA 20-98 (MW 125,000), KCl (> 99%), NaOH (> 97%) y KOH (85%). Todos estos reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.
- El agua utilizada en todos los experimentos fue Agua Desionizada, con una resistividad > 18MΩcm. Esta agua fue obtenida en el Servicio de instrumentación de la Universidad Politécnica de Cartagena (SAIT), que consta con un equipo Millipore.

Por otra parte, en este estudio se ha hecho uso de una serie de equipos de instrumentación, que se encuentran instalados tanto en el laboratorio de Materiales para la Producción y Almacenamiento de la Energía de la Universidad Politécnica de Cartagena ubicado en el ELDI (Edificio de

Laboratorios de Investigación), como del Servicios de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la UPCT.

A continuación, se describen los equipos utilizados para llevar a cabo este estudio:

- Los ensayos con las baterías se realizaron con un Potenciostato/Galvanostato modular de 5 canales VSP de BioLogic.
- Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en el SAIT, utilizando un difractómetro de laboratorio Bruker D8 Advance controlado por ordenador, que opera en la geometría Bragg - Brentano de reflexión y configurado en el modo  $\theta / \theta$  para mantener una posición horizontal de la muestra en todo momento. Los datos fueron obtenidos a temperatura ambiente, utilizando un detector Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).
- Las imágenes de Microscopía Electrónica (SEM) se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N (Hitachi High-Technologies Corporation, Tokio, Japón), utilizando una presión de cámara de 70 Pa para electrones retrodispersados (BSE) o <1Pa para electrones secundarios (SE). Además, este equipo lleva incorporado un microanálisis XFlash 5010 Bruker AXS, con una resolución de 129 eV, con la que se obtuvieron los análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

### **3.2.Preparación de los electrodos de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Los electrodos utilizados en este estudio han ido evolucionando conforme se ha avanzado en la investigación y se iba comprobando la funcionalidad de cada uno de ellos.

Los electrodos positivos se han preparado con óxido de bismuto III,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar 99,9 %). Según el tamaño del electrodo, se ha pesado la cantidad oportuna de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en una balanza de precisión y posteriormente se prensaba en una prensa hidráulica para compactar el polvo y darle la forma requerida para nuestras baterías. Electrodo de 12 mm de diámetro se obtuvieron siguiendo este proceso.

Sin embargo, la baja conductividad eléctrica de los electrodos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , nos ha obligado a modificar el método de preparación de dichos electrodos, con el fin de aumentar su conductividad y así poder usarlos en las baterías:

Se comenzó utilizando cátodos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en diferente proporción junto con zinc (Sigma-Aldrich 98%) y carbón, basándonos en trabajos previos llevados a cabo por este grupo<sup>10</sup>. Para confeccionar este tipo de cátodos primero se pesaba en la balanza de precisión una cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y posteriormente otra de zinc, de tal forma que el peso total fuera de 1 gramo. Una vez mezclados en un mortero, se prensaban de manera similar a como se ha comentado anteriormente.

Tras observar que estos electrodos no daban los resultados esperados, se pasó a la inclusión de una espuma de níquel en el electrodo, con el fin de mejorar tanto la consistencia como la conductividad de los electrodos. Estos electrodos se confeccionaban de la siguiente manera:

- En primer lugar, se cortaba de una hoja de espuma de níquel la cantidad que se necesitaba, que en nuestro caso trata de un círculo de 1,2 centímetro de diámetro, mediante un sacabocados del mismo diámetro. Estos discos de níquel tienen un peso aproximado de 0,05 g.

- La espuma de níquel se colocaba en una capsula, sobre la que se vertía una suspensión de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y, de esta manera, se introducía en el horno hasta sequedad.
- Una vez seco el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se pasaba a la prensa donde se aplicaba presión sobre la cápsula (a 200 atm) hasta obtener una pastilla compacta de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con espuma de níquel en el interior (Ilustración 5).
- Una vez formada la pastilla se pesó en una balanza de precisión, con el fin de obtener la cantidad exacta de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que contenía el electrodo.

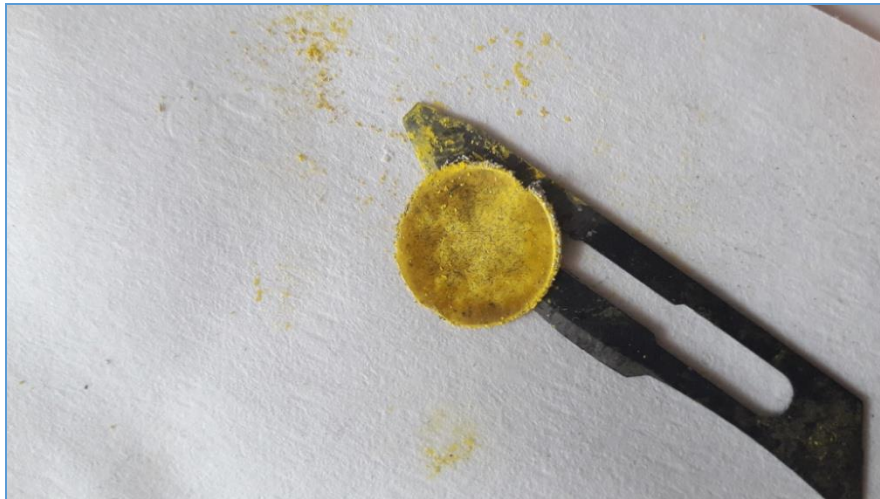


Ilustración 5: Pastilla de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con espuma de níquel

Por último, empezamos a utilizar electrodos de óxido de bismuto con una malla de níquel, que se confeccionaba de forma similar a los que contenían espuma de níquel (Ilustración 5).



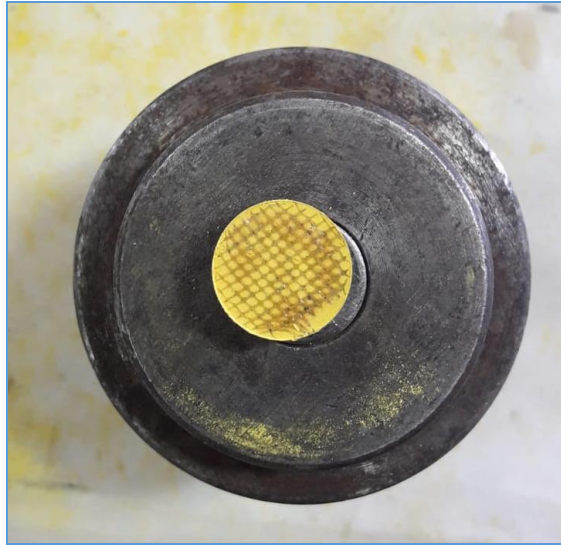


Ilustración 6: Pastilla de con malla de níquel

### 3.3. Síntesis de los electrolitos

Para este estudio se emplearon dos tipos de electrolitos, uno para cada tipo de batería que se utilizó. Por un lado, un gel polimérico de PVA-KOH y, por otro, se utilizó como electrolito una disolución de KOH 6M.

La síntesis de las membranas de PVA-KOH fue descrita recientemente en un trabajo publicado por nuestro grupo de investigación<sup>11</sup> y consiste de las siguientes etapas:

- En primer lugar, se vertían 60 ml de agua destilada en un vaso de precipitados y se calentaba encima de una placa calefactora hasta unos 80-90 °C, mientras se iba agitando.
- Una vez caliente, se añadieron 4 g de polímero PVA18-88 (polivinilalcohol), manteniendo la temperatura y agitación hasta que el polímero se disolvió completamente en el agua.
- A continuación, se deja enfriar la solución durante una hora y media.

- Por último, manteniendo la agitación y la temperatura moderada, al PVA disuelto se fue incorporando una disolución de KOH 6M, el cual se añadía poco a poco desde una bureta. En total se añadieron 30 ml de la disolución KOH 6M.
- Por último, la suspensión resultante se vertió sobre una placa petri y se dejó enfriar hasta que se formó el gel. El peso final de la membrana fue siempre de 30 g.

En cuanto a la síntesis de la disolución de KOH 6M, el proceso era el siguiente:

- En primer lugar, se añadía agua destilada a un vaso de precipitados y se colocaba en un agitador magnético.
- Se pesaban 198 g de lentejas de KOH y se iban echando poco a poco al agua manteniendo la agitación, hasta conseguir la disolución completa del KOH.
- Por último, se deja enfriar y se vierte en un matraz de 0,5 l, el cual se enrasa con agua destilada.

### **3.4.Composición de las baterías y ensayo de las mismas**

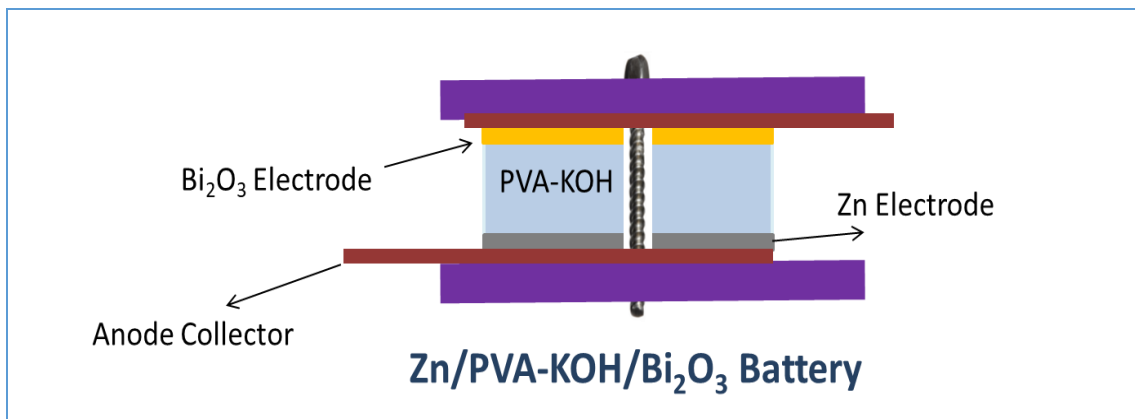
Como comentábamos con anterioridad, para este estudio se utilizaron dos tipos de baterías para los ensayos con el potencióstato: baterías con electrolito de gel polimérico y baterías líquidas.

#### **3.4.1.Baterías de membrana**

Este tipo de baterías constan de:

- Un electrodo positivo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en sus diferentes variantes (con espuma de níquel, con malla de níquel, etc).
- Un electrolito sólido en forma de membrana de PVA-KOH.
- Un electrodo negativo de polvo de zinc colocado en el interior de una capsula de acero.
- Dos mallas de níquel colocadas una sobre el electrodo positivo y otra sobre el negativo a modo de colectores.
- Un soporte de teflón que soporta todos los componentes de la batería y que mantiene el contacto durante el ensayo.

En el esquema I se presenta cómo se disponen los componentes en la batería:



Esquema I. Batería Zn/PVA-KOH/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Todo ello se coloca de la siguiente forma:

- Se abre el soporte de teflón y en la base se coloca una de las mallas de níquel y encima de esta la cápsula de níquel con el polvo de zinc.

- Sobre esta cápsula se coloca la membrana de KOH de forma que encaje sobre ella y el zinc no pueda salirse.
- Encima de la membrana de KOH se coloca el cátodo de óxido de bismuto (III) y, sobre éste, la otra malla de níquel.

Se cierra el soporte de teflón y se aprieta mediante unos tornillos hasta asegurarse de que todos los elementos están bien unidos y hacen un buen contacto (Ilustración 7).

