



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Análisis de la composición de ánodos de zinc para una descarga eficiente en baterías de Zn-aire

Director: Antonio J. Fernández Romero

Autor: Rubén Villaescusa Leal



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 15 de Diciembre de 2017

Índice

1. HISTORIA DE LA PILA	4
1.1. Primera batería	5
1.2. La era del litio	5
1.3. Baterías de flujo, el futuro	5
2. INTRODUCCIÓN.....	7
2.1. ¿Qué es la electroquímica?	7
2.2. Celdas electroquímicas	7
2.3. Baterías metal-aire	13
2.4. Problemas de las baterías metal-aire.....	14
2.5. Baterías Zn-aire.....	14
Ventajas batería Zn-aire.....	15
Deficiencias batería Zn-aire.....	16
Estructura de una batería Zn-aire.....	16
Ánodo	18
Separador y electrolito.....	20
Cátodo.....	21
2.6. Comparación con otras baterías	23
2.7. Baterías Zn-aire vs Li-aire	25
3. APLICACIONES	26
3.1. Automoción	26
3.2. Aplicaciones militares.....	26
3.3. Audífonos.....	28
3.4. Acondicionamiento de red	28

4.	MATERIAL Y MÉTODOS	29
4.1.	MATERIALES USADOS	29
4.2.	MÉTODOS	33
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
5.1.	Descargas de baterías con 100% Zn	36
5.2.	Descargas de baterías con la mezcla Zn-ZnO.....	38
5.3.	Descarga de ánodo con mezcla Zn-ZnO-CB.	39
5.4.	Descarga de ánodo con mezcla Zn-ZnO-CB-MC.....	41
5.5.	Descarga ánodos de Zn + Polvo de vidrio	44
5.6.	Descarga de ánodos de Zn + ZnO + Polvo de vidrio.....	45
6.	CONCLUSIONES.....	47
7.	BIBLIOGRAFÍA	49

1. HISTORIA DE LA PILA

La fascinación por la electricidad y el deseo de producirla y guardarla han estado latentes desde tiempos antiguos. Algunas civilizaciones ya vislumbraban la necesidad e importancia de acumular energía de alguna forma, y lograron identificar las primeras piezas del rompecabezas. En la antigua Mesopotamia descubrieron que el bronce era un conductor de energía y los egipcios observaron esto mismo con las hojas de oro 1.300 años antes de Cristo. El científico Tales de Mileto describió los efectos de la electricidad estática en 624 a.C. Pero tuvieron que pasar muchos siglos para llegar al 1800, año en que se creó la pila que conocemos hoy. El invento se le atribuye al italiano Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (nacido en Lago di Como, Italia, en 1745).



Figura 1. Alessandro Volta

El físico italiano empleó materiales sencillos para realizar experimentos. En uno de ellos, apiló sobre un pedazo de madera varios discos metálicos pequeños de plata y zinc que estaban separados entre sí por tela, cartón o piel, humedecidos con vinagre o agua salina. Los unió con un cable fino de cobre por el que circuló una energía que se manifestaba con chispas y pequeños destellos. Para sostenerlos, usó cuatro varillas de madera y añadió una tapa metálica. Así nació la primera pila de la historia.

El químico Giovanni Fabbroni escribió, en 1792, sobre una reacción que daba lugar a un fenómeno por oxidación del metal al contacto con el aire o la humedad; se cree que esta investigación pudo haber favorecido el invento de Volta o servirle como referencia.

1.1. Primera batería

El físico francés Gaston Planté (nacido en Orthez, en 1834) experimentó con electricidad, poniendo dos electrodos de plomo en una solución de ácido sulfúrico y luego aplicando un voltaje para conducir la corriente eléctrica por el electrolito. Esto oxidó uno de los electrodos, cambiando su potencial de extracción. De esta manera creó la celda de plomo-ácido. Su invención seguía el principio de la pila de Volta, pero con una ventaja: después de usada, la pila tenía la capacidad de ser cargada nuevamente. Esta creación es precursora de la celda húmeda.

En 1860, Planté presentó su sistema ante la Academia de Ciencias. Lo hizo en una caja con terminales conectadas en paralelo, que dio lugar al acumulador plomo-ácido.

1.2. La era del litio

Aunque la tecnología para las baterías de litio fue desarrollada en los años 70, su gran expansión ocurrió cuando Sony las incluyó en sus dispositivos. Este tipo de batería ha logrado cuadruplicar su potencia, desde su salida al mercado en los años 90 hasta hoy, y sigue siendo la pila más usada.

El químico Stanley Whittingham, catedrático en la Universidad de Binghamton, es una figura clave en el desarrollo de este sistema. Descubrió una manera de hacer un electrodo con una capa que podía almacenar iones de litio en hojas de sulfuro de titanio. Con ello, los iones de litio podían ser transportados de un electrodo a otro. Así creó una batería recargable de larga duración, carga rápida y mayor densidad energética. Tenía una desventaja: ante una sobrecarga, podía explotar. Aquí entra otro importante personaje en el desarrollo de esta tecnología, John B. Goodenough, quien, en 1980, creó el cátodo de óxido de cobalto, conocido como el “corazón de las baterías de iones de litio”. Este material impide que el litio explote si se expone a temperaturas altas. A pesar de que las grandes empresas utilizan su invento, no se le ha reconocido la patente. Actualmente Goodenough tiene 92 años y trabaja en la Universidad de Texas para crear una batería automotriz más eficiente, barata y capaz de almacenar energía eólica y solar.

1.3. Baterías de flujo, el futuro

Si bien se les menciona en artículos científicos desde principios de los 90, las baterías de flujo han tenido auge en años recientes. ¿Cómo funcionan? Almacenan energía en fluidos químicos contenidos en tanques externos, en vez de estar en una “caja propia”. Su electrolito posee una alta densidad energética que brinda mayor autonomía y es menos inflamable. En este caso, el tamaño del tanque determina la cantidad de energía

almacenada. Estas cualidades podrían, en el futuro, expandir su uso en autos, trenes y maquinaria.

Esquema de una batería de flujo

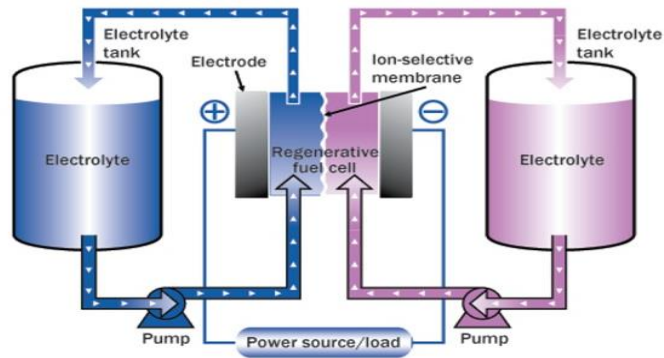


Figura 2. Esquema de una batería de flujo

El doctorando en Química por la Universidad de Harvard, Raúl Hernández, trabaja en la creación y perfeccionamiento de baterías de flujo, una tecnología que genera un gran interés, y afirma que su desarrollo ha ido a la par de las energías renovables. Para él, las baterías de hidrógeno no son la mejor opción. “Los tanques de hidrógeno presentan una dificultad para el almacenamiento, justo por la ligereza del hidrógeno. Para almacenar muy poco se requiere de un volumen muy grande”.

El almacenamiento energético es cada vez más indispensable para casi todas las actividades cotidianas y va más allá de su uso en los dispositivos. Es por ello que este ámbito tecnológico es terreno fértil para los avances científicos, las energías limpias, los nuevos mercados y los consumidores del futuro.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. ¿Qué es la electroquímica?

La electroquímica es una parte de la química que estudia la transformación entre la energía química y la energía eléctrica. Otra definición que engloba más conceptos sería el estudio de los fenómenos químicos causados por la acción de corrientes y/o voltajes y de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos. Este tipo de reacciones son muy características y tienen nombre propio; son las reacciones Redox.

Las reacciones redox (nombre simplificado de reacciones de oxidación reducción) son aquellas donde se produce un intercambio de electrones entre reactivos, liberando uno de ellos estos electrones y siendo aceptados por el otro reactivo. Estas reacciones se dividen en dos semirreacciones: la de oxidación y la de reducción.

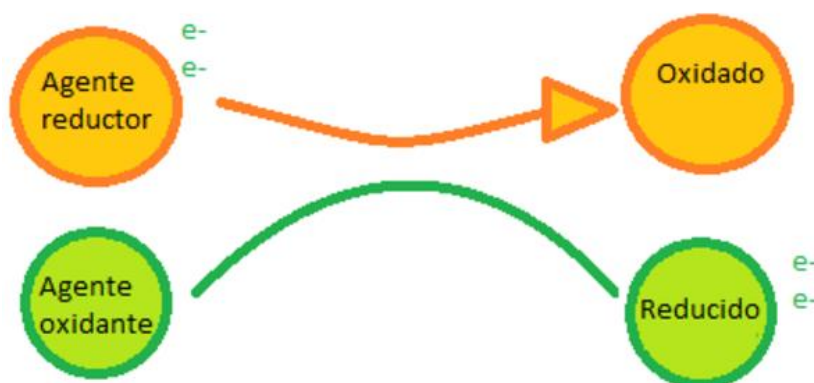


Figura 3. Esquema simplificado de reacciones redox.

Las celdas electroquímicas están basadas en estas reacciones.

2.2. Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo, que como se ha mencionado anteriormente, se valen de las reacciones redox para la producción y aprovechamiento de la energía eléctrica. Estas celdas constan generalmente de las siguientes partes [1, 2]:

Electrolito: Es la sustancia líquida o no que contiene iones capaces de transportar la corriente eléctrica entre un electrodo y otro.

Membrana intercambiadora o puente salino: estas membranas permiten un paso de iones de un compartimento a otro, pero evita la mezcla de ambas disoluciones. Fuente de energía: En los procesos electrolíticos se usan generadores de corriente continua, para recargar la batería.

Electrodo: Son barras o placas generalmente metálicas que al estar en contacto con el electrolito, logran que éste entre en reacción, puesto que son los terminales de los bornes de una batería o fuente. Pueden ser:

Electrodo Negativo: Es el electrodo que sufre la oxidación durante la descarga, y, por tanto, en él se generan los electrones (en este caso actúa como ánodo). Durante la recarga sufre la reducción (en este caso actúa como cátodo).

Electrodo Positivo: Es el electrodo que, durante la descarga, toma los electrones generados en el electrodo negativo y en él se produce la reducción (en este caso actúa como cátodo). Durante la recarga se oxida (en este caso actúa como ánodo).

Existen dos tipos de celdas electroquímicas:

Celdas galvánicas: Las reacciones químicas redox producidas en estas celdas se producen de manera espontánea, generando electricidad, la cual se transfiere por un circuito externo.

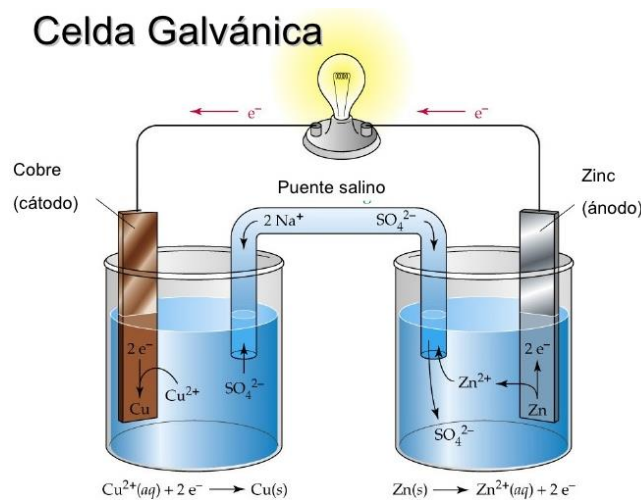


Figura 4. Celda galvánica

Celdas electrolíticas: Al contrario que la celda galvánica, transforma una corriente eléctrica en una reacción química redox que no tendría lugar de manera espontánea.

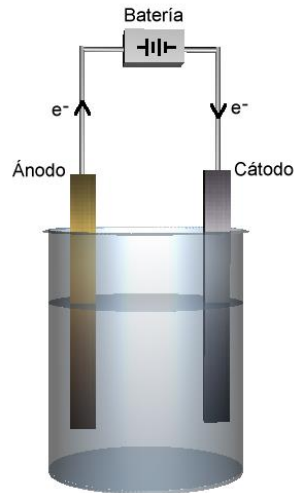


Figura 5. Celda electrolítica.

En el uso común, la palabra pila es una celda galvánica única y una batería propiamente dicha consta de varias celdas, conectadas en serie o paralelo.

Por lo tanto estos dispositivos serían capaces de generar energía eléctrica a partir de reacciones químicas, y además pueden servir de complemento a otras fuentes de energía alternativas. La mejora de la técnica de almacenamiento de energía en baterías supondrá un mejor desarrollo de estas fuentes de energía alternativas.

