

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA

ELABORACIÓN DE UN ÁNODO DE ZINC (Zn) DOPADO
CON MANGANESO (Mn) PARA SU USO EN BATERÍAS DE ZINC-AIRE.

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA

JORGE ALEJANDRO ARREDONDO ESPÍNOLA

DIRIGIDO POR

DRA. MINERVA GUERRA BALCÁZAR

C.U. QUERÉTARO, QRO. _____



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de
Información



Elaboración de un ánodo de zinc (Zn) dopado con
manganeso (Mn) para su uso en baterías de Zinc-Aire.

por

Jorge Alejandro Arredondo Espínola

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: IGLIC-272286-0223-1122



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA

ELABORACIÓN DE UN ÁNODO DE ZINC (Zn) DOPADO CON MANGANESO (Mn) PARA SU USO EN BATERÍAS DE ZINC-AIRE.

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE INGENIERO
EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA

JORGE ALEJANDRO ARREDONDO ESPÍNOLA

DIRIGIDO POR

DRA. MINERVA GUERRA BALCÁZAR

Dra. Minerva Guerra Balcázar


FIRMA

Dr. Luis Javier Torres Pacheco


FIRMA

Dra. Alejandra Álvarez López


FIRMA

Dr. Carlos Guzmán Martínez


FIRMA

C.U. QUERÉTARO, QRO. _____ 2022

A mi familia y amigos que me hicieron parte de su vida, aquellos que día a día con su presencia y cariño me motivan a alcanzar mis anhelos.

Agradecimientos

A la Dra. Minerva, el Dr. Luis, el Dr. Walter y Moroni

Por transmitirme su entusiasmo por la investigación, la dedicación, el tiempo y apoyo. Agradezco por la oportunidad de permitirme ser parte del grupo de trabajo y permitirme desarrollar experimentos en un área completamente nueva para mí. Por la confianza, así como el aprendizaje y las enseñanzas brindadas para la realización de la presente tesis.

A los miembros del jurado

Por sus valiosas aportaciones y el tiempo que se tomaron en la lectura del presente trabajo.

A mis compañeros de Generación

Por los consejos, las experiencias, el apoyo y los múltiples momentos recreativos dentro y fuera de la institución.

A mis amigos

Por el apoyo incondicional durante el transcurso de la carrera, así como los momentos felices y dolorosos donde fueron parte de mi inspiración y superación. Principalmente a mi mejor amiga, Ale, por permitirme ser parte de tu familia, por las risas, pero sobre todo por tu comprensión y el cariño a lo largo de nuestra amistad.

Mi familia

Esa que ha estado de principio a fin de mi vida y me ha transmitido experiencia, fortaleza y amor. A mis padres y mi hermano por acompañarme en todo este transcurso de vida. A Diego por las pláticas y múltiples consejos brindados. A Sonia por la comprensión, los consejos, por siempre hacerme dudar y tomar mejores decisiones. A Andrea, por la paciencia, comprensión y el cariño en los momentos difíciles. A Yass por el apoyo, las bromas y la empatía, pero, sobre todo, por las constantes motivaciones para lograr mis metas.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
ANTECEDENTES	5
COMPONENTES Y FUNCIONAMIENTO DE UNA ZAB	6
PROBLEMAS ASOCIADOS AL ÁNODO DE ZINC	6
ESTRATEGIAS PROPUESTAS PARA LA PROTECCIÓN Y ESTABILIDAD DEL ELECTRODO DE ZINC	14
JUSTIFICACIÓN	22
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	23
HIPÓTESIS	23
OBJETIVOS	23
METODOLOGÍA	24
SÍNTESIS DE ELECTRODOS ANÓDICOS:.....	25
ELECTRODEPOSICIÓN	29
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN MEDIA CELDA	30
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA HACIENDO USO DE ZABS EN MEDIO ACUOSO	32
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA HACIENDO USO DE ZABS CON MEMBRANAS POLIMÉRICAS	33
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
MEDIA CELDA	43
CORROSIÓN.....	47
BATERÍA ACUOSA	48
BATERÍA CON MEMBRANA	52
CONCLUSIONES	56
REFERENCIAS.....	57