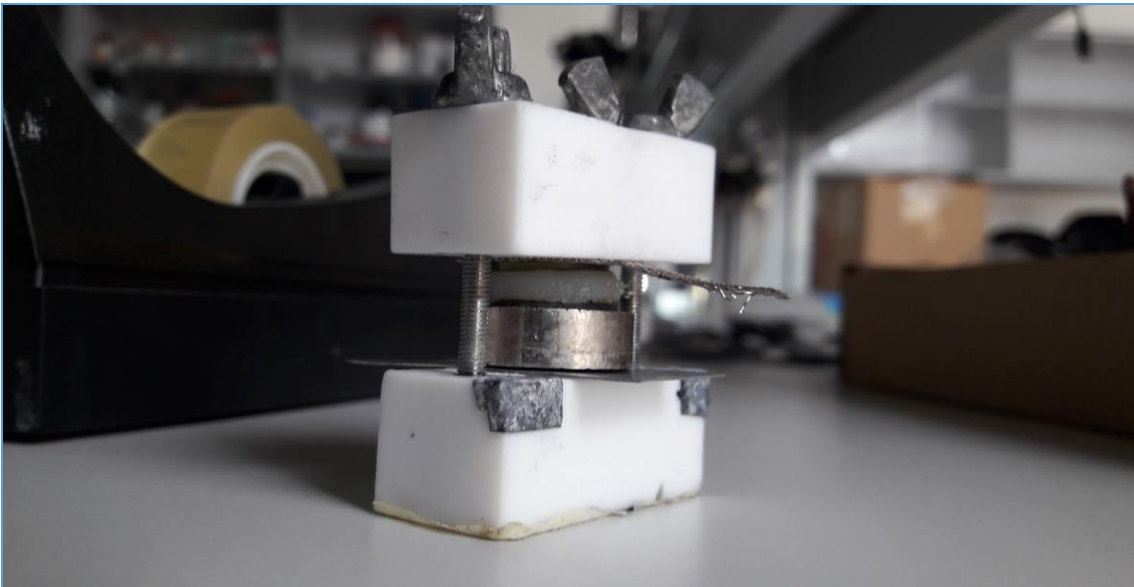


Ilustración 7: Batería de membrana montada. Empezando por arriba encontramos la malla de níquel, el electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , la membrana de KOH, la cápsula con el polvo de zinc y la otra malla de níquel.

### **3.4.2. Baterías líquidas**

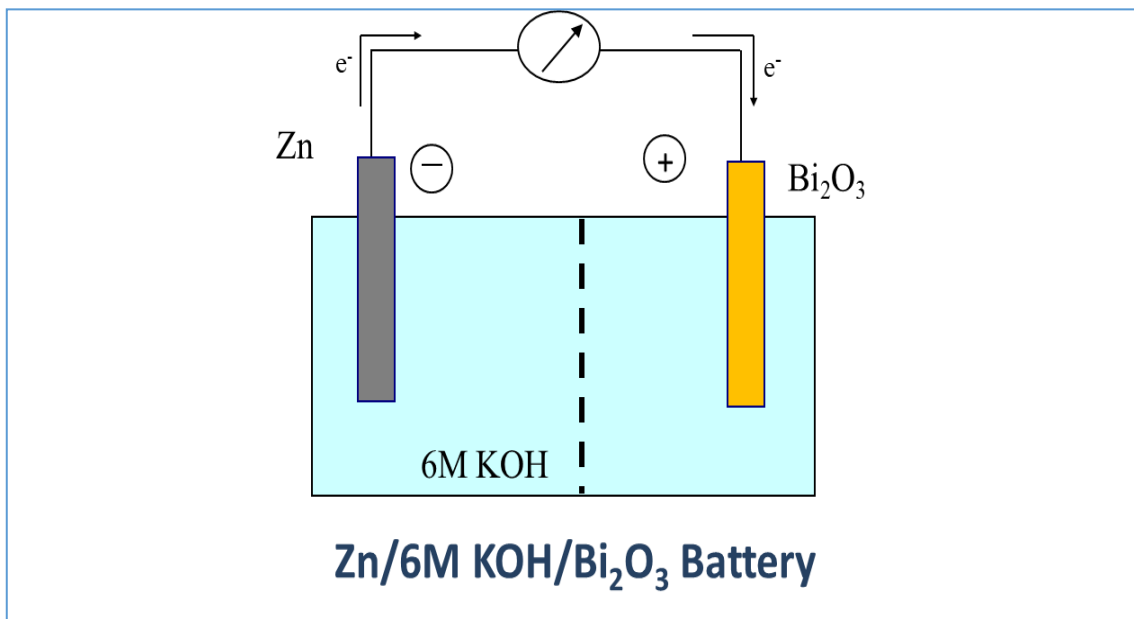
Aquí tenemos dos tipos de baterías líquidas; baterías líquidas cerradas y baterías líquidas abiertas. A efectos prácticos son lo mismo, lo único en lo que difieren es en el tipo de soporte en el que se colocan.

#### **Baterías líquidas cerradas**

Constan de:

- Un soporte de teflón con dos tapaderas, una de ellas transparente para poder visualizar el electrodo positivo. Dicho soporte consta de tres piezas que se unen por medio de seis tornillos. En el interior de este soporte se encuentra un contacto de cobre unido a un cable que sale fuera del soporte, sobre el que se coloca el electrodo positivo en la parte superior.
- En la parte inferior se coloca una chapa de zinc a modo de electrodo negativo.
- En el interior del soporte se introduce el electrolito.

En el esquema I se recoge la configuración de este tipo de baterías:



Esquema I. Batería con electrolito líquido KOH 6M.

Montaje de las baterías líquidas cerradas:

- En primer lugar, se coloca el cátodo de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el contacto de cobre y se fija a él mediante una cinta de parafina para que no se mueva.
- Tras eso se coloca la tapa superior transparente y la pieza que la ajusta con los tornillos.
- En la parte inferior se coloca la chapa de zinc y se fija al soporte mediante los tornillos
- Por último, se introduce el electrolito, disolución de KOH, con ayuda de una jeringa (Ilustración 8).

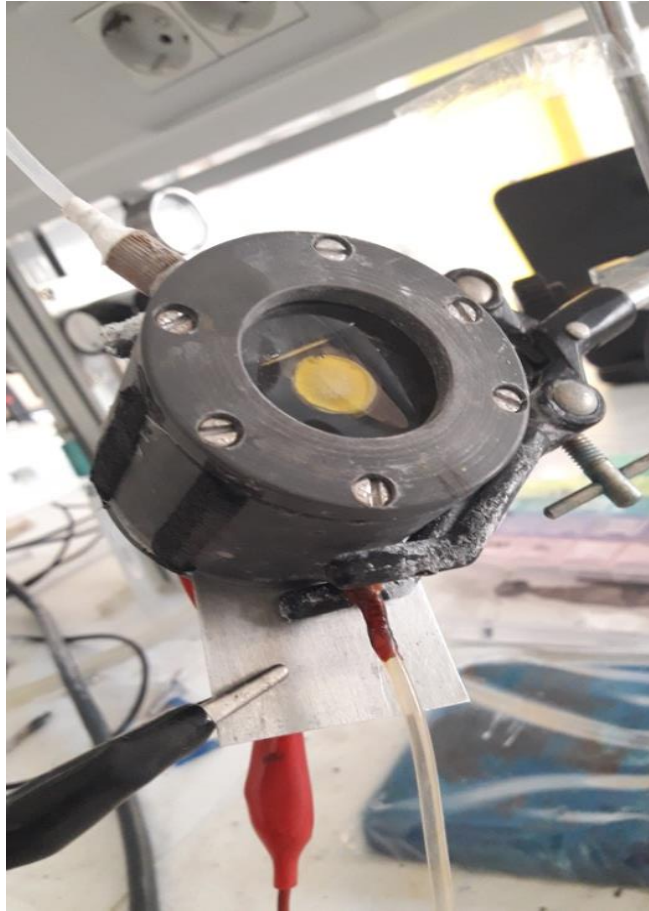


Ilustración 8: Batería líquida cerrada lista para un ensayo

### **Baterías líquidas abiertas**

Constan de:

- Un soporte de teflón blanco en el que se coloca el electrodo positivo unido a un contacto de cobre y un cable.
- Una chapa de zinc que funciona a modo de electrodo negativo.
- Un vaso de precipitados en el que introducimos el soporte de teflón, la chapa de zinc y la disolución de KOH 6M que actúa de electrolito.

El montaje de este tipo de baterías es más sencillo que el de las anteriores, ya que solo hay que:

- Una vez sintetizado el electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se coloca sobre el contacto de cobre y se ajusta la tapadera del soporte mediante una rosca hasta que el electrodo queda bien fijado.
- Se coloca el soporte de teflón en el vaso de precipitados frente al electrodo de zinc.
- Por último, se vierte en el interior del vaso la disolución de KOH 6M. Tras eso la batería se queda tal y como se ve a continuación (Ilustración 9).



Ilustración 9: Batería líquida abierta durante un ensayo

#### **4.Resultados y discusión**

Los ensayos que más se han realizado con las baterías de óxido de bismuto, han sido mediante la técnica de “Galvanostatic Cycling with potential limitation”, para probar la reversibilidad que tiene el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como electrodo positivo, cuando se le somete a varios ciclos de carga y descarga.

En esta técnica fijamos la intensidad de corriente durante la descarga y durante la recarga, pero con una limitación de potencial, es decir, que cuando



llegue a cierto valor de potencial durante la descarga o de carga la batería pasará a la fase siguiente. Si está descargando y llega al potencial límite de descarga, entonces pasará a recargar hasta que llegue al potencial límite de recarga y empezará otra vez con la descarga. Así sucesivamente, registrando el número de ciclos que sea necesario.

En este capítulo no se presentarán todos los resultados experimentales que se han realizado. Se hará una selección de los más impactantes, que son los que se incluirán en esta memoria.

#### **4.1. Baterías de membrana**

##### **4.1.1. Pruebas de descarga**

Los ensayos se comenzaron con las baterías de membrana, ya que tienen un montaje más simple y rápido que las líquidas.

En primer lugar, se comenzó con una serie de pruebas de descarga, utilizando la técnica del “Galvanostatic Cycling with potential limitation”, en las que fijamos una intensidad de descarga fija para ver qué porcentaje de la capacidad teórica de la batería éramos capaces de descargar.

La prueba de una batería de membrana con el cátodo de óxido de bismuto con espuma de níquel, con 0,2952 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , membrana de PVA-KOH y el ánodo de zinc en polvo; con una capacidad teórica de 101,87 mAh obtuvo una capacidad real de descarga de 96mAh lo que corresponde con un 94,23 % de la capacidad teórica total de la batería, calculado a partir de la cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  añadida inicialmente.

En este ensayo, la intensidad de descarga fue de 3 mA, logrando una capacidad de descarga de 96 mAh. La curva de descarga obtenida en este experimento se muestra en la Ilustración 10.

Siempre se ha incluido un exceso de zinc, para evitar que este electrodo fuera el limitante de la capacidad final. Durante este tipo de ensayos, una vez que se ha conectado la batería al potencióstato y antes de comenzar la descarga, se espera durante unos 5-10 minutos a potencial de circuito abierto, con el fin de que el dispositivo esté estabilizado. Una vez transcurrido este tiempo, se comienza con la descarga.