Las baterías y las pilas son hasta ahora la fuente de energía que mejor se adapta a las necesidades de la era de la tecnología; sin embargo cada tipo de dispositivo electrónico requiere de un tipo de pila o batería que se adapte a sus necesidades de suministro y tamaño.

Cada uno de los diferentes tipos de baterías tiene componentes y desempeños característicos; así mismo se requieren cuidados especiales en su selección, manejo y disposición final, dado que emplean con frecuencia materiales poco biodegradables y en algunos casos altamente tóxicos.

Por tanto, el aspecto ambiental también ha tenido una gran importancia e impacto en el desarrollo de nuevos sistemas acumuladores de carga. El creciente interés por la creación de fuentes de energía renovables, tales como la eólica, la fotovoltaica o la hidroeléctrica, que mitiguen la dependencia de los combustibles fósiles, abre un campo de aplicación cada vez más amplio para los acumuladores.

Así mismo, actualmente existe la necesidad de producir cada vez mayor cantidad de baterías de pequeñas dimensiones, capaces de abastecer la energía que requiere el creciente número de dispositivos móviles. De esta forma cada día es mayor la necesidad de desarrollar nuevos sistemas electroquímicos que permitan acumular mayor energía

con un peso menor y volumen, así como diseñarlos en diferentes formas y tamaños de acuerdo con las necesidades de cada equipo. [1]

Tipos de Baterías:

Según la capacidad que tenga el sistema electroquímico de recargarse o no, las baterías las podemos dividir en dos tipos, principalmente:

- **Baterías primarias**

En este tipo de baterías la reacción química no se puede invertir, es decir, es irreversible. Por esto, una vez que los reactivos son consumidos la batería deja de funcionar y debe ser retirada. De esta manera, desde el punto de vista económico, el factor más crítico para la fabricación de estas baterías es el precio de los reactivos (incluyendo el catalizador).

Un ejemplo de pila primaria es la de Zn-Carbono. La pila consta de un envoltorio o recipiente de zinc actuando como ánodo. En su interior se encuentra una pasta húmeda formada por cloruro de amonio y cloruro de zinc, la cual está separada del centro de la pila por una mezcla de polvo de carbón y dióxido de manganeso. El interior de la pila es una varilla de grafito (carbono), que actúa como cátodo.

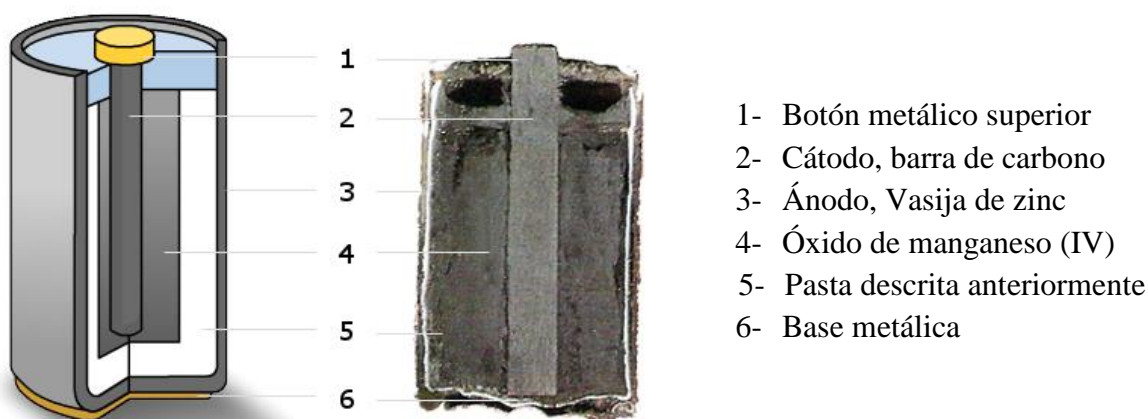
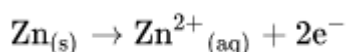


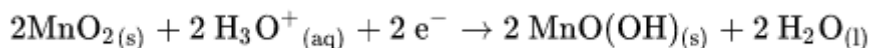
Figura 6. Pila Zn-carbono

Reacciones:

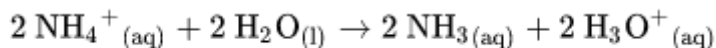
El zinc es oxidado como la reacción siguiente:



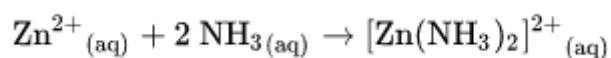
El dióxido de manganeso se reduce de un estado de oxidación de +4 a +3:



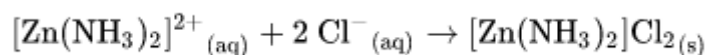
Los iones hidronio consumidos en la anterior reacción vuelven a formarse mediante la siguiente reacción en la pasta de amonio:



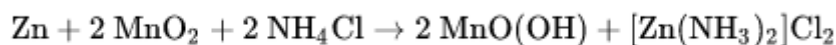
Estas moléculas de amoniaco se unen al zinc formando unos complejos llamados diaminzinc (II):



Por último, este complejo reacciona con los iones cloruro que se encuentran en la pasta:



La ecuación general es la siguiente:



- **Baterías secundarias:**

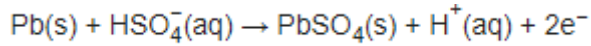
Estos generadores electroquímicos se diferencian de las baterías primarias en su capacidad para ser regenerados, es decir, son reversibles, pudiendo así ser cargados una y otra vez tras su descarga completando ciclos de carga/descarga. Esto se debe a que los reactivos iniciales pueden ser reconstituidos con la acción de una corriente eléctrica proveniente de una fuente de energía externa. Otra diferencia con las baterías primarias es que el coste de los reactivos puede tener una atribución insignificante en el costo total de la síntesis de la misma, ya que la duración y energía que suministrarán durante su vida útil será mucho mayor.

El ejemplo más común es la batería de un coche, es decir, la de plomo-ácido, la cual se recarga por medio de un generador que hay en el coche.

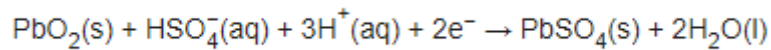
La batería de un automóvil tiene normalmente seis celdas conectadas en serie. Cada celda proporciona un voltaje de ~2.1 V, por lo que la batería completa reporta un voltaje mayor de 12 V.

Estas baterías constan de un ánodo de plomo, un cátodo de dióxido de plomo y un electrolito de ácido sulfúrico durante la descarga. Al final de la descarga resultarán los dos electrodos en forma de sulfato de plomo, produciéndose también agua de los hidrógenos desprendidos del ácido sulfúrico y los oxígenos del dióxido de plomo.

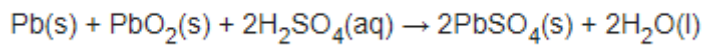
En el ánodo se produce la siguiente reacción:



En el cátodo ésta:



Siendo la reacción global de la descarga:



Durante la recarga, la aplicación de corriente provoca la electrolisis del agua formándose iones de hidrógeno y oxígeno que reaccionan con el sulfato de plomo, dando lugar a la reposición del ácido sulfúrico. Parte del plomo se reduce a plomo metálico y el restante forma el dióxido de plomo.

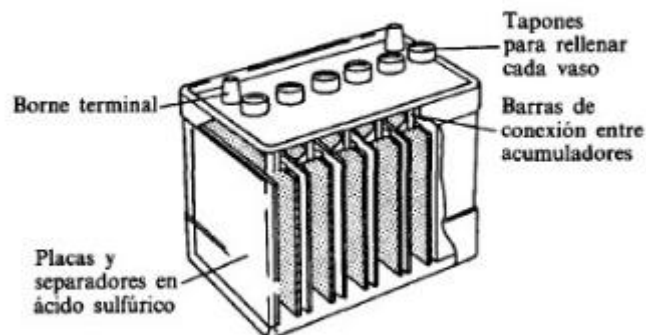


Figura 7. Esquema de batería de plomo-ácido

2.3. Baterías metal-aire

Hay muchos tipos de baterías, pero las que han llamado la atención en la actualidad debido a su elevada densidad de energía son las baterías de metal-aire.

En una célula electroquímica de metal-aire el oxígeno es reducido en el cátodo y el metal es oxidado en el ánodo. El oxígeno es obtenido directamente desde el aire atmosférico a través de orificios que tiene la batería y que permiten la llegada de aire hasta el cátodo. Sin embargo, el cátodo debe tener una capa llamada de difusión que facilita la penetración del oxígeno hasta la capa en la que se encuentra el catalizador de la reacción de reducción del mismo.

Así, al no necesitar almacenar uno de los reactivos en el cuerpo de la batería, se reduce su volumen y peso con lo que aumenta su capacidad específica de almacenamiento y la energía por unidad de masa o volumen. Esto hace que la energía específica suministrada por este tipo de baterías sea muy superior a las obtenidas en baterías convencionales [2], como se muestra en la Figura 8. A partir de la misma se puede observar que si bien la gasolina proporciona mayor densidad energética y flexibilidad que la última generación de baterías de iones de litio (13 kWh/kg en la gasolina (8.9 kWh por litro), frente a 0.16 kWh por kg de las baterías de iones de litio), las baterías de metal-aire representan un avance sustancial en la capacidad de almacenamiento de energía.

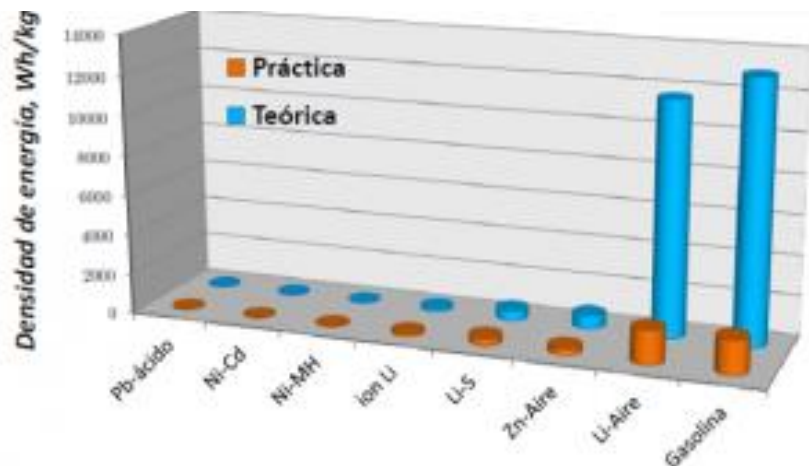


Figura 8. Energía específica práctica para algunas baterías recargables.

2.4. Problemas de las baterías metal-aire

Sin embargo, aunque las baterías de metal-aire no recargables se han utilizado comercialmente durante mucho tiempo (el uso de baterías primarias de zinc-aire es frecuente en audífonos, en aparatos electrónicos portátiles y en el sector automotriz), en la actualidad existen importantes problemas que impiden la recarga de este tipo de baterías. Esto hace que la comercialización de baterías de este tipo con capacidad para dar cierto rendimiento durante un alto número de ciclos esté impedida. Este es uno de los mayores retos a los que se enfrenta actualmente la investigación a nivel de laboratorio en este sector [3].

Dos de los mayores retos a los que se enfrenta la investigación son, por un lado, la optimización del proceso de carga y descarga del electrodo metálico, que conlleva una transformación del metal a su catión más estable, durante la descarga y al contrario, durante la recarga. En el proceso de recarga el metal se suele depositar formando dendritas lo que conlleva cambios importantes de volumen, así como cortocircuitar ambos electrodos.

Sin embargo, la mayoría de las limitaciones actuales en el desarrollo de baterías de Metal-aire se encuentran en la electroquímica del electrodo positivo, ya que las reacciones del oxígeno son de cinética lenta y poco eficientes. Como consecuencia, la potencia de salida de la batería está limitada y no se consiguen rendimientos de ciclo completo superiores al 50% [4] [5]. Uno de los problemas observados es que la mayoría de los catalizadores se basan en metales costosos como el cobalto, el platino, el iridio y el oro, aunque los investigadores están buscando diferentes materiales catalizadores de menor coste, como puede ser el MnO_2 . [6]. Además, la reducción del oxígeno no es un proceso reversible, lo que impide su recarga.

2.5. Baterías Zn-aire

La batería Zn-aire fue descubierta a principios del siglo XIX, pero no encontró su primer uso comercial hasta la década de 1930 cuando se fabricaron las grandes celdas de tipo industrial para señalización ferroviaria. El desarrollo del eficiente cátodo de aire utilizado en las celdas actuales de Zn-aire no se produjo hasta principios de 1970.

El Zinc-aire proporciona la densidad de energía más alta de cualquier sistema de batería disponible en el mercado a bajo coste. Esta ventaja se deriva del uso del oxígeno como reactivo para el cátodo. Que permite llenar la celda Zn-aire con más cantidad de zinc

"combustible", único material consumido durante la descarga. Este aumento de la cantidad de material del ánodo permite a la celda proveer hasta 5 veces más capacidad que los sistemas de ánodo de zinc convencionales que debe contener un electrodo positivo dentro de la celda. Por ejemplo, las celdas alcalinas, cuyo electrodo positivo es dióxido de manganeso, supone un 60% del peso de la celda, aproximadamente. Además, la mayoría de las baterías contienen más o menos la misma cantidad de material de ánodo que de cátodo, por lo que su vida útil está limitada por el material que se consume primero.