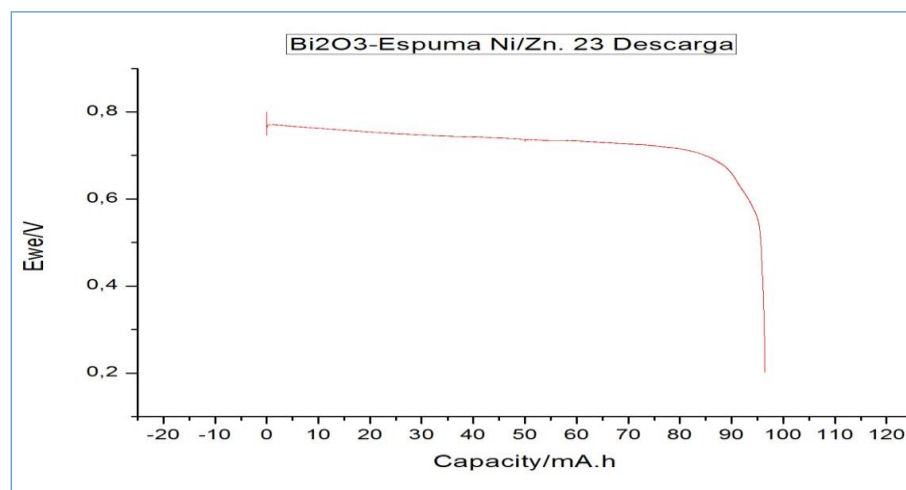


Ilustración 10: Curva de descarga del ensayo 23. Batería de membrana Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVA-KOH/Zn.

Durante el proceso de descarga, vemos como el potencial se mantiene estable entre los 0,7 y 0,8 V hasta alcanzar los 90 mAh, donde se observa una caída brusca, que se corresponde con el final de la descarga.

En la Ilustración 11 se observa la curva de descarga obtenida para otra prueba. Se trata, de nuevo, de una batería de membrana de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con espuma de níquel, electrolito de PVA-KOH y ánodo de Zn en polvo.

En esta ocasión, para la fabricación del electrodo positivo, se utilizaron 0,1282 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , lo que se corresponde con una capacidad teórica total de 44,24 mAh. Como en todos los experimentos realizados de este tipo, una vez conectada la batería la dejamos a circuito abierto entre 5 y 10 min hasta que se estabilizase el potencial y, seguidamente, se comenzó la descarga.

En este caso se consiguió una descarga de 42 mAh (Ilustración 11), lo que supone el 94,93 % de la capacidad teórica, porcentaje muy similar al del ensayo comentado anteriormente. En este también se mantuvo un potencial comprendido entre los 0,7 y 0,8 V durante prácticamente todo el proceso, hasta llegar a los 40 mAh donde ya la batería se descargó por completo.

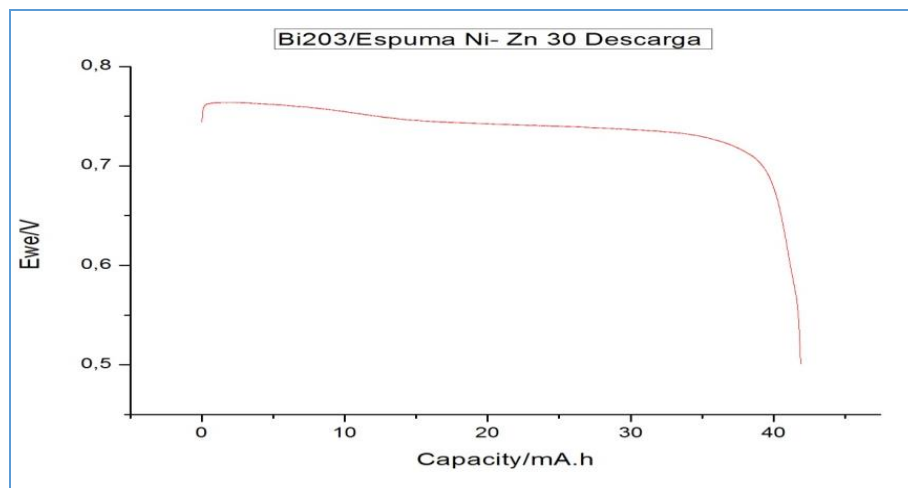


Ilustración 11: Curva de descarga del ensayo 30. Batería de membrana  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Espuma Ni/KOH/Zn.

#### 4.1.2. Pruebas de descarga-carga

Otras de las pruebas que se llevaron a cabo fueron ensayos de carga y descarga, con el fin de comprobar la reversibilidad que tiene el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en las baterías y su posible uso como cátodo en baterías recargables. Así también podíamos comprobar la cantidad que se podía recuperar de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  durante la

recargar, es decir, ver si se lograba oxidar de nuevo el óxido de bismuto que se había reducido durante el proceso de descarga.

Como ejemplo de estos ensayos podemos citar una batería de membrana con un electrodo positivo que contenía 0,2785 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , con espuma de níquel y polvo de Zn en el electrodo negativo. La capacidad teórica de esta batería era de 96,11 mAh.

En este ensayo, Ilustración 12, tanto la descarga como la recarga se realizaron a la misma intensidad: 5 mA. Se limitó el rango de potenciales de forma tal que durante la descarga el potencial no podía descender de los 0,5 V, es decir, que al llegar a ese límite se pasaría a recargar la batería.

El procedimiento fue el mismo que para todos los ensayos. Se comienza dejando durante 5-10 minutos que el potencial se estabilice y se pasa a dar comienzo al ensayo.

Observamos que la descarga se realizó a un potencial más o menos constante de 0,7 V, hasta alcanzar los 87 mAh, el 90,52 % de la capacidad teórica (Ilustración 12).

Posteriormente durante la recarga se observa que el potencial aumenta un poco por encima de los 0,7 V, llegando a los 0,84 V y al llegar a los 70 mAh de capacidad, se produce un salto en el potencial hasta los 1,9 V. Este ensayo parece indicar que no todo el  $\text{Bi}^{3+}$  reducido a Bi metal lo podemos recuperar durante la recarga, aunque sí la mayor parte del mismo.

Por otra parte, es importante señalar que la diferencia de potencial entre el proceso de recarga y el de descarga no supera los 150 mV durante la mayor parte de la recarga. Este resultado es muy positivo, ya que la energía necesaria

para la recarga de esa batería sería pequeña, comparado con otros tipos de baterías.

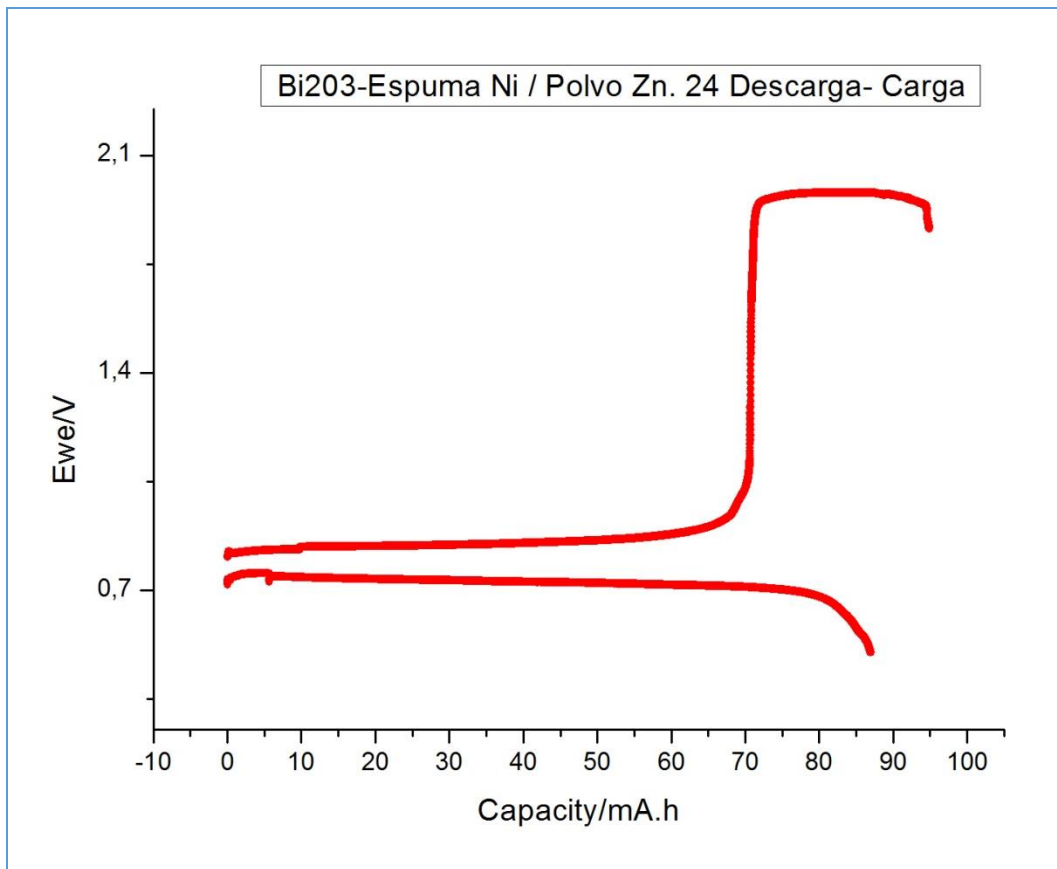


Ilustración 12: Curva de carga-descharge de una batería de membrana Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Espuma Ni/PVA-KOH/Zn

Otra batería de membrana con 0,1857 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Capacidad teórica de 64,76 mAh) y espuma de Ni en el cátodo, membrana de PVA-KOH y Zn en polvo en el electrodo negativo. Aquí la descarga y la recarga se realizaron a 3 mA. Observamos que durante la descarga el potencial se mantuvo estable en 0,7 V y alcanzó los 62 mAh al final de ésta. Este valor supone el 95,73 % de la capacidad teórica, antes de llegar al límite establecido de 0,5 V, como potencial mínimo antes de comenzar la recarga. Durante esta se observa cómo el potencial, al igual que el ensayo que comentábamos antes, se mantiene

estable por encima de los 0,7 V, más concretamente en los 0,83 V. Dicho potencial se mantiene hasta que llegamos a los 50 mAh, que se vuelve a producir un salto brusco hasta alcanzar los 1,98 V (Ilustración 13). Por tanto, en esta prueba se confirmó el resultado obtenido anteriormente: durante la recarga no se recupera toda la capacidad descargada y se mantiene una diferencia de potencial mínima entre las curvas de descarga y carga.

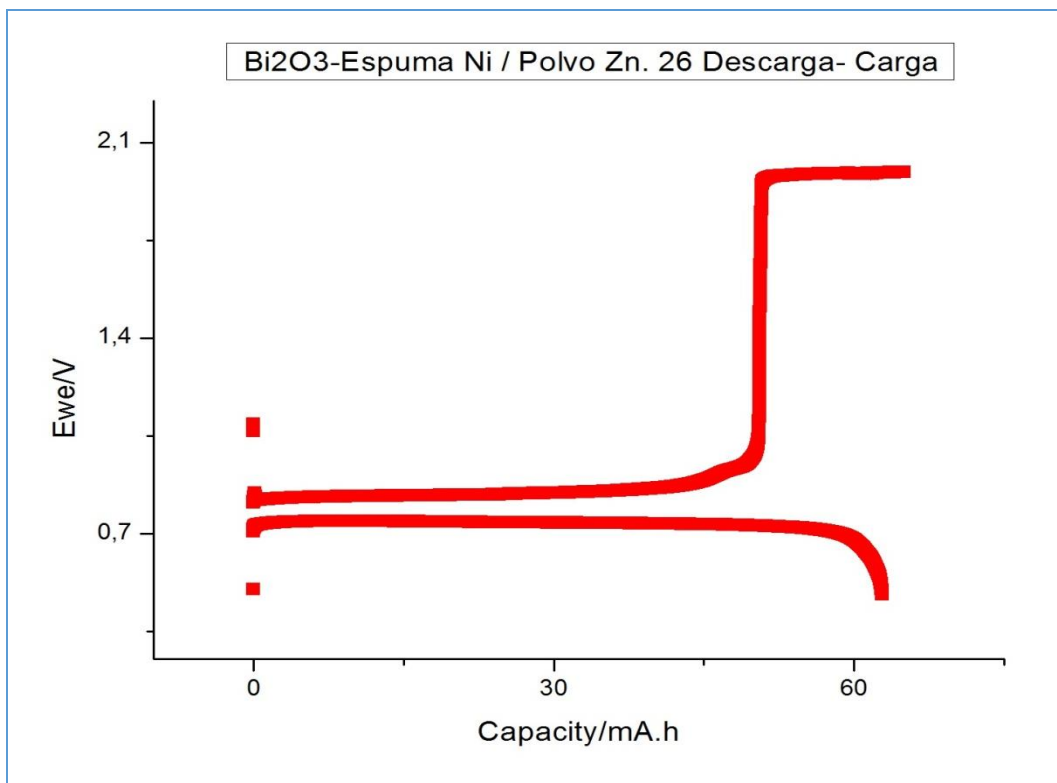


Ilustración 13: Curva de descarga del ensayo 26. Batería de membrana Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Espuma Ni/PVA-KOH/Zn

Una variante de los ensayos llevados a cabo con este tipo de baterías fue el que se realizó en la prueba número 29. Esta consta de un electrodo positivo con 0,2341 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80,78 mAh de capacidad teórica) con espuma de níquel en el cátodo, membrana de PVA-KOH y Zn en polvo en el electrodo negativo.