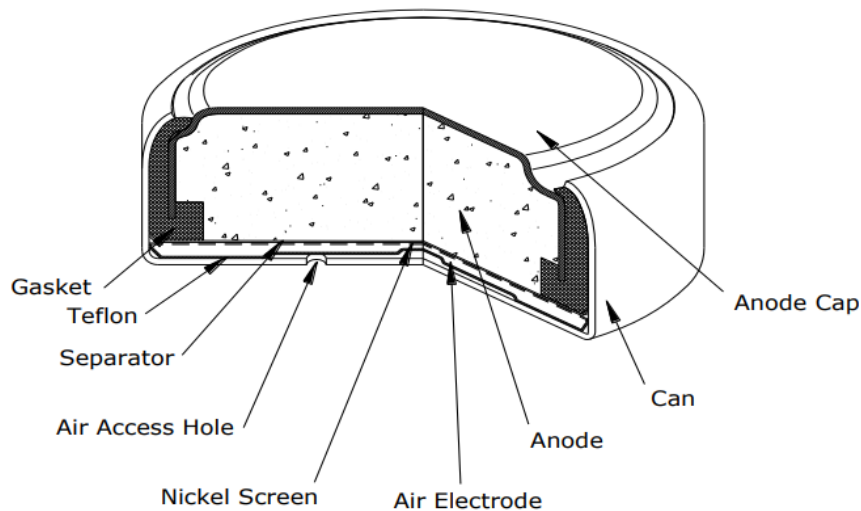


Figura 9. Esquema batería Zn-aire

Esta tecnología es la más adecuada para aplicaciones en las que los dispositivos demandan una carga continua de baja potencia, aislado de la red, para una duración media alta. Por ejemplo, esta tecnología es muy adecuada para suministrar de forma continua hasta 5,4 vatios de 1,5 a 24 V de tensión, y hasta 2 años de autonomía. [7].

Ventajas batería Zn-aire

- Alta densidad de energía.
- Materiales baratos.
- El sistema de zinc-aire, una vez está sellado, tiene una excelente vida útil (a la hora de mantenerse almacenado), con una tasa de autodescarga de sólo 2 por ciento al año.
- Células primarias disponibles en un rango de tamaños muy variado, predominando las celdas de tipo botón o moneda.

Deficiencias batería Zn-aire

- Sensible a temperaturas extremas
- Sensible a condiciones húmedas
- El dióxido de carbono del aire hace que se forme carbonato, el cual reduce la conductividad.
- Alta autodescarga, una vez desprecintada la batería.
- Después de la activación, los productos químicos tienden a secarse y las baterías deben utilizarse rápidamente.
- No son recargables, aunque en las baterías de alta potencia, los cartuchos de zinc descargados son sustituidos por nuevos cartuchos de zinc, lo que se conoce como recarga mecánica. Los usados son reciclados posteriormente.

Estructura de una batería Zn-aire

Las células de Z-aire se componen de tres partes; zinc metal como ánodo, un electrodo de aire como cátodo, que está dividido en una capa de difusión de gas y una capa catalítica activa, y un separador, como se muestra en la figura 10.

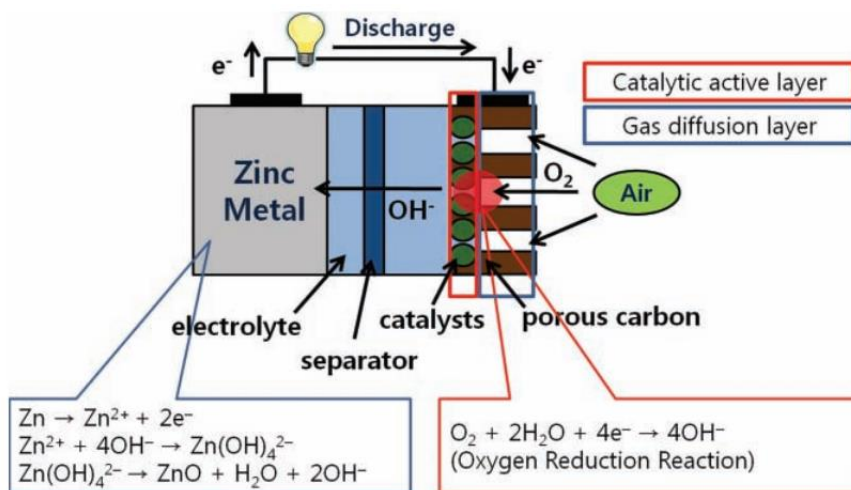
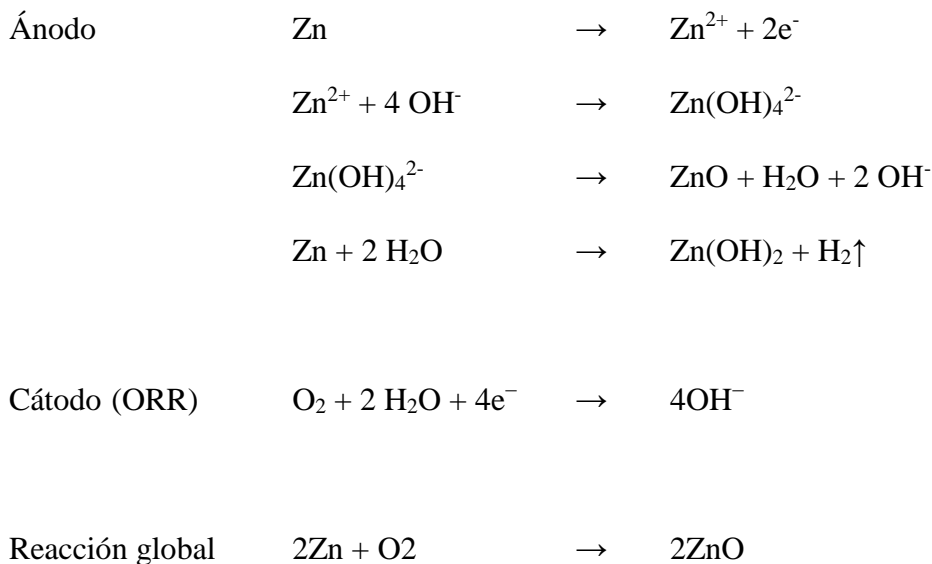


Figura 10. Estructura y principio de funcionamiento de una batería Zn-aire

Debido a que la solubilidad del oxígeno es muy baja a presión atmosférica, es necesario usar oxígeno en la fase gaseosa, no líquido. El oxígeno de la atmósfera se difunde en el electrodo de carbono, y luego el catalizador facilita la reducción de oxígeno a los iones hidroxilo en el electrolito, haciendo uso de los electrones generados a partir de la oxidación de metal de zinc. Por eso llamamos a este proceso una reacción trifásica: catalizador (sólido), electrolito (líquido) y oxígeno (gas). Obsérvese en la Figura 10 el círculo rojo en el que se produce esta reacción de tres fases. Esta estructura favorece la ganancia de oxígeno en las baterías de zinc-aire. Los iones hidroxilo generados migran desde el cátodo hasta el ánodo de zinc para completar la reacción de la batería; este procedimiento general durante la descarga puede describirse como las siguientes reacciones electroquímicas de ánodo y cátodo en solución alcalina, respectivamente.



El potencial estándar del ánodo es -1,25 V, mientras que el del cátodo es 0,4 V, por tanto si atendemos a la fórmula de potenciales estándares de equilibrio:

$$E_{\text{eq}} = E_{0, \text{cátodo}} - E_{0, \text{ánodo}}$$

Obtenemos un potencial de equilibrio de 1,65 V teóricos. Sin embargo, el voltaje de trabajo práctico de la célula Zn-aire es menor que 1,65 V debido al sobrepotencial de activación y concentración, así como a la caída óhmica.

En la siguiente gráfica I-V podemos ver cómo se reduce el potencial práctico de descarga debido a estos sobrepotenciales, a la vez que se incrementa el de recarga en las células de Zn-aire:

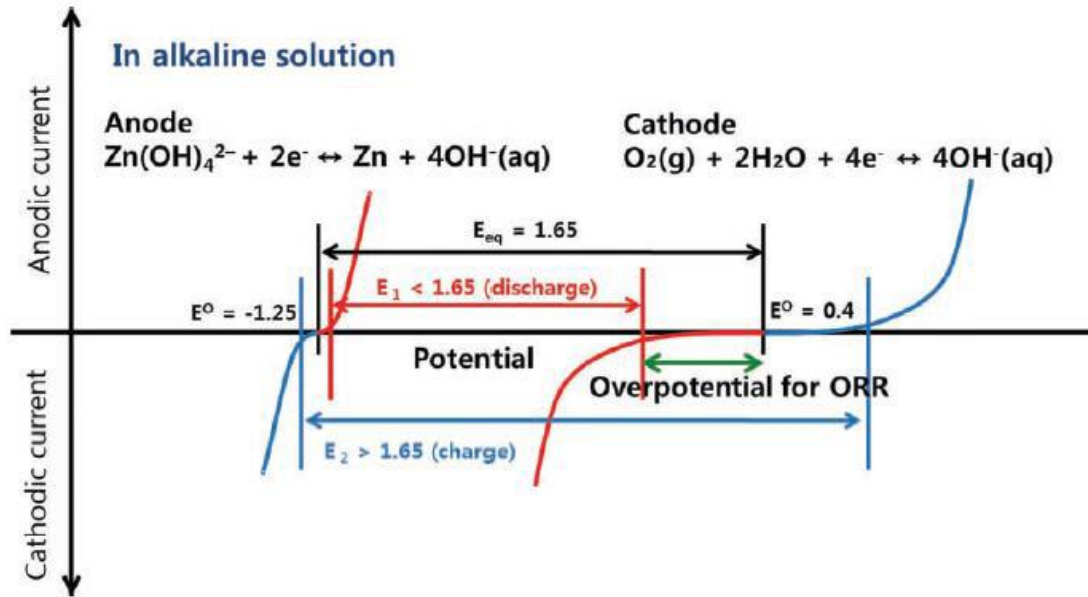


Figura 11. Gráfica I-V en batería de Zn-aire.

En la gráfica vemos que el sobrepotencial en el ánodo de zinc es relativamente pequeño comparado con el del cátodo de aire, donde se produce la corriente catódica. Siguiendo con el análisis de la gráfica, se aprecia que es necesario un gran sobrevoltaje para que se puedan generar los iones de hidroxilo por medio de la reacción de reducción del oxígeno (línea verde), que es la razón de que el nivel de tensión de trabajo de las células de zinc-aire sea inferior a 1.65 voltios (línea negra). Si se considera la reacción inversa, se precisa un potencial alto para realizar la carga del sistema, tal y como se aprecia en la figura 11 (línea azul).

Según esto, el uso de la reacción de reducción del oxígeno tiene dos efectos, uno positivo y otro negativo. La parte positiva es la posibilidad de tener una enorme densidad de energía debido a la falta de oxígeno activo físico en el interior de la pila. En cambio, el efecto negativo se traduce en una pérdida significativa de potencial, que con el tiempo implica una pérdida de densidad de potencia. Por esto, muchos estudios e investigaciones se están centrando en minimizar el nivel de sobrevoltaje de la reacción catódica para desarrollar nuevos catalizadores y perfeccionar la estructura del electrodo de aire.

Ánodo

Las baterías de zinc-aire utilizan metal puro de zinc como material activo de ánodo; la oxidación del zinc se produce durante la descarga. Esta es la razón por la cual la

mayoría de los estudios se han centrado en mejorar el electrodo de aire, no el ánodo de zinc.

Aunque la velocidad de corrosión del zinc es más lenta que la del aluminio en una solución alcalina, este proceso de corrosión genera gas hidrógeno (reacción de evolución del hidrógeno (HER), de acuerdo con $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$). Por lo tanto, es más razonable considerar el comportamiento electroquímico del metal de zinc en el electrolito alcalino, no sólo en el electrodo de Zn. Debido a que este HER ocurre en menor medida durante la descarga, los métodos para retardar la reacción de la evolución del hidrógeno han sido considerados como un área de investigación muy importante: se espera que sea posible consumir completamente el zinc metal durante la descarga, lo que aumentará la capacidad de la batería de zinc-aire. De esta forma, una de las mejoras realizadas para el aumento de rendimiento del ánodo de zinc ha sido el incremento del área superficial de las partículas de zinc, de modo que el zinc pueda reaccionar más eficientemente con el electrolito alcalino.