En este caso, tras conectar la batería y dejar que se estabilizase, se realizó una primera descarga a una intensidad 3 mA, hasta llegar a los 20 mAh, lo cual supone un 25 % de la capacidad teórica total. Después de esta primera descarga, se realizaron una serie de ciclos de carga y descarga, a la misma intensidad de 3 mA, pero limitando ambas capacidades 1,5 mAh. Debido a que en los ensayos anteriores se demostró que se alcanzaba, en todos los casos, más de un 90 % de la capacidad teórica, pero que durante la recarga se recuperaba sólo una parte del Bi descargado, algo del mismo debe perderse en una reacción que no controlamos. Sin embargo, se ideó este tipo de experimento con el fin de demostrar la reversibilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en este tipo de baterías de zinc.

Durante el ensayo (Ilustración 14), llevado a cabo a 3mA, se realizaron 142 ciclos de carga y descarga con una capacidad de 1,5 mAh, después la primera descarga de 20 mAh. En esta primera descarga el potencial se mantuvo estable en los 0,7 V hasta llegar a los 20 mAh de capacidad.

Durante los siguientes ciclos de carga y descarga, al principio, el potencial se mantuvo durante la descarga en torno a los 0,73 V y durante la carga en los 0,85 V. Así se mantuvo hasta el ciclo 70 donde pasó de 0,85 a los 0,9 V durante la carga. A partir del ciclo 80 vimos como el potencial durante la carga de batería aumentó un poco mas hasta colocarse por encima de los 0,9 V. En el ciclo 90 el potencial de carga continuaba a estos valores, mientras que el potencial de descarga comenzaba a descender por debajo de 0,7 V. Y ya a partir del ciclo numero 100 observamos como el potencial de carga comenzó a

descender por debajo de los 0,9 V y el potencial de descarga muy por debajo de los 0,7 V, legando a valores de 0,5 y 0,4 V.

Al final del experimento se lograron 142 ciclos de carga y descarga, lo que pone de manifiesto la buena reversibilidad que tiene el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en este tipo de baterías.

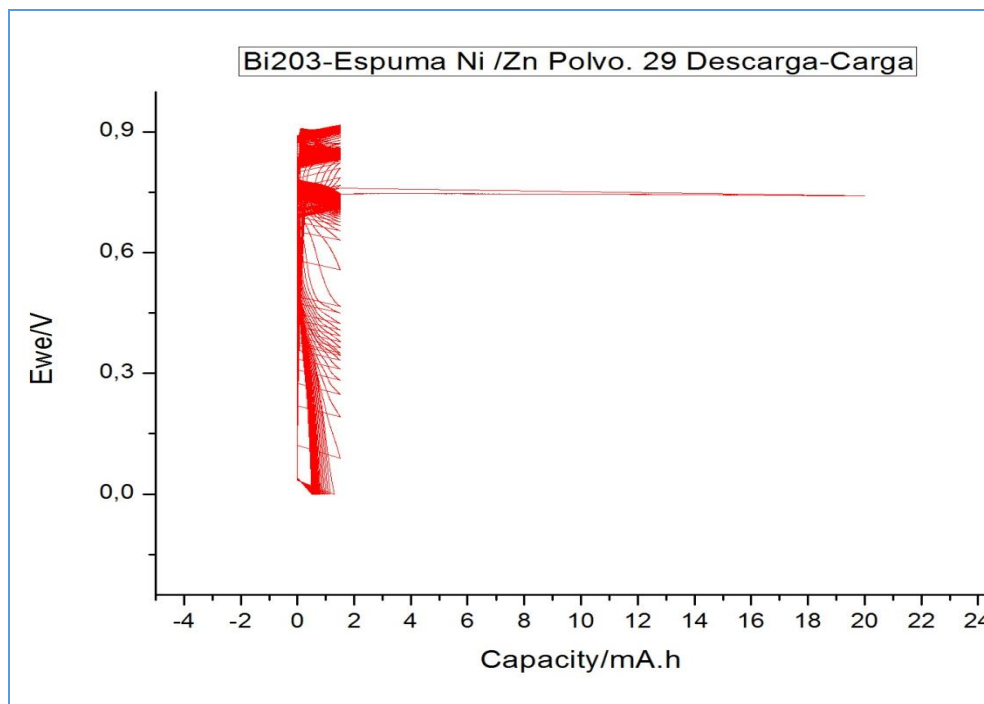


Ilustración 14: Curvas de cara y descarga del ensayo 29. Se realizaron 142 ciclos. Batería de membrana  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Espuma Ni/PVA-KOH/Zn

Para este tipo de ensayos también empleamos cátodos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con níquel, pero en lugar de utilizarlo en espuma, lo hicimos utilizándolo en forma de malla, para ver si mejoraba en mayor o menor medida la conductividad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , con respecto a la espuma de níquel utilizada anteriormente.

Como ejemplo de estas tenemos el ensayo número 81. En este caso, se utilizó una batería de membrana con un cátodo de 0,1989 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (68,06



mAh de capacidad teórica) con malla de níquel, electrolito sólido de PVA-KOH y ánodo de polvo de Zn.

En la Ilustración 15 se muestra la primera curva de descarga y un ciclo de carga y descarga. Observamos que durante la primera descarga el potencial se mantiene estable a 0,72 V, y conseguimos descargar 60,9 mAh, es decir, un 88,7 % de la capacidad teórica. A continuación, pasamos a la carga, con un potencial por encima de 0,85 V hasta llegar a los 42 mAh, donde se produce un salto en el potencial hasta los 2,05 V. En la siguiente descarga potencial se mantiene entre 0,73 y 0,74 V hasta conseguir una capacidad de 49 mAh. Este valor es parecido al obtenido durante la recarga, pero menor a la capacidad resultante en el primer proceso de descarga.

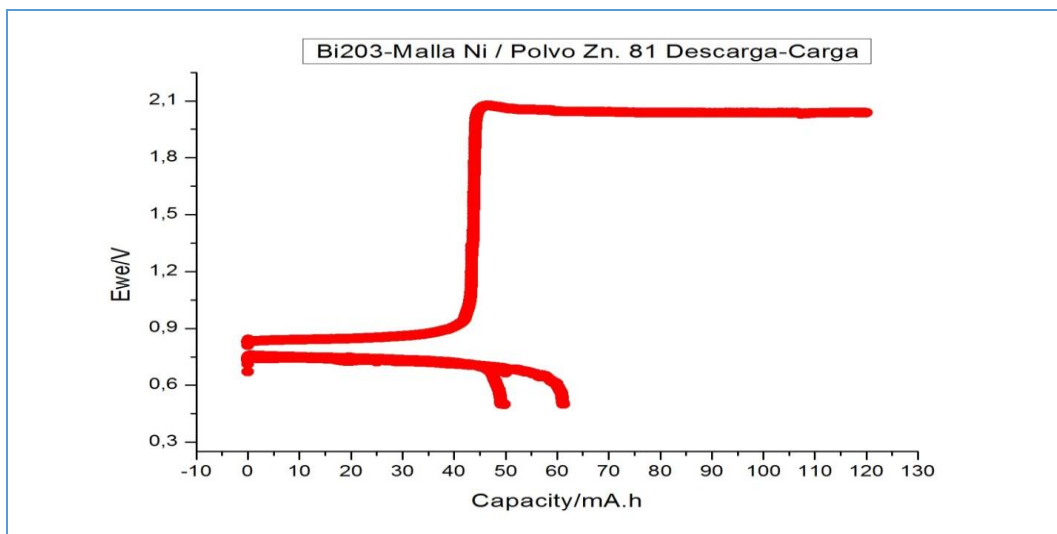


Ilustración 15: Curva de descarga del ensayo 81. Batería de membrana  $Bi_2O_3$ -Malla Ni/PVA-KOH/Zn

Experimento muy similar al anterior, pero intercalando una película de celofán entre el electrodo positivo y la membrana de PVA-KOH, se describe a continuación (ilustración 16). El celofán se usa como separador en las baterías para separar los componentes de la misma. Este caso se trata también de otra

batería de membrana, con un cátodo de 0,1505 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (51,9 mAh de capacidad teórica) con malla de níquel, electrolito sólido de PVA-KOH y ánodo de polvo de Zn, además de la película de celofán. La finalidad de esta prueba era tratar de saber si parte del Bi difundía hacia el electrolito, de ahí la pérdida de capacidad que se observa durante la recarga.

En este ensayo se obtuvo una capacidad de descarga de 51,94 mAh a una intensidad de 3 mAh y potencial comprendido entre los 0,74 al comienzo de la descarga y 0,61 V al final. Es decir, que se consiguió descargar el 100% de la capacidad teórica de la batería.

Durante la recarga, esta se mantuvo a un potencial entre 0,86 y 0,98 V hasta que llegó a los 26,5 mAh donde da un salto hasta los 1,15 V. Ahí se mantiene por poco tiempo y al llegar a los 29,6 mAh da un salto hasta los 2 V y se mantiene ahí hasta el final del ensayo.

Este experimento parece indicar que no se pierde bismuto por difusión hacia el electrolito. Lo cual parece razonable, ya que, al descargar el 100%, todo el bismuto estaría como Bi metálico y en este estado es mayor la dificultad para que se transfiera al electrolito. Ante este resultado, es más plausible pensar que parte del Bi metal queda aislado y que, al no estar conectado con el colector de corriente, nos es posible su reducción

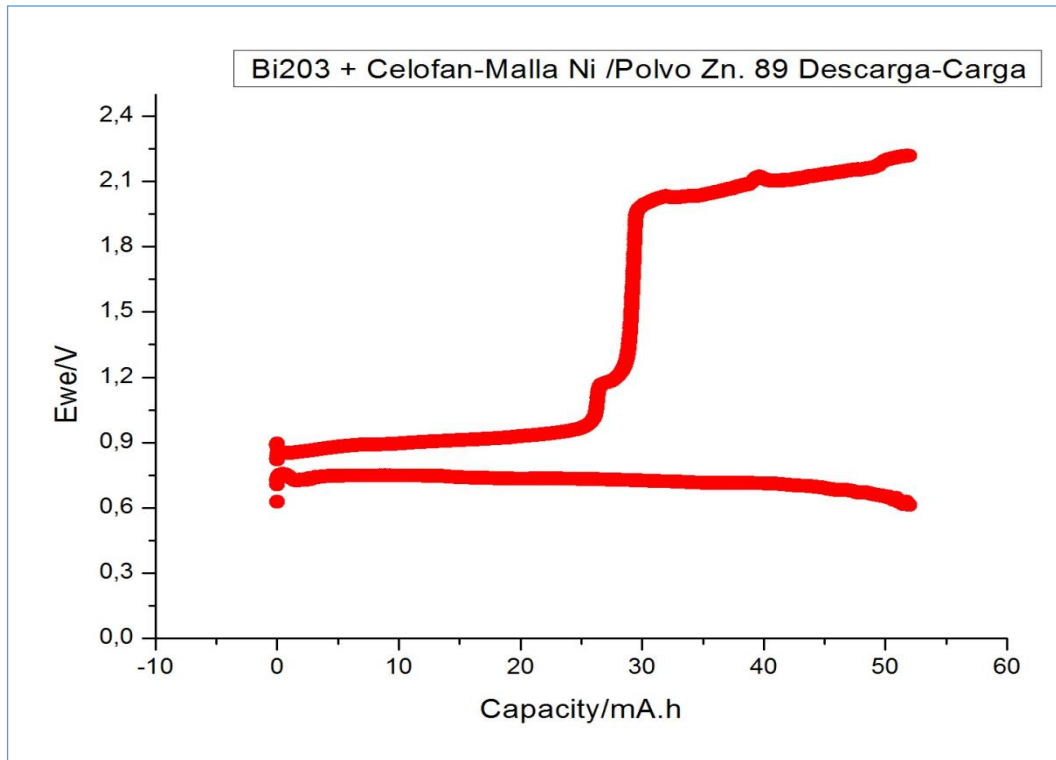


Ilustración 16: Curva de descarga del ensayo 89. Batería de membrana Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MallaNi-Celofan/PVA-KOH/Zn.