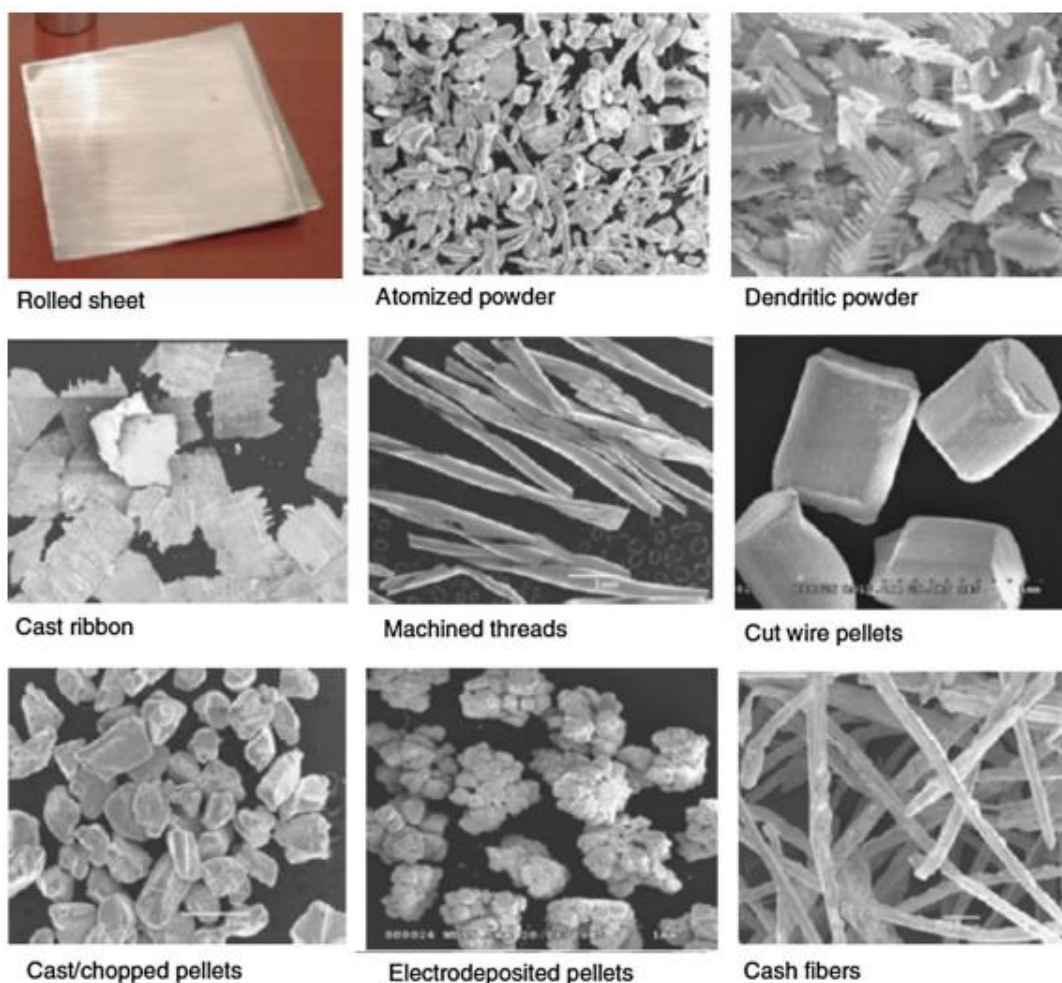


Figura 12. Diferentes formas de zinc producido por diferentes métodos.

Generalmente, al preparar un ánodo de zinc con polvo, se añadían mercurio al ánodo de zinc para dar una mejor conductividad eléctrica entre las partículas de zinc y los colectores de corriente. Sin embargo, la eliminación del mercurio en el ánodo de zinc, era necesario debido a problemas ambientales, tiene efectos negativos sobre el rendimiento de la descarga, y da lugar a problemas de fugas asociados con el gas hidrógeno y la resistencia a los golpes. Estos problemas se pueden aliviar bastante bien introduciendo agentes gelificantes tales como carboximetil celulosa reticulada (CMC), copolímeros de injerto de almidón, polímero de ácido poliacrílico reticulado o aglutinantes orgánicos.

Se han estudiado dos métodos para superar la evolución del hidrógeno en las baterías de zinc-aire. Una es la aleación del zinc con otros metales (Hg, Pb y Cd) con alto sobrevoltaje de evolución del hidrógeno. Sin embargo, estos metales pesados tóxicos causan otro problema ambiental. Como alternativa, Lee et al. informó que la aleación de zinc metal con níquel e indio con diferentes porcentajes en peso es eficaz en el desplazamiento a más potenciales negativos para la evolución del hidrógeno.[8] Zhang et al. sugirieron que la introducción de bismuto metálico a un electrodo de zinc pegado mejora el rendimiento de descarga debido a la formación de un material conductor electrónico.

Separador y electrolito

La función del separador en una batería de Zn-aire es transportar el ion hidroxilo, OH⁻, desde el electrodo de aire hasta el electrodo de zinc. Los requisitos básicos de un separador adecuado son la estabilidad en la solución alcalina, porosidad y tamaño de poros apropiados, alta conductividad iónica y no conductividad eléctrica. Puesto que una célula de zinc-aire utiliza la migración del ion hidroxilo y no de protones, H⁺, están hechos de polietileno, alcohol polivinílico, poliolefina y polipropileno. La porosidad en el separador, sin embargo, hace posible que los cationes de zinc migren desde el ánodo al cátodo, lo que da como resultado una disminución de la capacidad de la célula.

Por otra parte, los electrolitos alcalinos utilizados en las baterías de Zn-aire son hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de litio. [9] Entre estos, el KOH ha sido ampliamente utilizado en las células de zn-aire debido a su conductividad iónica superior de K⁺ (73,50 Ω⁻¹ cm² / equiv) en comparación con Na⁺ (50,11 Ω⁻¹ cm² /equiv). Además, se usa normalmente una concentración de ~30% de KOH porque muestra la máxima conductividad iónica a esta concentración. Para reducir la resistencia del electrolito, el aumento de la concentración de KOH puede ser una solución, pero una concentración demasiado alta de KOH puede conducir a una mayor viscosidad en el electrolito. Además de esto, la alta concentración del electrolito conduce a la formación de ZnO, de acuerdo con la reacción (Zn(OH)₄²⁻ → ZnO + H₂O + 2OH⁻), pudiendo provocar la pasivación del electrodo.

Debido a que una batería de Zn-aire opera en una solución alcalina y está expuesta al aire, el electrolito es muy sensible al CO₂, que puede reaccionar con iones hidroxilo para formar carbonatos; la concentración del ion hidroxilo también disminuye naturalmente durante este proceso. Por lo tanto, la carbonatación del electrolito alcalino provoca disminución de la capacidad de la batería.

Cátodo

El concepto de usar oxígeno en una batería de zn-aire requiere que el electrodo de aire tenga tanto los catalizadores apropiados para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) como una estructura altamente porosa. Estos dos requisitos deben ser considerados simultáneamente para diseñar un electrodo de aire.

Se necesitan catalizadores para aliviar la gran energía de activación para ORR, pero la estructura del electrodo de aire es también un factor importante que afecta el rendimiento de la célula de Zn-aire. En realidad, el electrodo de aire actúa simplemente como un sustrato donde ocurre la ORR. Teniendo en cuenta la reacción general de la batería de zinc-aire ($2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$), los únicos materiales consumidos son zinc metal y oxígeno. Dado que el oxígeno se suministra sin cesar desde la atmósfera, en principio, el propio electrodo de aire puede usarse repetidamente a menos que haya daños físicos tales como grietas en el cátodo de aire después de la descarga.

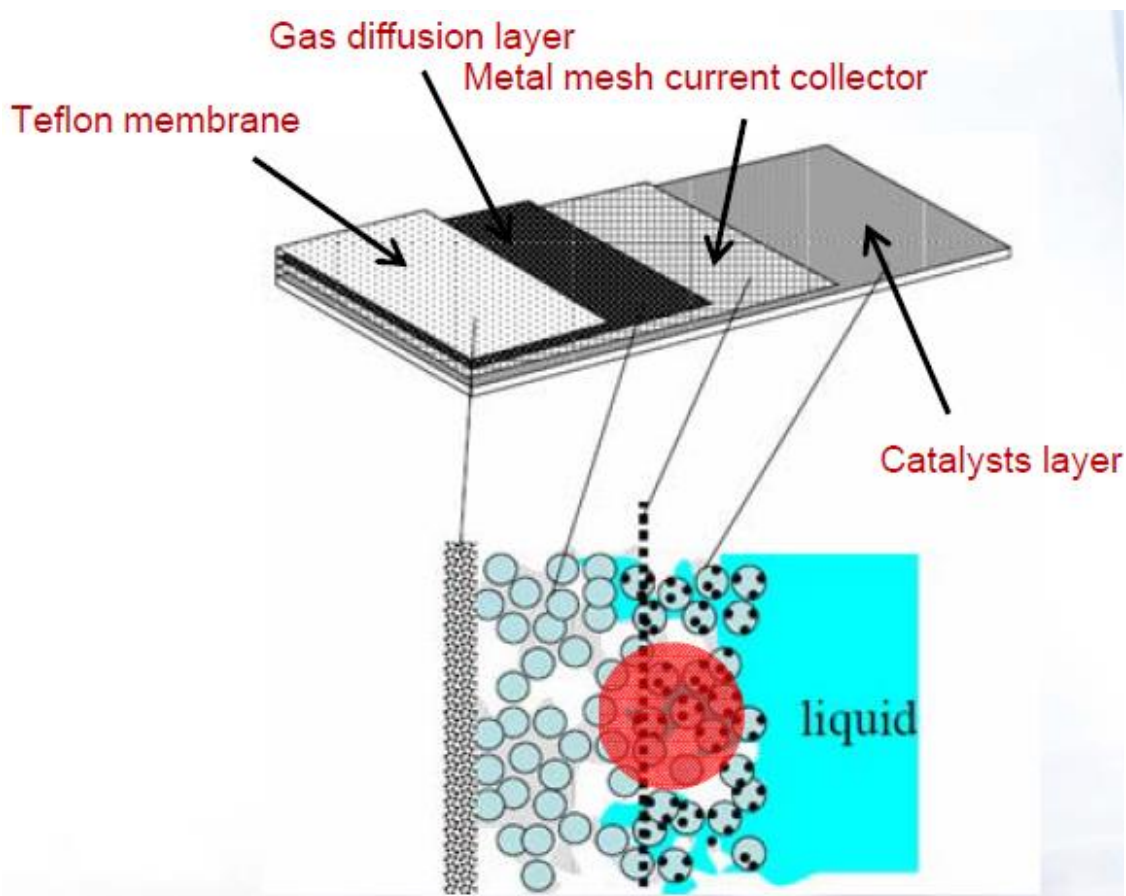


Figura 13. Estructura de electrodo de aire

La estructura altamente porosa de los electrodos de aire provoca la aparición de una trayectoria de difusión para el oxígeno y funciona como un sustrato para los catalizadores. Por lo tanto, los materiales de carbono como el carbón activado y los nanotubos de carbono (CNT) se pueden utilizar como sustratos para el electrodo de aire. Normalmente, un electrodo de aire consiste en una capa de difusión de gas y una capa catalítica activa y se prepara por laminación junto con una rejilla metálica como colector de corriente (Fig.13).

La capa de difusión de gas está compuesta de material de carbono y un aglutinante hidrófobo como agente impermeabilizante. Es importante mantener la hidrofobicidad, lo que hace que la capa de difusión de gas sea permeable al aire, pero no al agua. La capa catalítica activa consiste en catalizadores, materiales de carbono y el aglutinante. Es en la capa catalítica activa donde tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno (ORR). A partir de lo anterior, es razonable suponer que los tipos y cantidades de cada material y la estructura del electrodo de aire afectan el rendimiento del electrodo de aire.

En cuanto al catalizador del electrodo, aunque los catalizadores de metales nobles tales como el platino tienen una alta actividad para ORR, el coste de fabricación de un cátodo de aire aumenta dramáticamente al usar tales metales, lo que impide la

comercialización. Y, debido a que se usa la reducción de oxígeno en solución alcalina como reacción de cátodo en el sistema de Zn-aire, no es necesario usar un catalizador de metal noble puro.

Con una ventaja en el sistema alcalino, es posible utilizar óxidos metálicos de transición típicos tales como perovskita, pirocloro y espinela, óxidos individuales y sus mezclas para cátodos de aire.

Una película fina de óxido de Mn mostró mayor actividad tanto para ORR como para OER, similar a la de los catalizadores de metales nobles: Pt, Ru e Ir.