## 4.2. Baterías líquidas

### 4.2.1. Pruebas de descarga-carga

Para las baterías con electrolito líquido también se realizaron ensayos de carga y descarga, con el fin de comprobar la reversibilidad del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en este tipo de baterías.

En uno de los ensayos de este tipo se realizó usando una batería líquida cerrada compuesta por; un electrodo positivo compuesto por dos pastillas en contacto, la primera contenía 0,4476 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con espuma de níquel y, la segunda, era de carbón black más espuma de níquel. El carbón black se utilizó para intentar mejorar la conductividad del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante el ensayo. El electrolito

era una disolución de KOH 6M y el ánodo una lámina de Zn metálico. Dicha batería tenía una capacidad teórica de 156,6 mAh.

En la Ilustración 17 tenemos representado el 4º ciclo de los 8 que se obtuvieron durante este ensayo. Observamos que, durante la carga, esta comienza dando un salto en el potencial desde los 0,8 V hasta 1 V. El potencial se mantiene estable hasta los 75 mAh, aproximadamente. Esta capacidad de carga coincide con el punto en el que se observa la caída de potencial durante la descarga, es decir, logramos recargar todo lo que se descargó. A partir de aquí, el potencial va aumentando paulatinamente hasta alcanzar los 1,2 V aproximadamente, cuando la capacidad es de 100 mAh. Sin embargo, en ningún momento se observa el salto brusco de potencial obtenido durante las recargas realizadas con electrolito de PVA-KOH.

Apreciamos también que durante la descarga el potencial se mantiene entre 0,77 V al comienzo y 0,71 V cuando alcanza los 75 mAh. Al final de la descarga, hasta llegar a los 0,5 V, la capacidad obtenida es de 80,8 mAh, o sea, el 51 % de la capacidad teórica inicial.

Continuando con las baterías líquidas cerradas, ahora describiremos otro ensayo realizado (Ilustración18). Para éste se utilizó una batería líquida cerrada, compuesta por un electrodo positivo con 0,1805 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (62,2 mAh de capacidad teórica), electrodo negativo de lámina de zinc y, como electrolito, una disolución de KOH 6M. En este ensayo se lograron 8 ciclos de carga y descarga hasta que la batería dejó de funcionar. La descarga máxima que se consiguió fue de 36,2 mAh, un 58,19 % de la capacidad teórica.

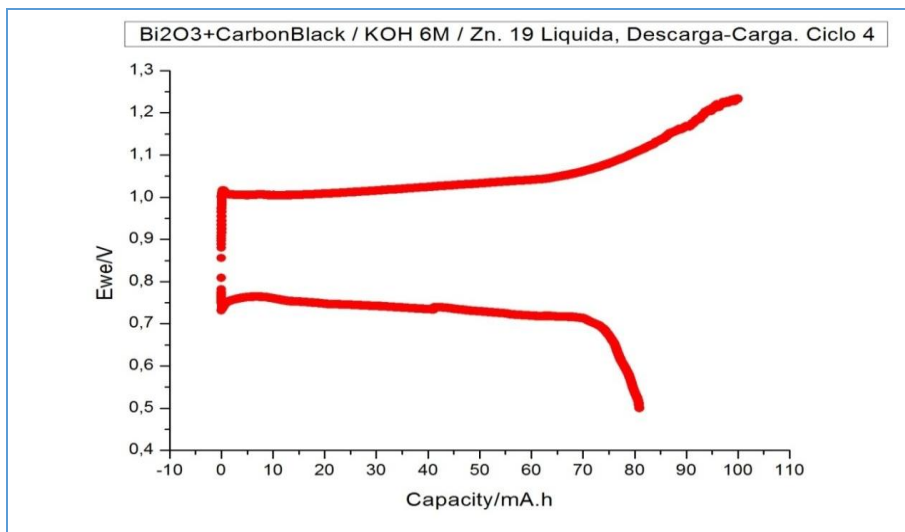


Ilustración 17: Curva de descarga del ensayo 19. Batería líquida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ +Espuma Ni-CBlack +Espuma Ni / KOH 6M/Zn.

A continuación, vamos a comentar el ciclo 5 del ensayo; en primer lugar, observamos que el proceso de carga comienza a un potencial elevado de 1,14 V, que desciende hasta los 1,09 V, pero que va ascendiendo ligeramente durante la carga, hasta terminar en 1,21 V y 34,6 mAh de capacidad.

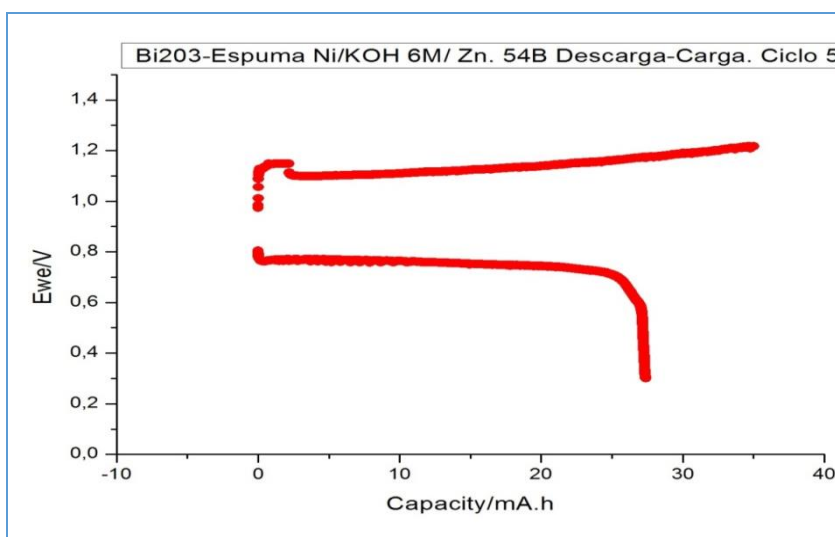


Ilustración 18: Curva de descarga del ensayo 54B. Batería líquida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ +Espuma Ni / KOH 6M/Zn.

La descarga que sigue lo hace a un potencial estable de 0,74 V, que se mantiene así hasta los 27,38 mAh de capacidad, donde la batería pasa a cargar. Tanto la carga como la descarga se hacen a una intensidad de 3 mA.

Siguiendo con este tipo de ensayos, en la ilustración 19 se empleó otra batería líquida cerrada compuesta por; cátodo con 0,1022g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (35,2 mAh de capacidad teórica), electrolito líquido de KOH 6M y ánodo de lámina de zinc. En este ensayo se lograron 4 ciclos de carga y descarga hasta que la batería dejó de funcionar. La descarga máxima que se obtuvo fue de 29,1 mAh, un 82,67 % de la capacidad teórica. Las descargas y las cargas de la batería se hicieron a una intensidad de 3 mA.

Como se puede observar en la Ilustración 19, las descargas se realizan a un potencial estable de 0,7 V. La primera descarga alcanzó los 29,1 mAh de capacidad, la segunda 26,03 mAh, la tercera 15,05 y la cuarta apenas alcanzó los 0,66 mAh.

En cuanto a las cargas, la primera alcanza una capacidad de 29,12 mAh de capacidad a una intensidad de 1,1 V, mientras que la segunda alcanza los 40 mAh, comenzando a un potencial de 0,9 V, que asciende a los 2,1 al llegar a los 30 mAh. De nuevo se observa el salto de potencial que se obtuvo en las baterías con membrana PVA-KOH. Sin embargo, en esta ocasión, este salto se obtiene una vez que se ha alcanzado el valor de capacidad descargado. Por tanto, es lógico que se observe este salto, ya que no hay más material activo para que sea cargado.

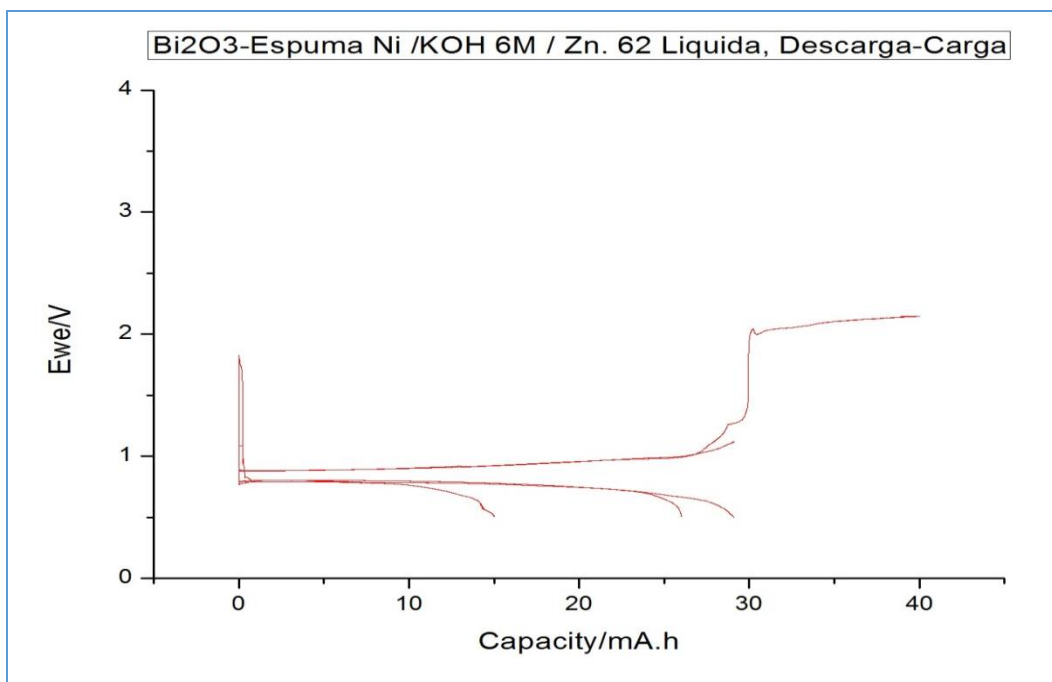


Ilustración 19: Curva de descarga del ensayo 62. Batería líquida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ +Espuma Ni / KOH 6M/Zn.

A continuación, vamos a comentar uno de los últimos ensayos que se llevaron a cabo; uno de carga y descarga con una batería líquida abierta.

La batería estaba compuesta por un electrodo positivo con 0,2112g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (72,88 mAh de capacidad teórica), una doble malla de níquel, electrolito líquido de de KOH 6M y electrodo negativo de lámina de zinc. En este ensayo se alcanzaron 11 ciclos de carga y descarga hasta que la batería dejó de funcionar. La descarga máxima que se obtuvo fue de 70,2mAh, un 96,32 % de la capacidad teórica. Las descargas y las cargas de la batería se hicieron a una intensidad de 20 mA. Esta intensidad es un aumento significativo con respecto a las que se usaron en las baterías de electrolito de gel polimérico.

En la Ilustración 20 observamos claramente cómo las dos primeras descargas alcanzaron mayor capacidad que el resto. Concretamente la primera alcanzó los 70,2 mAh. Durante la descarga se han observado dos procesos. El

primero mantiene un potencial estable de  $\sim 0,78$  V, mientras que en el segundo el potencial se mantiene en torno a los 0,5 V. En el resto de descarga volvió a observarse este doble proceso, los cuales aún no se han podido explicar. En la segunda descarga se alcanzaron los 70 mAh de capacidad, mientras que el resto de ciclos suministraron, en todos los casos, una capacidad de 59,5 mAh.

En cuanto a las cargas, estas se realizaron a un potencial más o menos estable de 0,9 V, que ascendió hasta los 1,07 V al final del proceso de carga, llegando a los 60 mAh de capacidad.

Una vez más, el salto de potencial que se obtuvo en las baterías con membrana PVA-KOH no se observa, lo cual es indicativo de que el uso del electrolito líquido evita este comportamiento. Una posible explicación es que el electrolito líquido puede acceder con mayor facilidad a la totalidad de las

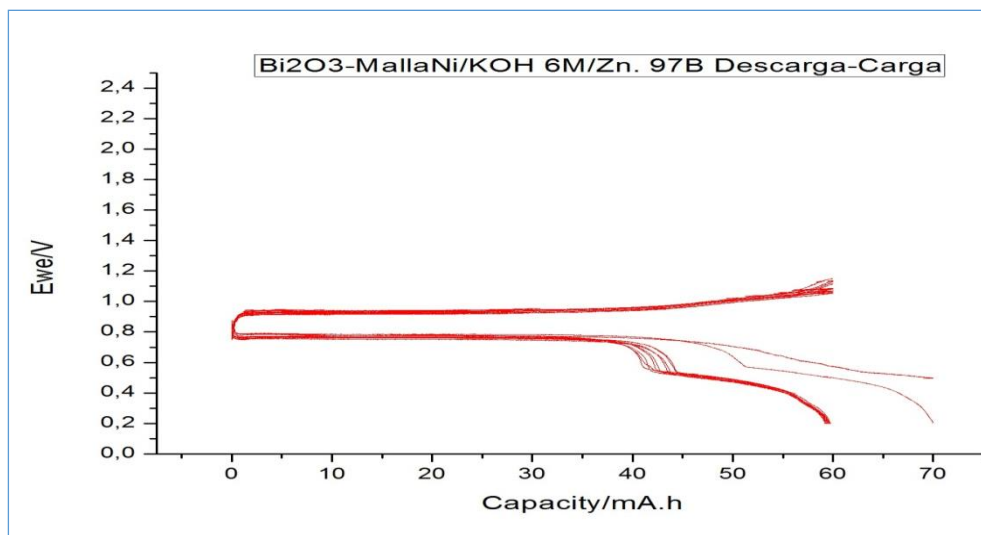


Ilustración 20: Curva de descarga del ensayo 97B. Batería líquida abierta Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Malla Ni / KOH 6M/Zn.

regiones del electrodo positivo, evitando que se creen islas de Bi metal, las cuales dejen de estar en contacto con el colector de corriente. Por tanto, el



electrolito líquido parece favorecer una reducción del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  más homogénea, lo que facilita que todo el Bi metal que se obtiene durante la descarga, pueda ser oxidado a  $\text{Bi}^{3+}$  durante el proceso de recarga.

Para poner de manifiesto la reversibilidad del electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se ha realizado una nueva prueba, en la que se llevaron a cabo 70 ciclos consecutivos (Ilustración 21): inicialmente se efectuaron 3 ciclos de carga y descarga hasta aproximadamente 50 mAh, posteriormente se realizaron 63 ciclos de 5 mAh y, por último, otros 4 ciclos en los que se alcanzaron los 40 mAh.

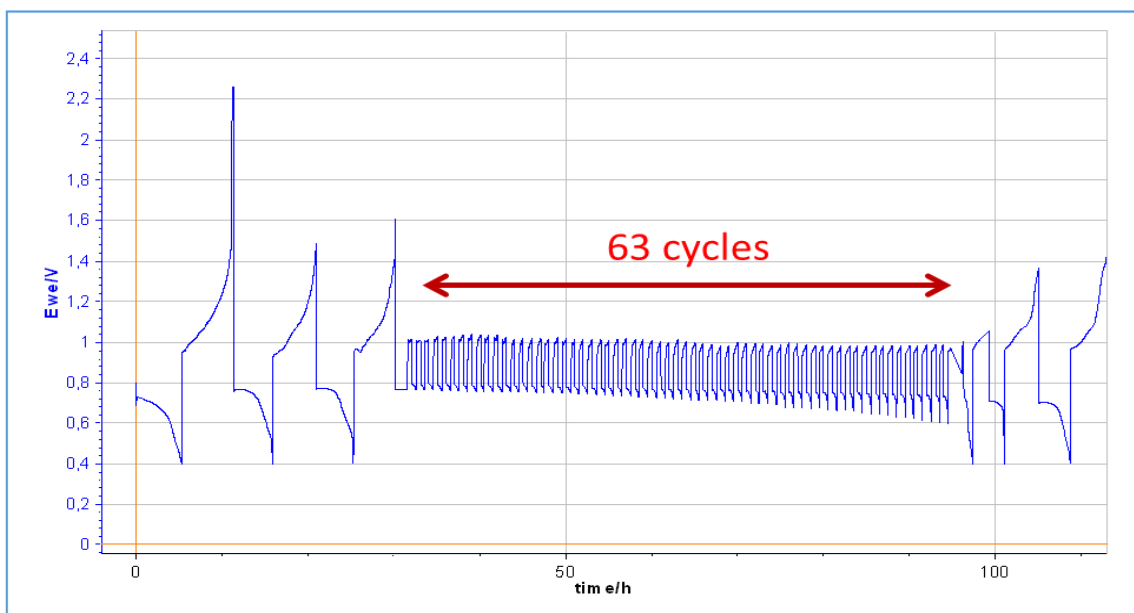
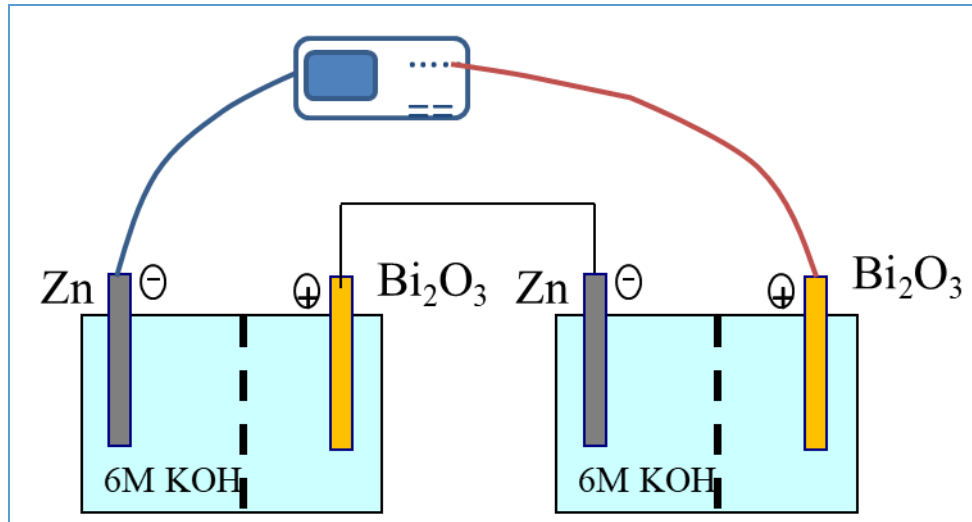


Ilustración 21: Ciclos de carga y descarga del ensayo 105. Batería líquida abierta  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ +Malla Ni / KOH 6M/Zn.

#### 4.2.2. Baterías Líquidas con celdas en serie.

Como se ha puesto de manifiesto en esta memoria, los voltajes de descarga obtenidos oscilan siempre entre 0,7 y 0,8 V. Este potencial es bajo para poder ser utilizado en muchos dispositivos. Sin embargo, el valor de

potencial obtenido puede incrementarse colocando en serie varias celdas electroquímicas (Esquema III).



Esquema III. Batería Líquida con doble celda Zn/KOH 6M/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

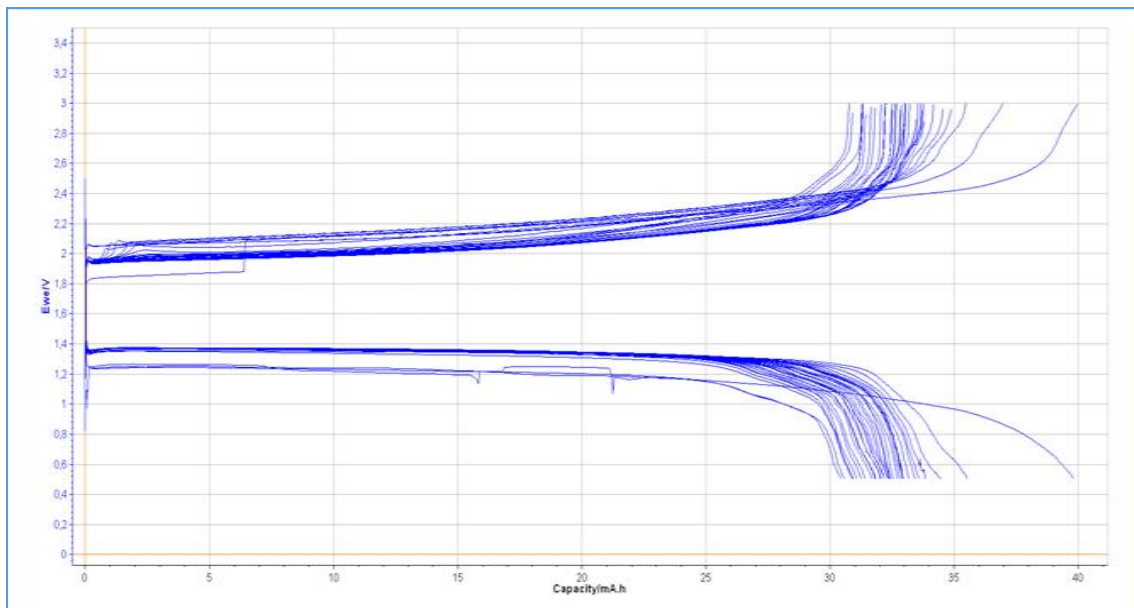


Ilustración 22: Ciclos de carga y descarga del ensayo de dos baterías líquida abierta en serie Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Malla Ni / KOH 6M/Zn.

De esta forma, se ha realizado una prueba adicional en la que se conectan dos celdas Zn/KOH 6M/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en serie, para duplicar el potencial

obtenido por estas baterías (Ilustración 22). En esta prueba se han llevado a cabo 33 ciclos consecutivos. Las curvas obtenidas son muy próximas en todos los ciclos, observándose una buena eficiencia de carga y descarga.

Además, como se observa en la figura, el potencial de descarga se encuentra en un rango comprendido entre 1,2 y 1,4 V, con lo que se consigue duplicar el potencial que se obtiene en una sola celda.