2.6. Comparación con otras baterías

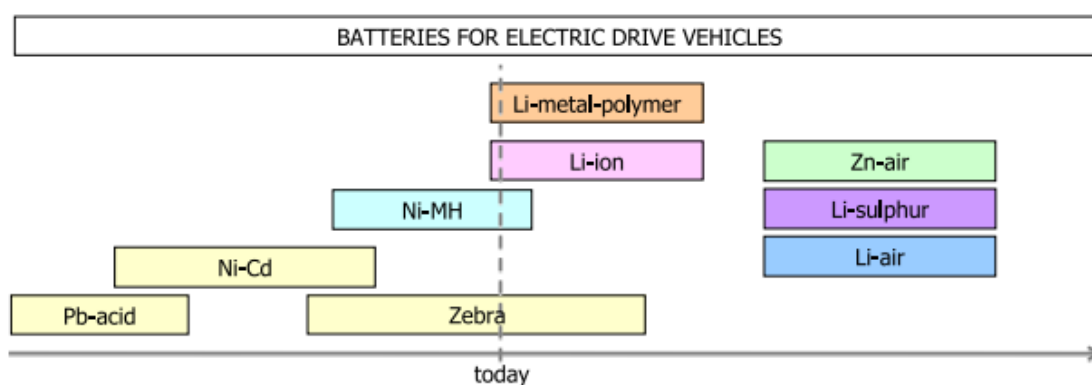


Figura 14. Baterías para vehículos eléctricos.

En un futuro cercano, las llamadas baterías de metal-aire podrían reemplazar la tecnología de baterías basadas en iones como muestra la Fig. 14 [10]. Entre todos los tipos de diferentes baterías de metal-aire como por ejemplo las baterías basadas en Ca, Mg, Li, Zn, Al, Fe y Cd, y las baterías Li-aire y Zn-air, estas últimas son las más prometedoras. Una comparación entre la densidad energética específica práctica y teórica (Wh/kg) para diferentes dispositivos de almacenamiento de energía electroquímicos se muestra en la Fig. 14. Como vemos, la densidad energética práctica de las baterías de plomo-ácido y Ni-Cd es 40 Wh/kg; la de Ni-MH es 50 Wh/kg, los dispositivos basados en la química de Li-ion es 160 Wh/kg y los de Li-S es unos 370 Wh/kg. La densidad de energía práctica de los sistemas de metal aire pueden ser resumidos como vemos a continuación: Zn-aire 350 Wh/kg, Al-aire (no mostrado en la Fig. 14) 1,300 Wh/kg y Li-aire 1,700 Wh/ kg.

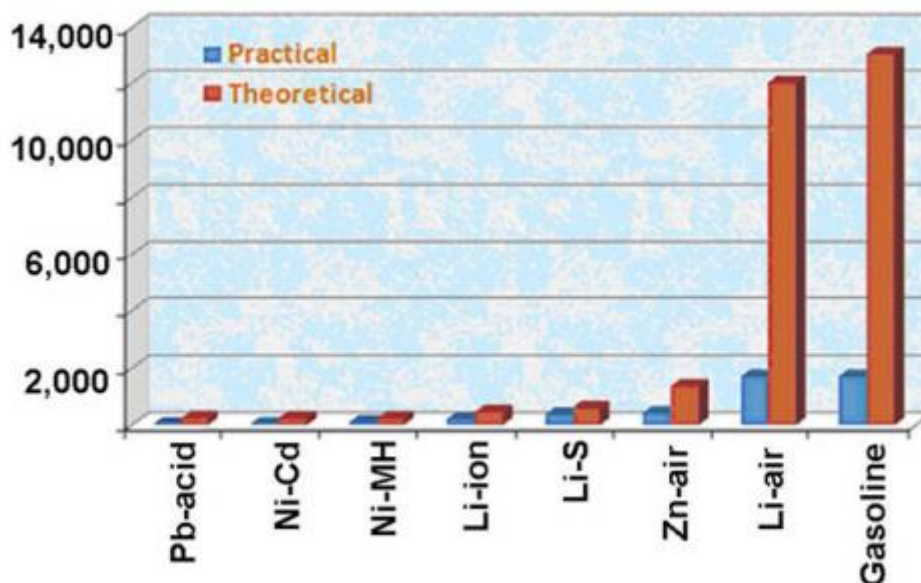


Figura 15. Comparación de densidad energética (Wh/kg) para diferentes baterías.

El zinc es un metal el cual es más seguro que el litio y puede ser reciclado en su totalidad [11]. La gran abundancia de zinc hace que éste no sea un problema para la comercialización de este tipo de baterías, al contrario que en el caso del litio, que es bastante escaso y concentrado en pequeñas regiones de Sudamérica. Actualmente los mayores productores de zinc del mundo son China, Australia, Canadá y los Estados Unidos USA [12, 13].

Algunas propiedades de las células electroquímicas de Zn-aire y otros metales se presentan en la tabla 1 [14], donde es posible notar que Li, Ca, Mg y Al tienen la energía específica más alta, pero tienen potenciales de electrodos muy negativos y, como resultado, estos electrodos se corroen fácilmente en electrolitos acuosos, siendo incluso explosivos, lo que hace necesario el uso de disolvente orgánicos.

Tabla 1. Características de baterías de metal-aire

Metal anode	Electrochemical equivalent of metal (Ah/g)	Theoretical cell voltage ^a (V)	Valence charge	Theoretical specific energy (of metal) (kWh/kg)	Practical operating voltage (V)
Li	3.86	3.4	1	13.0	2.4
Ca	1.34	3.4	2	4.6	2.0
Mg	2.20	3.1	2	6.8	1.2–1.4
Al	2.98	2.7	3	8.1	1.1–1.4
Zn	0.82	1.6	2	1.3	1.0–1.2
Fe	0.96	1.3	2	1.2	1.0

2.7. Baterías Zn-aire vs Li-aire

Si volvemos a la gráfica de la figura 15, vemos que la batería más prometedora es la de Li-aire, por ello vamos a comparar más detenidamente estas dos baterías.

El funcionamiento electroquímico prometedor, el bajo coste y la alta densidad de energía son factores que han impulsado el interés de la investigación en estas baterías.

Todos los componentes de las baterías de Zn-aire son estables frente a la humedad, por lo tanto el ensamblaje de células puede realizarse bajo condiciones de aire ambiente. Esto provoca que sea mucho más fácil manejar células Zn-aire comparadas a las baterías de Li-aire, porque la mayoría de los componentes de las baterías Li-aire son inestables a la humedad. Las células Li-aire deben ser ensambladas en una atmósfera inerte. Esto implica que la industria de la manufactura de las baterías Zn-aire es más simple que la de Li-aire.

Las baterías de Zn-aire también tienen una mayor competitividad de precios que las baterías de Li-aire, porque el metal zinc y los electrolitos acuosos de las baterías Zn-aire son mucho más baratos que el metal Li y los electrolitos no acuosos de las baterías Li-aire. Además, el nivel técnico de las baterías Zn-aire se considera más estrecho a la aplicación práctica. Sin embargo, la reversibilidad de las baterías Li-aire es mejor que la de las baterías Zn-aire, y la tecnología de la capacidad de carga es un obstáculo crítico para la aplicación de baterías recargables Zn-aire. Además, el potencial operativo y la capacidad específica de las baterías de Li-aire son más altos que las baterías de Zn-aire, dando como resultado una densidad de energía mucho más alta.

3. APLICACIONES

3.1. Automoción

En los últimos años se está desarrollando una carrera por ver qué batería se afianza en la industria automotriz como alternativa a las baterías actuales de los coches eléctricos. Las de litio y las de Zn-aire son las baterías que están más avanzadas.

La desventaja principal en los últimos tiempos de las baterías de Zn-aire respecto de las otras es que son del tipo primarias, es decir, que no se pueden recargar, son de un solo ciclo. En cambio, se puede realizar una “recarga mecánica” reemplazando el electrolito y el electrodo agotados., aunque esto es una solución algo rudimentaria. Por tanto podemos afirmar que los vehículos eléctricos no se pueden implantar en la cotidianeidad sin las baterías recargables. Sin embargo ya se han desarrollado baterías de Zn-aire recargables, usando plata en el electrodo de aire. Debido al hecho de conseguir que estas baterías sean del tipo recargables, a que esta tecnología es mucho más sostenible medioambientalmente hablando y a su mayor ahorro de coste de fabricación son las principales causas de que estas baterías se estén imponiendo a sus competidoras en el sector del automovilismo.

3.2. Aplicaciones militares

En 2005, Arotech anunció un nuevo tipo de batería Zn-aire compatible con unas radios de las fuerzas especiales de los Estados Unidos. [15]



Figura 16. Radio de las fuerzas especiales de EEUU con batería Zn-aire

Esta batería no recargable se utiliza típicamente con equipos portátiles, en lugares donde no se dispone de energía eléctrica fiable o donde se requiere una operación de larga duración, como patrullas de largo alcance y equipos de operaciones especiales donde se lleva la batería en una mochila, adyacente al paquete de radio.

Otra aplicación de las células de energía de Zn-aire es la carga de baterías recargables, tales como células de ion de litio.

La tecnología de Zn-aire cuenta con dos características adicionales que lo hacen extremadamente atractivo para uso militar y de seguridad; una batería de Zn-aire es una batería segura, en almacenaje, transporte, uso y eliminación. El peligro de incendio, explosión es menor que en cualquier otra tecnología de batería. Por otro lado las células de Zn-aire como se ha mencionado en apartados anteriores, no contienen agregado de mercurio u otros elementos como el plomo o el cadmio que se utilizan a menudo en baterías.

Debido a estas características, también tiene aplicación en los dispositivos aéreos no tripulados (UAV) y en los tripulados (MAV). [16]



Figura 17. MAV



Figura 18. UAV

El requerimiento de energía de los MAV de propulsión eléctrica es aún más exigente, donde el desarrollo ha sido obstaculizado por la falta de una solución satisfactoria de la batería. Las nuevas celdas de Zn-aire de corte superarán esta barrera, y alimentarán un típico MAV de 150 gramos durante 30 minutos. Las celdas planas de Zn-aire flexibles pueden configurarse en casi cualquier forma, permitiéndoles así ser consideradas como un elemento estructural del MAV.

3.3. Audífonos

La aplicación más extendida de las baterías de Zn-aire es su uso en audífonos. Esto se debe a como hemos visto anteriormente, su elevada densidad energética, que permite conseguir un tamaño muy reducido para su implantación en el audífono. Además, en la actualidad ya se ha conseguido la síntesis de estas baterías exentas de mercurio, este material las hacía más dañinas con el medioambiente.

Aun así, el desarrollo de los audífonos y su aumento de la demanda energética de los mismos, provoca que estas baterías de Zn-aire sigan siendo deficientes.

3.4. Acondicionamiento de red

Los sistemas de almacenamiento de energía para su uso en la red eléctrica son una posible fuente de solución de los problemas de estabilidad que ésta presenta. La principal ventaja que tiene el uso de baterías de Zn-aire es la de contribuir a la calidad de la señal de la red manteniendo el nivel de potencia constante.

Las principales áreas de aplicación dentro de la red son: aumentar el nivel de penetración de las energías renovables, nivelar la curva de carga, contribuir en el control de la frecuencia, incrementar la capacidad de transmisión de energía de la línea, disminuir las fluctuaciones de voltaje y mejorar la calidad de potencia.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1. MATERIALES USADOS

Biologic VSP de cinco canales

Es un potencióstato multicanal, que pueden trabajar simultáneamente, permitiéndole realizar cinco medidas independientes al mismo tiempo. Está diseñado para trabajar con multitud de técnicas electroquímicas controlando la intensidad o el potencial aplicado.

En este trabajo se ha utilizado para llevar a cabo las descargas de las baterías con los diferentes ánodos sintetizados. El equipo nos proporciona figuras en las que se representa el potencial de la batería frente al tiempo de descarga o la capacidad de dicha batería.



Figura 19. Potenciostato Biologic VSP

Agitador magnético Agimatic-E



Figura 20. Agitador magnético Agimatic-E.

Plato superior de fácil sustitución en acero inoxidable. Cuerpo intermedio que actúa como rebosadero y separador térmico en acero inoxidable AISI 304. Panel de mandos frontal protegido contra salpicaduras y orientado a la vista del usuario. Orificio lateral que permite acoplar barra soporte, que se suministra como accesorio. Regulación electrónica de la velocidad desde 50 a 1500 r.p.m. a par constante, que se mantiene independientemente de la viscosidad del fluido.

Circuitos electrónicos exentos de parásitos, modulares y fácilmente reemplazables. En todos los agitadores con calefacción, conexión posterior que permite acoplar termómetro de contacto electrónico “Sensoterm”, regulador electrónico “Electemp” o sonda de temperatura Pt100, dependiendo del modelo.

- Interruptores, con indicador luminoso, para la calefacción y la velocidad.
- Regulador electrónico de la velocidad.
- Regulador electrónico de la temperatura del plato calefactor desde 50°C hasta 350°C (en %) sincronizado con indicador luminoso de funcionamiento del calefactor.
- Indicador luminoso de funcionamiento del calefactor. Precisión ± 2 °C.

Balanza analítica, OHAUS, modelo “Pioneer PA-114C”.



Está diseñada para un pesaje rutinario básico en una variedad de laboratorios y aplicaciones industriales y educacionales. Con la correcta combinación de rendimiento y funciones, OHAUS Pioneer™ ofrece un funcionamiento sin complicaciones para todas sus necesidades de pesaje básico. Con una capacidad en el rango de 0.01 mg hasta 110 g.

Estufa “DIGIEAT” Modelo 2001242



Figura 21. ESTUFA “DIGIEAT” Modelo 2001242

- Convección natural
- Regulación por microprocesados y lectura digital de temperatura y tiempo.
- Para temperaturas regulables desde ambiente (+5°C) hasta 250°C.
- Estabilidad: $\pm 0,25$ °C, A 100 °C.
- Homogeneidad: ± 1 °C, A 100 °C
- Error de consigna: $\pm 2\%$, A TEMPERATURA DE TRABAJO.
- Resolución: 1 °C

MODELOS

Código	Capacidad litros	Alto / Ancho / Fondo (interior) cm	Alto / Ancho / Fondo (exterior) cm	Alojamientos para guías bandeja	Consumo W	Peso Kg
2001241	19	30 25 25	50 60 44	5	600	24
2001242	36	40 30 30	60 65 49	7	900	35
2001243	52	33 47 33	53 82 52	5	1000	44
2001244	80	50 40 40	70 74 59	8	1200	59
2001245	150	50 60 50	70 95 68	8	2100	73

Figura 22. Modelos estufas DIGIGEAT

Prensa manual



Figura 23. Prensa manual

La prensa tiene un rango de valores de 0 a 20 bares relativos.

4.2. MÉTODOS

La metodología adoptada durante el proyecto se basaba en los siguientes pasos:

- a) Preparación de electrodo con una composición estudiada previamente.
- b) Síntesis de membranas poliméricas para su uso como electrolito de las baterías Zn-aire.
- c) Ensamblaje y ensayo de baterías de zinc-aire con el ánodo preparado.
- d) Análisis de los resultados del ensayo de la batería.

Una vez analizados, se vuelve al paso a) para la nueva síntesis de otro ánodo que creamos que va a funcionar mejor.

a) La preparación del electrodo se ha hecho por tres maneras diferentes:

Ánodo en polvo: la mezcla de los componentes del ánodo se realiza en seco en un recipiente. Cuando está completamente mezclado, se agrega a una cápsula y se presiona manualmente para conseguir una estructura más compacta.

Pastilla: Al igual que el procedimiento anterior, se mezclan los compuestos anódicos, pero en cambio esta vez, con ayuda de una prensa se fabrica una pastilla a una presión de 10 bares.

Mezcla acuosa: Con esta preparación se utilizaba un vaso de precipitados con cantidades de agua de entre 30 y 40 mL. Después se puede proceder de dos formas; o bien se filtran o se llevan a sequedad mediante evaporación.

Una vez que todos los componentes han sido echados al vaso, se agita el tiempo necesario, con suministro de calor en su caso para que se produzca la evaporación del agua, o se lleva al embudo Buchner para su filtrado. El tiempo de secado puede llevar desde 1 día hasta los 3 o 4 días. Para aligerar el proceso de secado se puede usar el horno siendo suficiente una temperatura de entre 40 y 50 grados.

Por último, una vez secas las mezclas, según el método usado, del producto final se puede recortar un trozo para su directo ensamblaje en la batería, en caso de obtención de tortas por filtración, o triturar y hacerlo polvo para hacer una pastilla de ánodo o usar como polvo directamente.

b) Preparación de las membranas poliméricas.

Las membranas utilizadas actuarán como electrolito conteniendo las sales que realizaran el transporte de iones en la batería. Las membranas usadas en las descargas han sido preparadas por medio del método denominado “casting solution”. Consiste en añadir la

cantidad de polímero pertinente con una sal y un disolvente. Una vez mezclado bien, por evaporación se consigue un gel con la forma del recipiente que contiene la disolución y grosor dependiendo de las cantidades añadida de polímero. En nuestro caso se ha utilizado PVA con KOH como sal dopante usando agua como disolvente [17-20].



Figura 24. Membrana polimérica

c) El ensamblaje de la batería.

El ensamblaje se ha llevado a cabo con ayuda de dos piezas de teflón del mismo tamaño y sujetas por tornillos verticales. La pieza superior tiene una abertura para dejar que el aire penetre hasta el cátodo. Sobre la pieza inferior se coloca la cápsula que contiene el material anódico. Este se cubre con la electrolito polimérico y sobre esta el cátodo con el colector de corriente. En las siguientes imágenes se pueden ver la celda montada y la cápsula que contendrá el material que forma el ánodo.

*Figura 25. Celda montada**Figura 26. Cápsula contenedor del ánodo*

Una vez se finaliza la construcción de la batería, se procede con la conexión de los electrodos al potencióstato. En este caso no se usan una composición de tres electrodos, sino que sólo dos, por lo que el electrodo de aire actuará como electrodo de trabajo y el de Zn será la referencia y contraelectrodo a la vez. Antes de comenzar la descarga hay que dejar la batería un tiempo estimado de entre 5-10 minutos para su estabilización. Transcurrido ese tiempo se procede a la descarga de la batería.

d) Análisis:

En esta última etapa, se analiza el comportamiento que ha tenido la batería con ayuda del software Ec-Lab, el cual es suministrado con el potencióstato, equipo de referencia en un laboratorio de electroquímica. Este equipo permite realizar distintos tipos de técnicas electroquímicas dependiendo del objetivo de estudio. En nuestro caso, se han realizado las descargas de las baterías a intensidad constante simulando el comportamiento de la batería en una situación real en la que a ésta se le demandará la mencionada intensidad. El potencióstato irá registrando los valores de capacidad ($\text{mA}\cdot\text{h}$) y voltaje (V) a la vez que aplica una corriente constante.

5. Resultados y discusión

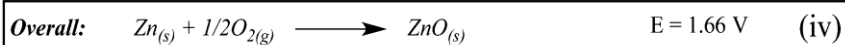
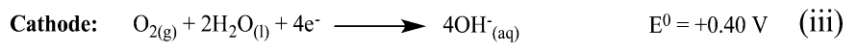
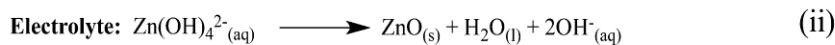
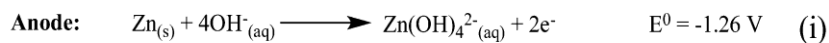
5.1. Descargas de baterías con 100% Zn

En primer lugar descargaremos una batería cuyo ánodo sea exclusivamente zinc, obteniendo su capacidad y comparándola con la teórica. De esta manera, se podrá contrastar con el resto de pruebas.

Suponiendo que los procesos implicados en la batería son farádicos, la capacidad teórica obedece la Ley de Faraday, que indica que la cantidad de carga eléctrica depende de la masa de la sustancia electroactiva que interviene en la reacción electroquímica. Deducimos la capacidad teórica del zinc por tanto, usando la ley de Faraday.

Capacidad teórica Zn:

Las reacciones involucradas en la batería son:



- i. Oxidación en el ánodo y migración del zincato al electrolito.
- ii. Formación de complejo zincato en el electrolito y migración de iones OH^{-} al ánodo.
- iii. Reducción del oxígeno en el cátodo.
- iv. Reacción global.

Observamos que los electrones transferidos son 2. Por tanto, se transfieren dos moles de electrones por cada mol de zinc.

Pm Zn: 65,409g

Culombios/mol (F): $96.500 \times 2 = 193.000$

Sabemos que:

$3,6 \text{ Culombios} = 1 \text{ mA} \cdot \text{h}$

Por tanto:

La Capacidad será: $\text{mA}\cdot\text{h} \frac{193.000}{3,6} = 53611,1$ por mol de carga:

$\text{mA}\cdot\text{h}$ por gramo de Zn: $\frac{53611,1}{65,409} = 820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$

Por tanto la capacidad teórica del zinc obtenida son $820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Este valor será el usado en todos los casos pues la única sustancia electroactiva es el zinc.

Capacidad experimental:

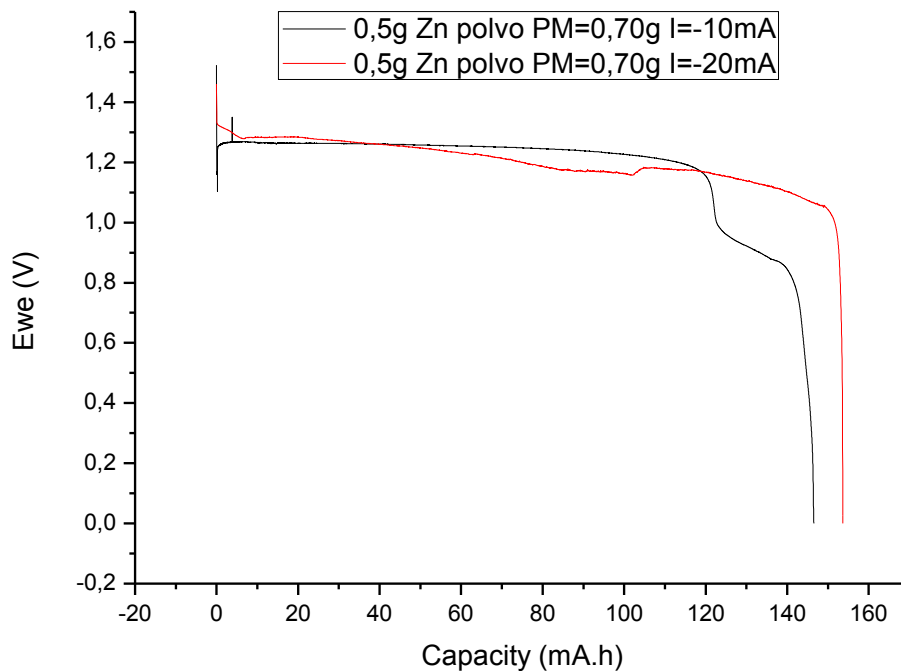


Figura 27. Descarga 100% Zn

Como podemos comprobar experimentalmente obtenemos una capacidad de 145 $\text{mA}\cdot\text{h}$ usando un ánodo de zinc puro, es decir, íntegramente zinc. El ánodo pesaba 0.5 gramos, por tanto:

$$C_{\text{teórica}} = 820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1} \cdot 0,5 \text{ g} = 410 \text{ mA}\cdot\text{h}$$

Observamos que la capacidad experimental está bastante lejos de la teórica, más concretamente si atendemos al criterio del rendimiento:

$$\eta = \frac{145 \text{ mA}\cdot\text{h}}{410 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 35\%$$

Este bajo rendimiento se debe a los más importantes problemas en las baterías de Zn-aire como son:

- HER (Hydrogen evolution reaction.)
- Pasivación del ánodo.

5.2. Descargas de baterías con la mezcla Zn-ZnO.

Con el fin de aumentar el rendimiento de las baterías de zinc hemos intentado cambiar la composición del ánodo añadiendo los denominados filler. Aunque el zinc es un elemento barato siempre es recomendable aumentar la eficiencia del proceso, especialmente en baterías secundarias, siempre y cuando se mantenga la conductividad del ánodo. Entre los filler que se pueden utilizar encontramos carbón black, MCC (microcelulosa cristalina), fibras de vidrio, ZnO, etc.

En este caso hemos utilizado como aditivo el ZnO, que es un semiconductor utilizado ampliamente en innumerables aplicaciones. Lo vamos a utilizar como filler, tratando de comprobar que su uso puede mejorar el rendimiento, disminuyendo la pasivación del ánodo, al evitar la deposición de más óxido de zinc que se forma sobre las partículas de zinc puro.