### **4.3.Caracterización del electrodo de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

#### **4.3.1.Análisis XRD**

Tras los ensayos con las baterías, se quería confirmar que se había producido la reducción de Bi<sup>3+</sup> a Bi metálico durante los procesos de descarga, mientras que en la recarga se lleva a cabo la oxidación del Bi metálico a Bi<sup>3+</sup>. Para ello, se realizaron una serie de mediciones espectroscópicas en el SAIT de la Universidad Politécnica de Cartagena.

En la ilustración 23 vemos una comparación entre distintos difractogramas XRD. En ella se incluyen los resultados obtenidos para un electrodo de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, recién preparado, y otro que ha sido sumergido en una disolución de KOH 6M, aunque no fue sometido a ningún proceso de carga y descarga. Además, se incluyen los registros XRD de dos electrodos de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sometidos uno a un proceso de carga y otro a un proceso de descarga y carga. Estos electrodos se emplearon en baterías de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni /PVA-KOH/Zn, es decir, en las baterías de membrana que comentábamos con anterioridad.

Como podemos comprobar, el electrodo de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que no ha sido sometido a ensayos coincide con la ficha 04-007-1443, correspondiente a la

estructura en fase beta ( $\beta$ ) del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Pero, si sumergimos este mismo electrodo en una disolución 6M de KOH, el óxido de bismuto se reestructura hasta alcanzar una fase alfa ( $\alpha$ ) (ficha 04-003-2034).

Por otra parte, el electrodo que ha sido descargado (azul) coincide con el patrón del bismuto metálico (ficha 00-044-1246), lo que confirma la reducción de  $\text{Bi}^{3+}$  a Bi metálico durante el proceso de descarga. Además, el electrodo que ha sido descargado y cargado (rojo), se aproxima mucho al patrón del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en fase  $\alpha$ , lo que nos indica que durante el proceso de carga hemos recuperado el material y este puede volver a ser descargado.

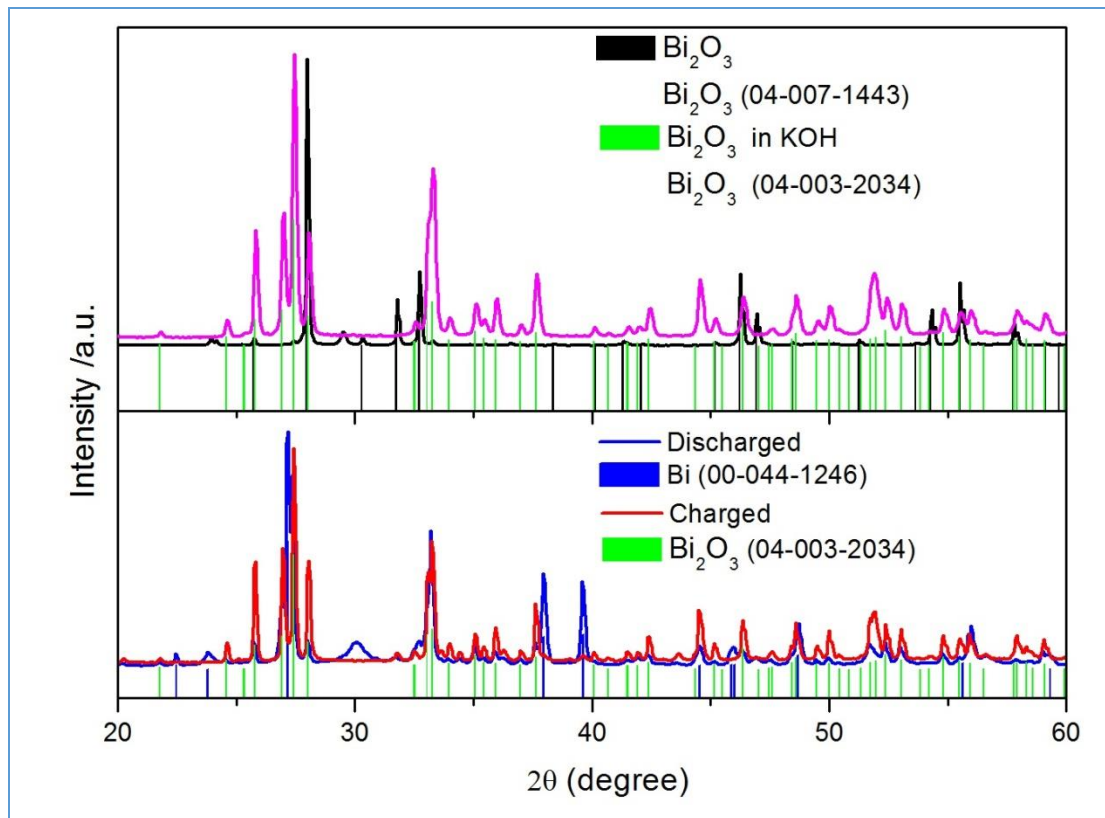


Ilustración 23: Patrones XRD del electrodo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en diferentes estados de carga

### 4.3.2. Análisis SEM

Los cambios producidos en el electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , durante los procesos de carga y descarga, pueden ser observados a simple vista, tal y como se muestra a continuación, en la Ilustración 24.



Ilustración 24: Diferentes estados del Bismuto durante los ensayos. De izquierda a derecha: Descarga completa, carga parcial y carga completa.

Tal y como podemos ver arriba, la imagen de la izquierda se corresponde con una descarga completa, donde el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se ha reducido a Bi metálico, de ahí el color oscuro del material. La imagen del centro se corresponde con un proceso de carga a medio realizar, aquí podemos ver los dos estados del bismuto; la parte cargada se observa en un tono amarillento claro y se corresponde con el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que se está recuperando, mientras que la parte aun sin cargar, la más oscura, se corresponde con el Bi metálico.

En último lugar observamos el electrodo completamente cargado. Aquí se observa que toda la superficie se encuentra del color amarillo pálido correspondiente al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

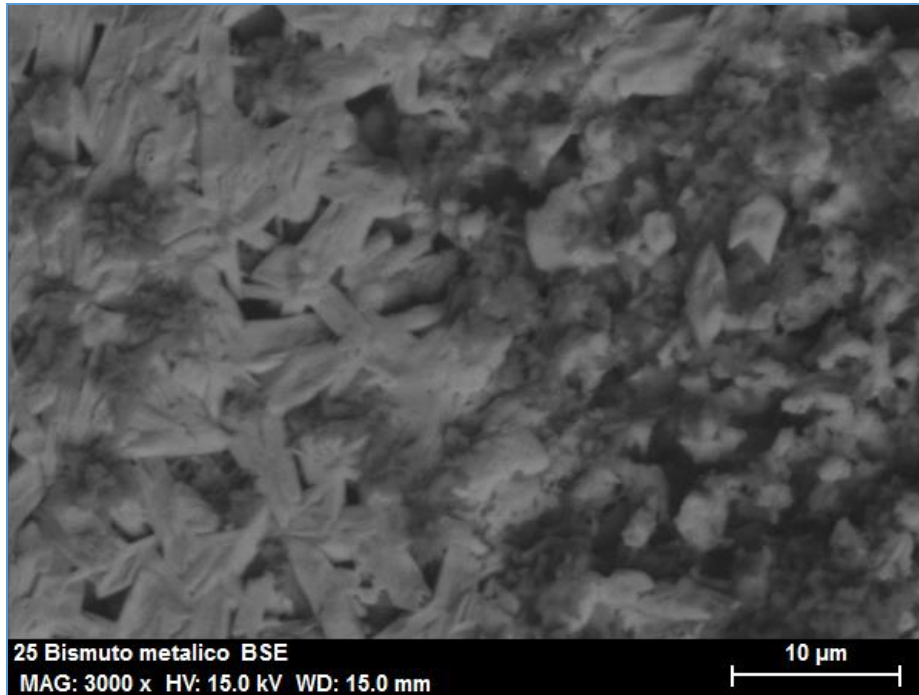


Ilustración 25: Imagen SEM de un electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  descargado.

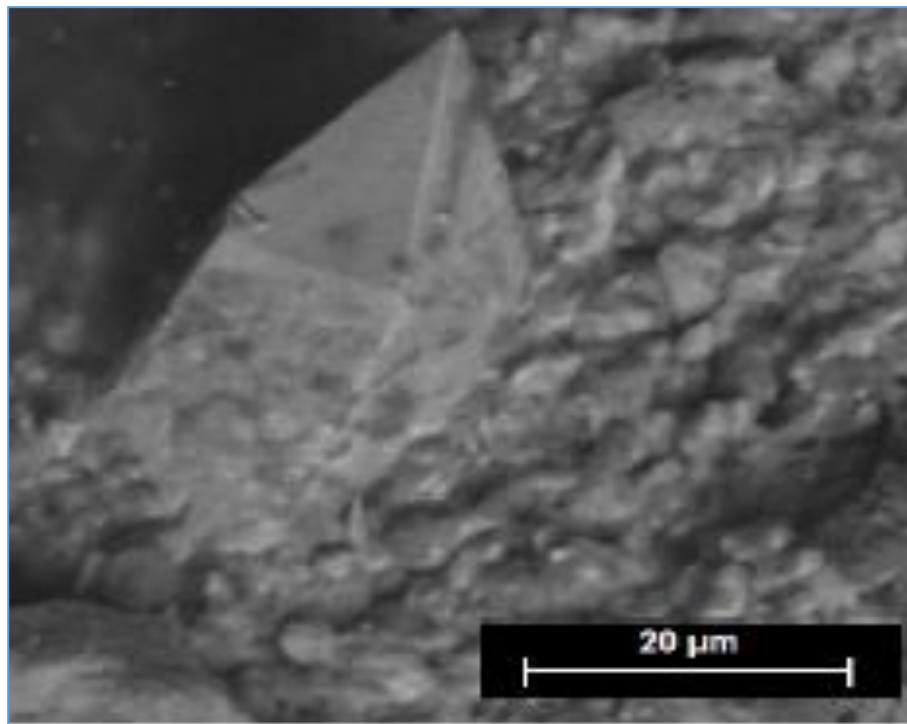


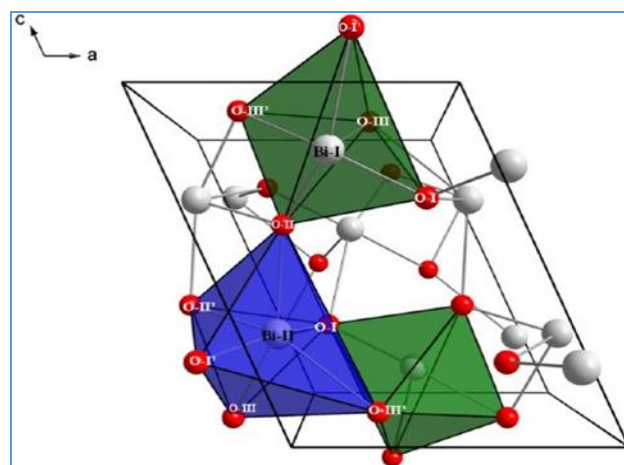
Ilustración 26: Imagen SEM de un electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  recargado.

Este cambio de morfología, que es posible observar a simple vista, nos ha llevado a analizar estos cambios usando la Microscopía Electrónica de

59

Barrido (SEM). La Ilustración 25 muestra la imagen obtenida para un electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  descargado, mientras que en la Ilustración 26 se presenta la imagen de un electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que ha sido descargado y posteriormente cargado.

Como puede observarse, la morfología observadas en un electrodo descargado y otro recargado son muy diferentes. Durante la recarga, el Bi metálico se oxida, formándose  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . La estructura que se observa en la Ilustración 25 concuerda muy bien con la de la Bismita, que se suele encontrar en condiciones de ambiente. Esta estructura presenta una fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , con cristalitas con grupo especial  $P21/c$ , como ha sido deducido de los difractogramas obtenidos para el electrodo recargado. En esta fase, la celda unidad contiene dos tipos de átomos de Bi (Bi-I y Bi-II) y tres de átomos de O (O-I, O-II y O-III). Los dos tipos de Bi están coordinados por átomos de O de diferente manera: Bi-I está coordinado por cinco O, mientras que el Bi-II está coordinado por seis átomos de O. Estas formas de coordinación concuerdan claramente con la estructura observada en el Esquema IV, correspondiente a la fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  monoclinica<sup>36</sup>.



Esquema IV. Estructura Cristalina del  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  monoclinico.

## 5. Conclusiones

Durante la realización de este estudio, hemos podido comprobar cómo ha sido posible la confección de baterías de zinc recargables utilizando electrodos positivos hechos con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Estos electrodos han sido probados en dos tipos de baterías, baterías de membrana, que utilizaban un electrolito gel polimérico de PVA-KOH, y baterías líquidas donde el electrolito era una disolución 6M de KOH. En ambos casos el ánodo era Zn metálico, uno en polvo y otro en láminas. Ambas configuraciones han sido probadas en un número elevado de experimentos, de los que podemos extraer las siguientes conclusiones:

Los valores de capacidad, medida en mAh, han superado el 80% de la capacidad teórica. Calculada teniendo en cuenta la cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  inicial que se incluyó en el electrodo positivo. En algunos casos se han alcanzado valores superiores al 95%, e incluso, el 100%. Esto nos permite concluir que la eficiencia de descarga de los electrodos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es muy alta, aprovechándose casi la totalidad del material activo.

Además, el potencial de descarga, así como el de recarga, es muy estable, aunque un poco bajo, en torno a los 0,7-0,8 V.

Cuando las baterías eran recargadas, se ha observado una mínima diferencia entre el potencial de carga y de descarga, no superior al 150 mV, lo que nos confirma que la energía empleada para la recarga es poco mayor que la que suministra nuestra batería, durante la descarga.

En las baterías que usan membrana polimérica de PVA-KOH se ha observado que no todo el Bi metálico obtenido durante la descarga era



reoxidado, formando  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , durante la recarga. Por lo general, más de un 20 % de la capacidad descargada no era recuperada. Este resultado debe estar relacionado con la presencia de islotes de Bi metálico que quedan desconectados del colector y que, por tanto, no pueden reoxidarse.

Este comportamiento disminuyó drásticamente en batería líquidas, lo que parece indicar que este electrolito no favorece la formación de estas islas de Bi metálico.

Se han conseguido llevar a cabo un alto número de ciclos de carga y descarga, tanto en las baterías líquidas como en las de membrana polimérica. Lo que nos demuestra la buena reversibilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Las medidas XRD han confirmado que durante la descarga se forma Bi metálico, mientras que en la recarga se vuelve a obtener un patrón que se corresponde claramente con una estructura tipo  $\alpha$  de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Las imágenes de SEM han confirmado la reestructuración de la superficie del electrodo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Después de la recarga se observa una estructura típica de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  monoclinico, que coincide perfectamente con la celda unidad publicada anteriormente.

En conclusión; debido a su coste, baja toxicidad, su estabilidad electroquímica y su alta reversibilidad, podemos afirmar que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es un candidato muy a tener en cuenta de cara al futuro para su utilización como electrodo positivo en baterías de zinc.

## 6. Referencias bibliográficas

- (1) Condurache-Bota, S. Bismuth Oxide Thin Films for Optoelectronic and Humidity Sensing Applications. In *Bismuth - Advanced Applications and Defects Characterization*; InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75107>.
- (2) Emas, R. The Concept of Sustainable Development: Definition and Defining Principles. **2015**, 3.
- (3) Castro-Martínez, C.; Beltrán-Arredondo, L. I.; Ortiz-Ojeda, J. C. Producción de biodiesel y bioetanol: ¿una alternativa sustentable a la crisis energética? *Ra Ximhai* **2012**, 93–100. <https://doi.org/10.35197/rx.08.03.e2.2012.09.cc>.
- (4) Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development. In *A New Era in Global Health*; Rosa, W., Ed.; Springer Publishing Company: New York, NY, 2017. <https://doi.org/10.1891/9780826190123.ap02>.
- (5) Energías renovables Vs combustibles fósiles -, 2017.
- (6) Electricity Storage and Renewables: Costs and Markets to 2030. **2030**, 132.
- (7) Li, Y.; Dai, H. Recent Advances in Zinc–Air Batteries. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43 (15), 5257–5275. <https://doi.org/10.1039/C4CS00015C>.
- (8) Tafur, J. P.; Fernández Romero, A. J. Electrical and Spectroscopic Characterization of PVdF-HFP and TFSI-Ionic Liquids-Based Gel Polymer

Electrolyte Membranes. Influence of ZnTf<sub>2</sub> Salt. *Journal of Membrane Science* **2014**, *469*, 499–506. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.007>.

(9) Abad, J.; Santos, F.; Tafur, J. P.; Urbina, A.; Román, E.; González-Martínez, J. F.; Rubio-Zuazo, J.; Castro, G. R.; Fernández Romero, A. J. A Synchrotron X-Ray Diffraction and Hard x-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Zn Negative Electrodes at Different Charge and Discharge States of Zn/MnO<sub>2</sub> Batteries Using an Ionic Liquid-Based Gel Polymer Electrolyte. *Journal of Power Sources* **2017**, *363*, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.082>.

(10) Santos, F.; Abad, J.; Vila, M.; Castro, G. R.; Urbina, A.; Fernández Romero, A. J. In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Study of Zn/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrodes Prior to and during Discharge of Zn-Air Batteries: Influence on ZnO Deposition. *Electrochimica Acta* **2018**, *281*, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.138>.

(11) Santos, F.; Tafur, J. P.; Abad, J.; Fernández Romero, A. J. Structural Modifications and Ionic Transport of PVA-KOH Hydrogels Applied in Zn/Air Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *850*, 113380. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113380>.

(12) Toussaint, G.; Stevens, P.; Akrou, L.; Rouget, R.; Fourgeot, F. Development of a Rechargeable Zinc-Air Battery; Vancouver, Canada, 2010; pp 25–34. <https://doi.org/10.1149/1.3507924>.

(13) COLLINS, D. *Handbook of Batteries and Fuel Cells* By David Linden, Published by McGraw-Hill Book Company GmbH., Hamburg, F.R.G.,

1984; 1024 Pp.; Price DM 258.80.; 1986; Vol. 17. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(86\)80059-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(86)80059-3).

(14) Feng, X.; Ouyang, M.; Liu, X.; Lu, L.; Xia, Y.; He, X. Thermal Runaway Mechanism of Lithium Ion Battery for Electric Vehicles: A Review. *Energy Storage Materials* **2018**, *10*, 246–267. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.013>.

(15) Luntz, A. C.; McCloskey, B. D. Nonaqueous Li–Air Batteries: A Status Report. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (23), 11721–11750. <https://doi.org/10.1021/cr500054y>.

(16) R. Mainar, A.; Leonet, O.; Bengoechea, M.; Boyano, I.; de Meatza, I.; Kvasha, A.; Guerfi, A.; Alberto Blázquez, J. Alkaline Aqueous Electrolytes for Secondary Zinc-Air Batteries: An Overview. *International Journal of Energy Research* **2016**, *40* (8), 1032–1049. <https://doi.org/10.1002/er.3499>.

(17) Santos, F.; Abad, J.; Vila, M.; Castro, G. R.; Urbina, A.; Romero, A. J. F. In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Study of Zn/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrodes Prior to and during Discharge of Zn-Air Batteries: Influence on ZnO Deposition. *Electrochimica Acta* **2018**, *281*, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.138>.

(18) Zhang, Z.; Yang, Z.; Huang, J.; Feng, Z.; Xie, X. Enhancement of Electrochemical Performance with Zn-Al-Bi Layered Hydrotalcites as Anode Material for Zn/Ni Secondary Battery. *Electrochimica Acta* **2015**, *155*, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.145>.

(19) Pei, P.; Wang, K.; Ma, Z. Technologies for Extending Zinc–Air Battery’s Cyclelife: A Review. *Applied Energy* **2014**, *128*, 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.095>.

(20) Pan, J.; Ji, L.; Sun, Y.; Wan, P.; Cheng, J.; Yang, Y.; Fan, M. Preliminary Study of Alkaline Single Flowing Zn–O<sub>2</sub> Battery. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (11), 2191–2194. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.028>.

(21) Zhang, X. G. Fibrous Zinc Anodes for High Power Batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *163* (1), 591–597. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.034>.

(22) Khor, A.; Leung, P.; Mohamed, M. R.; Flox, C.; Xu, Q.; An, L.; Wills, R. G. A.; Morante, J. R.; Shah, A. A. Review of Zinc-Based Hybrid Flow Batteries: From Fundamentals to Applications. *Materials Today Energy* **2018**, *8*, 80–108. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.12.012>.

(23) Bockris, J. O.; Nagy, Z.; Damjanovic, A. On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *119* (3), 285. <https://doi.org/10.1149/1.2404188>.

(24) Gujar, T. P.; Shinde, V. R.; Lokhande, C. D.; Mane, R. S.; Han, S.-H. Bismuth Oxide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Method: Annealing Effect. *Applied Surface Science* **2005**, *250* (1–4), 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.12.050>.

(25) Fergus, J. W. Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2006**, *162* (1), 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>.

(26) Fan, H. J.; Werner, P.; Zacharias, M. Semiconductor Nanowires: From Self-Organization to Patterned Growth. *Small* **2006**, *2* (6), 700–717. <https://doi.org/10.1002/smll.200500495>.

(27) Hu, Q.; Wang, J.; Zhao, Y.; Li, D. A Light-Trapping Structure Based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Islands with Highly Crystallized Sputtered Silicon for Thin-Film Solar Cells. *Opt. Express* **2011**, *19* (S1), A20. <https://doi.org/10.1364/OE.19.000A20>.

(28) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Springer US, 1999.

(29) Hu, C.-C. Cyclic Voltammetric Deposition of Hydrous Ruthenium Oxide for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (7), 2465. <https://doi.org/10.1149/1.1391956>.

(30) Zheng, J. P. The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (6), 2026. <https://doi.org/10.1149/1.1837738>.

(31) Hu, C. Ideal Capacitive Behavior of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4* (2), 105–109. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00285-5](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00285-5).

(32) Qiu, Y.; Yang, M.; Fan, H.; Zuo, Y.; Shao, Y.; Xu, Y.; Yang, X.; Yang, S. Nanowires of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Phase-Selective Synthesis and Application in Photocatalysis. *CrystEngComm* **2011**, *13* (6), 1843–1850. <https://doi.org/10.1039/C0CE00508H>.

(33) Huang, X.; Yan, J.; Zeng, F.; Yuan, X.; Zou, W.; Yuan, D. Facile Preparation of Orange-like Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microspheres for High Performance

Supercapacitor Application. *Materials Letters* **2013**, *90*, 90–92.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.019>.

(34) Ma, X.-J.; Zhang, W.-B.; Kong, L.-B.; Luo, Y.-C.; Kang, L.  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An Underlying Negative Electrode Material Obeyed Electrode Potential over Electrochemical Energy Storage Device. *Electrochimica Acta* **2016**, *192*, 45–51.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.154>.

(35) Wang, H.-W.; Hu, Z.-A.; Chang, Y.-Q.; Chen, Y.-L.; Lei, Z.-Q.; Zhang, Z.-Y.; Yang, Y.-Y. Facile Solvothermal Synthesis of a Graphene Nanosheet–Bismuth Oxide Composite and Its Electrochemical Characteristics. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (28), 8974–8980.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.048>.

(36) A L J Pereira, D Errandonea, A Beltrán, L Gracia, O Gomis, J A Sans, B García-Domene, A Miquel-Veyrat, F J Manjón, A Muñoz, C Popescu “Structural study of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under pressure” *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 475402, 2013