Mediante el método de preparación de “ánodo en polvo” explicada en el punto 4.2 se ha llevado a cabo la fabricación del ánodo. Como podemos comprobar experimentalmente obtenemos una capacidad de 182, 192 y 156 mA·h para 10%, 25% y 30% de ZnO, respectivamente (Figura 28). Esto supone un aumento del rendimiento de la batería con respecto al uso de ánodos de Zn puros, como se desprende del cálculo que se muestra a continuación:

$$C_{\text{teórica } 10\%} = 820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1} \cdot 0,450 \text{ g} = 369,0 \text{ mA}\cdot\text{h} \quad \eta_{10\%} = \frac{182 \text{ mA}\cdot\text{h}}{369 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 49,3\%$$

$$C_{\text{teórica } 25\%} = 820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1} \cdot 0,375 \text{ g} = 307,5 \text{ mA}\cdot\text{h} \quad \eta_{25\%} = \frac{192 \text{ mA}\cdot\text{h}}{307,5 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 62,4\%$$

$$C_{\text{teórica } 30\%} = 820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1} \cdot 0,301 \text{ g} = 246,8 \text{ mA}\cdot\text{h} \quad \eta_{30\%} = \frac{156 \text{ mA}\cdot\text{h}}{246,8 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 63,2\%$$

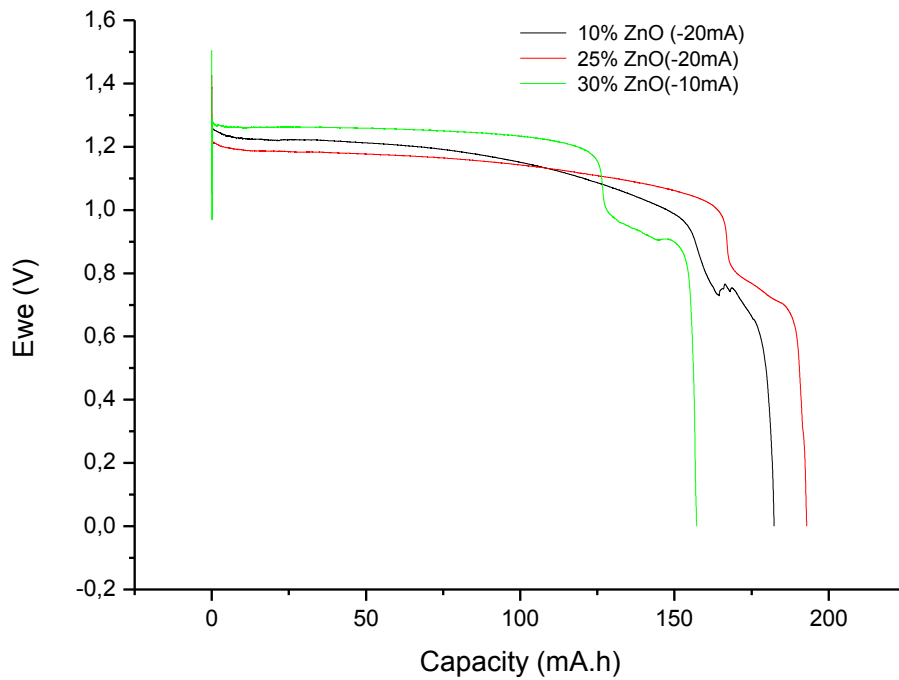


Figura 28. Descarga baterías con 10%,25% y 30% de ZnO

El cálculo teórico se ha llevado a cabo teniendo en cuenta la cantidad total de Zn que hay en cada electrodo.

De esta manera, podemos deducir fácilmente que hemos conseguido aumentar la eficiencia del proceso usando ZnO.

5.3. Descarga de ánodo con mezcla Zn-ZnO-CB.

Siguiendo con el estudio de diferentes filler añadidos a los ánodos con el fin de aumentar su rendimiento práctico, hemos añadido nuevos aditivos a los ánodos de zinc. En este caso vamos a utilizar carbón black añadido a la mezcla Zn-ZnO junto con un aglutinante como la celulosa microcristalina. El objetivo es crear una matriz conductora en el ánodo añadiendo materiales con buenas propiedades conductoras y de adhesión, con lo que se espera mejorar la eficiencia de la batería. El elemento por

excelencia para esto es el carbón black. La formación de esta matriz conductora evita que el zinc quede aislado y pierda el contacto a medida que procede la oxidación del Zn y la formación de ZnO sobre el electrodo.

Para la fabricación de este ánodo, se ha precisado de 3 g de zinc, que se añaden junto con 0.75g de ZnO a una disolución de 0.25 g de celulosa microcristalina en agua. Esta última se ha usado para aumentar la consistencia del ánodo. Posteriormente, a esta mezcla se adiciona 0.5g de carbón, para aumentar la diferencia de radios atómicos y la conductividad. Por tanto, el ánodo consta de un 66% de zinc.

Las descargas de las baterías que usan estos ánodos se han realizado a una intensidad de -10 mA.

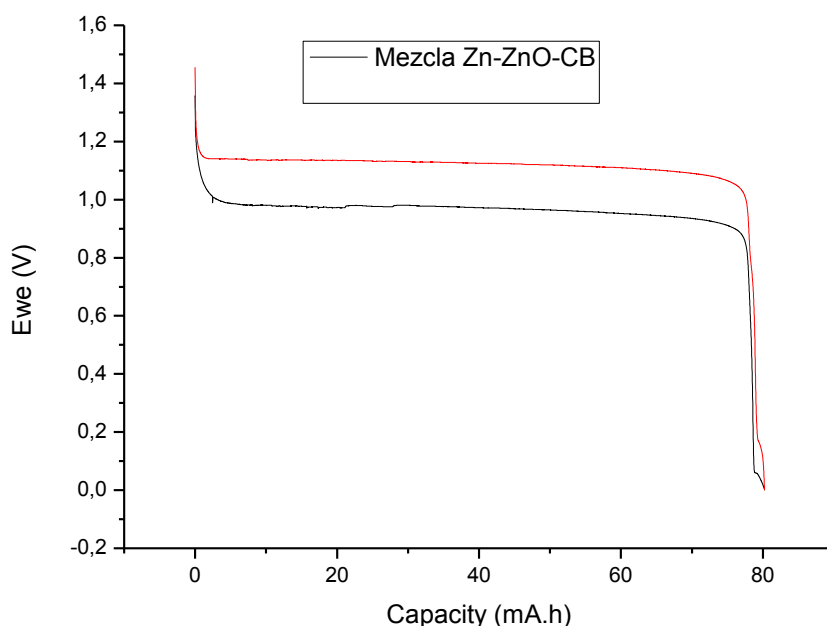


Figura 29. Descargas de baterías con ánodos Zn-ZnO+CB (-10mA)

Si comparamos este resultado con la gráfica de 100% Zn vemos que el voltaje de ambas es similar sin embargo vemos que la capacidad es menor, pero no podemos guiarnos por este parámetro, hemos de atender al rendimiento, ya que depende de la cantidad de zinc existente en el ánodo.

Cálculos teóricos:

Peso ánodo: 0.5 g

Zinc: 66%

Peso zinc: 0.33 g

Capacidad teórica: $0.33 \text{ g} \cdot 820 \text{ mA}\cdot\text{h/g} = 270 \text{ mA}\cdot\text{h}$

$$\eta = \frac{80 \text{ mA}\cdot\text{h}}{270 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 30\%$$

El rendimiento también es inferior al del ánodo de zinc puro, por tanto con esta mezcla no se obtienen los resultados esperados.

5.4. Descarga de ánodo con mezcla Zn-ZnO-CB-MC.

En la siguiente prueba hemos añadido más agente ligante para intentar mantener la estabilidad estructural y continuidad eléctrica de los ánodos añadiendo metil celulosa (MC) como ligante. La metil celulosa se suele usar como ligante tanto en la industria farmacéutica como alimentaria por lo cual puede ser un buen agente aglutinante.

Para la fabricación de este ánodo, se ha precisado de 4 g de zinc añadidos junto con 0.75g de ZnO a una disolución de 0.25 g de celulosa microcristalina en agua. Esta última se ha usado para aumentar la consistencia del ánodo. Por último, a esta mezcla se incorporó 0.5g de carbón y 0.2 g de metil celulosa. Una vez agitada la mezcla suficientemente, ésta se filtró, se molió y se dejó secar. Del producto obtenido se tomó la cantidad deseada para formar el ánodo.

En esta ocasión se llevaron a cabo dos descargas, una en la que intensidad usada fue de -10 mA y otra de -5 mA.

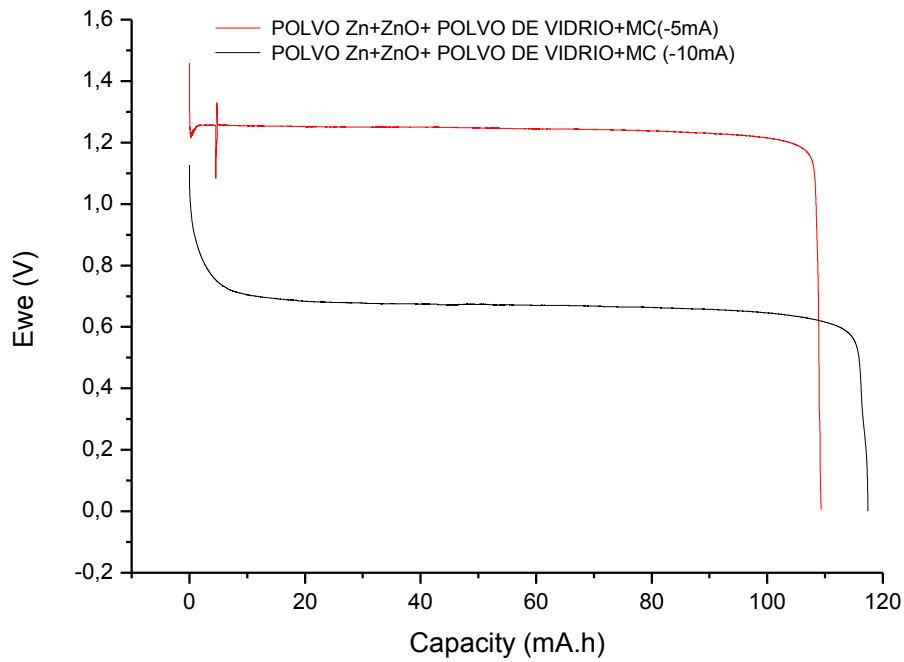


Figura 28. Descarga mezcla Zn-ZnO+CB+MC

Como vemos, ambas descargas consiguen una mejor capacidad que la mezcla anterior, aunque las compararemos atendiendo al rendimiento:

Cálculos teóricos prueba (-10mA):

Peso ánodo: 0.44 g

Zinc: 70%

Peso zinc: 0.308 g

Capacidad teórica: $0.308 \text{ g} \cdot 820$
 $\text{mA} \cdot \text{h/g} = 252 \text{ mA} \cdot \text{h}$

$$\eta = \frac{117 \text{ mA} \cdot \text{h}}{252 \text{ mA} \cdot \text{h}} \cdot 100 = 46,4\%$$

Cálculos teóricos prueba (-5mA):

Peso ánodo: 0.5 g

Zinc: 70%

Peso zinc: 0.35 g

Capacidad teórica: $0.350 \text{ g} \cdot 820$
 $\text{mA}\cdot\text{h/g} = 287 \text{ mA}\cdot\text{h}$

$$\eta = \frac{105 \text{ mA}\cdot\text{h}}{287 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 37\%$$

Observamos que los rendimientos son relativamente altos, en especial el de la prueba a -10 mA. En contraposición este voltaje es muy bajo, no superando los 0.7 V.

La solución planteada de añadir metil celulosa como aglutinante con el objetivo de aumentar la consistencia del ánodo no ha sido satisfactoria completamente, pues ha mejorado el rendimiento con respecto al ánodo de Zn puro, pero es menor que en la de Zn+ZnO. Sin embargo, el potencial de descarga ha disminuido para la misma intensidad de descarga que las anteriores.

5.5. Descarga ánodos de Zn + Polvo de vidrio

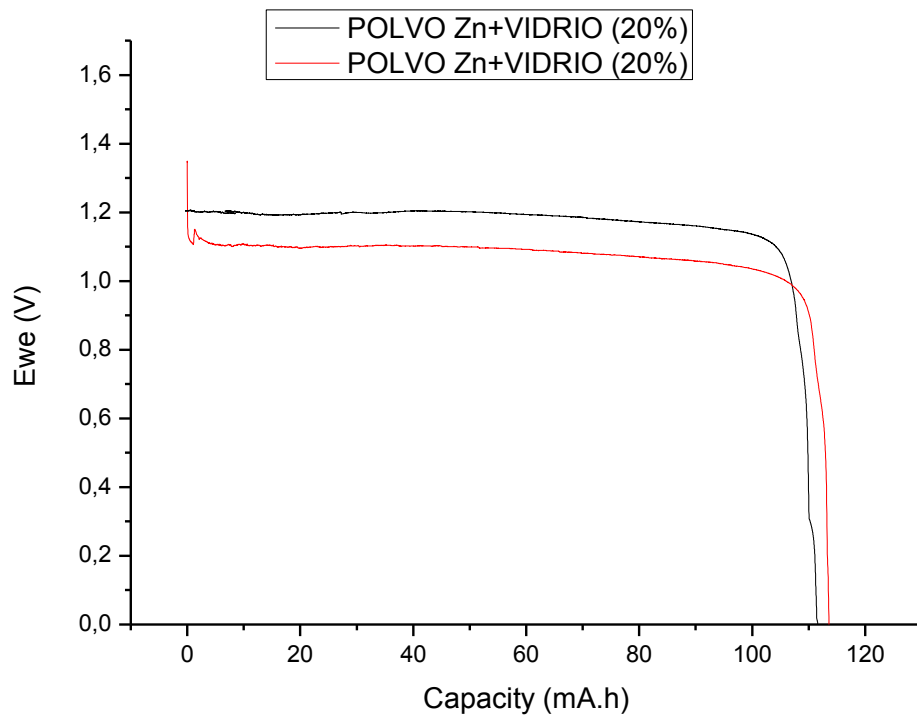


Figura 29. Descargas de Zn+polvo de vidrio(-10mA)

El ánodo se preparó de la misma manera que las pruebas de Zn+ZnO. Las descargas de las baterías son relativamente buenas. Aunque están en el mismo rendimiento obtenido para la batería de 100% Zn, en todas se consigue un potencial bastante elevado a una descarga de -10 mA.

Cálculos teóricos prueba 1:

Peso ánodo: 0.45 g

Zinc: 80%

Peso zinc: 0.36 g

Capacidad teórica: $0.36 \text{ g} \cdot 820 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$
= 295 mA·h

$$\eta = \frac{114 \text{ mA}\cdot\text{h}}{295 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 39\%$$

Cálculos teóricos prueba 2:

Peso ánodo: 0.5 g

Zinc: 80%

Peso zinc: 0.40 g

Capacidad teórica: $0.40 \text{ g} \cdot 820 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$
= 328 mA·h

$$\eta = \frac{113 \text{ mA}\cdot\text{h}}{328 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 34,5\%$$

Al desarmar la batería para proceder a su reciclado se observó que el ánodo se había endurecido y secado de un modo muy drástico, lo que podría ser la causa de la caída de voltaje y el fin de la descarga.

5.6. Descarga de ánodos de Zn + ZnO + Polvo de vidrio

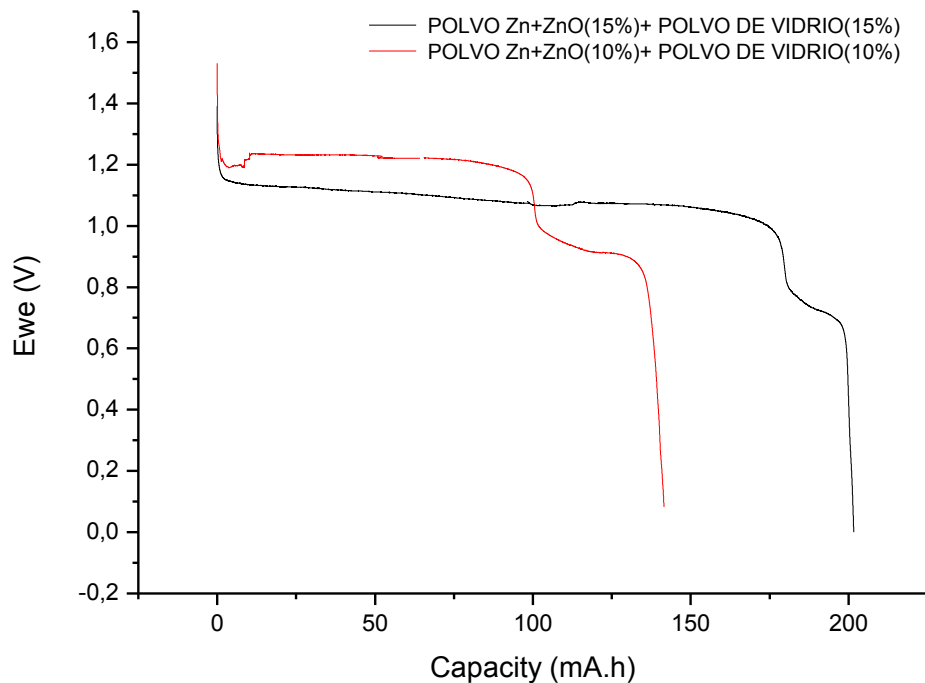


Figura 30. Descargas de ánodos de Zn + Vidrio + ZnO(-10mA)

Los ánodos de estos experimentos fueron preparados del mismo modo que la prueba anterior.

Cálculos teóricos prueba ZnO 15% & Glass 15%:

Peso ánodo: 0.60 g

Zinc: 70%

Peso zinc: 0.42 g

Capacidad teórica: $0.42 \text{ g} \cdot 820 \text{ mA}\cdot\text{h/g} = 344,4 \text{ mA}\cdot\text{h}$

$$\eta = \frac{201,5 \text{ mA}\cdot\text{h}}{344,4 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 58,5\%$$

Cálculos teóricos ZnO 10% & Glass 10%

Peso ánodo: 0,50g

Zinc: 80%

Peso zinc: 0,40g

Capacidad teórica: $0.40 \text{ g} \cdot 820 \text{ mA}\cdot\text{h/g} = 328 \text{ mA}\cdot\text{h}$

$$\eta = \frac{141 \text{ mA}\cdot\text{h}}{328 \text{ mA}\cdot\text{h}} \cdot 100 = 42,9\%$$

Tras varias pruebas realizadas como podemos ver en la gráfica, la prueba más satisfactoria es la de la proporción de 15/15 de ZnO/Polvo de vidrio.

Después de comparar los resultados de esta última batería con todas las otras anteriores, es correcto decir que es la mejor batería que se ha conseguido en términos de capacidad y de rendimiento junto con las pruebas de Zn+ZnO.

6. CONCLUSIONES

Estamos acostumbrados a disponer de la energía en cualquier momento en el que la requerimos. Sin embargo, en ocasiones se plantean situaciones imprevisibles a las que debemos dar soluciones. Estas situaciones pueden ser debidas a apagones, cortocircuitos o a picos en donde se demandada más energía de la que se está produciendo. Esta dificultad, se solucionaría gracias al almacenamiento de energía.

Por otra parte, hoy día existe una gran cantidad de dispositivos electrónicos portátiles que hacen necesario la utilización de baterías. Estos dispositivos son cada vez más complejos y necesitan de baterías reversibles que nos reporten mayores valores de energía y potencia, además de un mayor número de ciclos de carga y descarga.

Como se ha comentado anteriormente, las baterías de Metal-aire son las que nos pueden dar una mayor energía y capacidad específicas debido al poco peso del electrodo positivo utilizado en ellas. Aunque las baterías de Zn-aire nos proporcionan una menor capacidad que las de otros metales, como las de Li-aire ó Al-aire, son las únicas que actualmente tienen un uso comercial real. Sin embargo, estas baterías no son recargables, tanto por la irreversibilidad de los electrodos de aire como por los problemas del zinc para ser depositado durante la recarga. A estos problemas hay que añadir el bajo rendimiento que se obtiene debido a la evolución de H_2 que se produce sobre el electrodo de Zn.

En este trabajo se han preparado y analizado distintos electrodos basados en Zinc para ser utilizados en baterías de Zn-aire usando un electrolito polimérico tipo gel, con el objetivo de mejorar el rendimiento de este tipo de baterías. Para ello, se han añadido diferentes aditivos al polvo de zinc y se ha medido la capacidad que se obtenía en cada caso. Como aditivos se han utilizado distintas proporciones de ZnO, Carbón black, Celulosa microcristalina, Metil celulosa y Polvo de vidrio.

En todos los experimentos se ha llevado a cabo un cálculo del rendimiento obtenido para cada ánodo con respecto al valor teórico de un electrodo de zinc. Para poder comparar los resultados obtenidos con los distintos aditivos, se ha realizado inicialmente descargas usando un electrodo de zinc puro, es decir, sin aditivos, y se ha calculado un rendimiento del 35 %.

Este rendimiento, ha sido mejorado ampliamente cuando junto con el zinc se ha utilizado ZnO, alcanzando valores superiores al 60%. Lo que demuestra que la adición de una pequeña cantidad de ZnO favorece la oxidación del zinc, probablemente por la disminución de la pasivación del electrodo y de la evolución de H_2 sobre el mismo.

Un resultado similar, aunque algo menor, se ha obtenido con el uso de un 15% de Polvo de vidrio junto con un 15 % de ZnO. El rendimiento obtenido se acercó al 60 %.

Sin embargo, la adición de otros aditivos, como el CB, Celulosa microcristalina o la MC, produjeron rendimientos muy inferiores a los obtenidos con ZnO y ZnO+ Polvo de Vidrio. Los resultados fueron en muchos casos parecidos, o incluso peores, a los obtenidos para electrodos de Zn puro.

Por tanto, podemos concluir que la incorporación de pequeñas cantidades de ZnO o ZnO+ Polvo de Vidrio favorecen la descarga del electrodo de zinc. Sin embargo, este estudio debe ser ampliado para encontrar las mejores proporciones que se deben usar de cada componente y, así, obtener la mayor eficiencia posible de la cantidad de zinc utilizada en el electrodo negativo de una batería de Zn-aire.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, 4th ed., McGraw-Hill, 2011.
- [2] D.G. Kwabi, N. Ortiz-Vitoriano, S. a. Freunberger, Y. Chen, N. Imanishi, P.G. Bruce, et al., Materials challenges in rechargeable lithium-air batteries, MRS Bulletin. 39 (2014) 443–452.
- [3] M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, et al., An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery, Nature. (2015).
- [4] J.S. Lee, S.T. Kim, R. Cao, N.S. Choi, M. Liu, K.T. Lee, et al., Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air, Advanced Energy Materials. 1 (2011) 34–50.
- [5] M. a. Rahman, X. Wang, C. Wen, High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review, Journal of the Electrochemical Society. 160 (2013) A1759–A1771.
- [6] L. Jörissen, Bifunctional oxygen/air electrodes, Journal of Power Sources. 155 (2006) 23–32.
- [7] Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air. Jang-Soo Lee, Sun Tai Kim, Ruiguo Cao, Nam-Soon Choi, Meilin Liu, Kyu Tae Lee, and Jaephil Cho
- [8] K. Kim, Y.-H. Cho, S. W. Eom, H.-S. Kim, J. H. Yeum, Mater. Res. Bull. 2010, 45-262.
- [9] S. J. Visco , B. D. Katz , Y. S. Nimon , L. C. De Jonghe , US Patent 7282295. 2007.
- [10] Materials science aspects of zinc–air batteries: a review. Vincenzo Caramia, Benedetto Bozzini. 2014
- [11] Steinke, F., Wolfrum, P., Hoffmann, C. Grid vs. storage in a 100% renewable Europe. Renew. Energy 50, 826–832. 2013
- [12] <http://www.sbc.slb.com/SBCInstitute/Publications/Electricity>
- [13] Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M.C.W., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J.P., Liu, J.: Electrochemical energy storage for green grid. Chem. Rev. 111, 3577–3613 (2011)
- [14] Alotto, P., Guarnieri, M., Moro, F.: Redox flow batteries for the storage of renewable energy: a review. Renew. Sustain. Energy Rev. 29, 325–335 (2014)
- [15] <http://www.defense-update.com/products/z/zinc-air-battery-new.htm>

- [16] Zinc-Air Batteries for UAVs and MAVs. Electric Fuel Corporation Auburn, Alabama, and Bet Shemesh, Israel
- [17] F. Santos et al. “Synthesis and characterization of PVA-KOH Hydrogels with excellent properties to be applied in Zn/air Batteries” (En preparación)
- [18] Guisao JPT, Romero AJF. Interaction between Zn²⁺ cations and n-methyl-2-pyrrolidone in ionic liquid-based Gel Polymer Electrolytes for Zn batteries. *Electrochim Acta*. 2015.
- [19] J.P. Tafur, A.J. Fernández Romero, Electrical and spectroscopic characterization of PVdF-HFP and TFSI-ionic liquids-based gel polymer electrolyte membranes. Influence of ZnTf₂ salt, *J. Memb. Sci.* 469 (2014) 499–506.
- [20] J. Abad, F. Santos, J.P. Tafur, A. Urbina, E. Román, J.F. González-Martínez, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro, A.J. Fernández Romero, A synchrotron x-ray diffraction and hard x-ray photoelectron spectroscopy study of Zn negative electrodes at different charge and discharge states of Zn/MnO₂ batteries using an ionic liquid-based gel polymer electrolyte, *J. Power Sources*. 363 (2017) 199–208.
- [21] J. Padilla Martínez, R. García Valverde, A.J. Fernández Romero; A. Urbina Yeregui. *Polímero Conductores. Su papel en un desarrollo energético sostenible*. Ed Reverté, 2010.
- [22] R. Gross, P. Heptonstall, The costs and impacts of intermittency: An ongoing debate. “East is East, and West is West, and never the twain shall meet.” *Energy Policy*. 36 (2008) 4005–4007.
- [23] S. Megahed, B. Scrosati, Lithium-ion rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*. 51 (1994) 79–104.
- [24] A.R. Armstrong, P.G. Bruce, Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries, *Nature*. 381 (1996) 499–500.
- [25] D. Linden, T.B. Reddy, *HANDBOOK OF BATTERIES*, 3ed ed., 2002.
- [26] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, Lithium-air battery: Promise and challenges, *Journal of Physical Chemistry Letters*. 1 (2010) 2193–2203.
- [27] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li – O₂ and Li – S batteries with high energy storage, *Nature Materials*. 11 (2012) 19–30.
- [28] Wang, J., Li, Y., Sun, X.: Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. *Nano Energy* 2, 443–467 (2013)
- [29] X. H. Yang , Y. Y. Xia , *J. Solid State Electrochem.* 2010 , 14 , 109.

[30] <http://www.zinc.org/>

[31] <http://www.ilzsg.org/static/statistics>

[32] Hamlen, R.P., Atwater, T.B.: Metal/air batteries, chapter 38. In: Linden, D., Reddy, T.B. (eds.) Handbook of batteries, 3rd edn. McGraw-Hill, New York (2002)

[33] <https://www.metrohm.com/>

[34] Powering Future Vehicles with the Refuelable Zinc/Air Battery Powering Future Vehicles with the Refuelable Zinc/Air Battery. Science & Technology Review October 1995.