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIG. 1: DISEÑO DE UNA BATERÍA DE ZINC-AIRE RECARGABLE Y UNA ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA NANO INGENIERÍA DE SUPERFICIE / INTERFAZ QUE MUESTRA LAS REACCIONES Y PROCESOS PRESENTES EN LA BATERÍA. [11].....	6
FIG. 2: SOBREPOTENCIAL DE LOS PROCESOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DEL ZINC [16].	8
FIG. 3: MORFOLOGÍAS DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE ZINC: (A) MUSGO FILAMENTOSO; (B) EN FORMA DE CAPA; (C) CANTO RODADO; (D) ESPONJOSO PESADO; Y (E) DENDRITAS EN LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN EN ELECTROLITOS ALCALINOS. [17].....	9
FIG. 4: (A) REACCIONES ASOCIADAS AL ELECTRODO DE ZINC EN SOLUCIONES ACUOSAS, (B) PROBLEMAS EN EL ÁNODO EN FUNCIÓN DEL PH, (C) DIAGRAMA CORRIENTE-POTENCIAL PARA TODAS LAS REACCIONES PRESENTES, (D) CÁLCULO DE LA ENERGÍA ESPECÍFICA EN FUNCIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE DESCARGA (DOD) PARA LA CONFIGURACIÓN DE Ni-Zn Y SU COMPARACIÓN CON LOS VALORES RESPECTIVOS A LAS BATERÍAS MOSTRADAS EN EL GRÁFICO. [19]	10
FIG. 5: (A) PROCESO DE DISOLUCIÓN DEL ZINC EN SOLUCIÓN ACUOSA. (B) TRES MODOS DE DISOLUCIÓN DE ZINC PARA ELECTRODO DE ZINC EN ELECTROLITO ACUOSO. (C) DIAGRAMA DE POURBAIX DE ZINC EN SOLUCIÓN ACUOSA. [17]	11
FIG. 6: (A) VOLTAMPEROGRAMA DE DISOLUCIÓN Y DEPOSICIÓN TÍPICA DE ZINC EN ELECTROLITO NEUTRO Y ALCALINO. (B) CURVA VOLTAMPEROMÉTRICA CATÓDICA PARA ELECTRODEPOSICIÓN DE ZINC. (C) MECANISMOS DE CRECIMIENTO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE ZINC (D) CONDUCTIVIDAD DE LA SOLUCIÓN CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE KOH. [26,27].....	14
FIG. 7: DESCRIPCIÓN DE METODOLOGÍA	24
FIG. 8: PREPARACIÓN DEL BAÑO (100ML) PARA LA SÍNTESIS DE ÁNODOS DE ZINC.	27
FIG. 9: PREPARACIÓN DEL BAÑO (100ML) PARA LA SÍNTESIS DE ÁNODOS DE ZINC.	29
FIG. 10: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UNA CELDA DE ELECTRODEPOSICIÓN. 1) CELDA DE ACRÍLICO. 2)BAÑO ELECTROLÍTICO. 3) PLACAS DE ZINC MASIVO. 4) ELECTRODO DE PAPEL CARBÓN 5) Y 6) CONEXIONES ELÉCTRICAS CORRESPONDIENTES A LA FUENTE DE PODER. 7) AGITACIÓN CONSTANTE.....	30
FIG. 11: ESQUEMA DE MEDIA CELDA UTILIZADA PARA EVALUAR ELECTROQUÍMICAMENTE LOS ELECTRODOS ANÓDICOS.	31
FIG. 12: COMPONENTES DE LA ZAB.....	32
FIG. 13: ARMADO CORRECTO DE LA ZAB.....	33
FIG. 14: COMPONENTES DE LA ZAB CON MEMBRANA POLIMÉRICA.....	34
FIG. 15: DIFRACTOGRAMAS XRD DE ELECTRODOS ANÓDICOS NUEVOS A) ZINC-MANGANESO 40GL-1 B) ZINC-MANGANESO 20GL-1 C) ZINC-MANGANESO 2GL-1 Y D) DEPÓSITO DE ZINC.....	36

FIG. 16: MICROGRAFÍAS SEM DE ELECTRODO ANÓDICO DE ZINC A DIFERENTES AUMENTOS: A)500X B)10000X C)10000X Y D) 50000X.....	38
FIG. 17: MICROGRAFÍAS SEM DE ELECTRODO ANÓDICO DE ZINC-MANGANESO 2GL-1 A DIFERENTES AUMENTOS: A)500X B)10000X C)25000X Y D) 50000X.....	39
FIG. 18: MICROGRAFÍAS SEM DE ELECTRODO ANÓDICO DE ZINC-MANGANESO 20GL-1 A DIFERENTES AUMENTOS: A)500X B)5000X C)20000X Y D) 50000X.....	39
FIG. 19: MICROGRAFÍAS SEM DE ELECTRODO ANÓDICO DE ZINC-MANGANESO 2GL-1 A DIFERENTES AUMENTOS: A)500X B)5000X C)10000X Y D) 25000X.....	40
FIG. 20: MICROGRAFÍA FESEM Y ANÁLISIS EDS DE DEPÓSITO DE ZINC A UN AUMENTO DE 1000X.....	40
FIG. 21: MICROGRAFÍA FESEM Y ANÁLISIS EDS DE DEPÓSITO DE ZINC-MANGANESO 2GL-1 A UN AUMENTO DE 1000X.....	41
FIG. 22: MICROGRAFÍA FESEM Y ANÁLISIS EDS DE DEPÓSITO DE ZINC-MANGANESO 2GL-1 A UN AUMENTO DE 10000X.....	41
FIG. 23: MICROGRAFÍA FESEM Y ANÁLISIS EDS DE DEPÓSITO DE ZINC-MANGANESO 20GL-1 A UN AUMENTO DE 1000X.....	42
FIG. 24: MICROGRAFÍA FESEM Y ANÁLISIS EDS DE DEPÓSITO DE ZINC-MANGANESO 40GL-1 A UN AUMENTO DE 1000X.....	42
FIG. 25: MICROGRAFÍA FESEM Y ANÁLISIS EDS DE DEPÓSITO DE ZINC-MANGANESO 40GL-1 A UN AUMENTO DE 5000X A) ZONA 1 B) ZONA 2.....	43
FIG. 26: CURVAS DE POLARIZACIÓN LINEAL OBTENIDAS DEL ANÁLISIS LSV PARA LA EVALUACIÓN DE LA HER A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE KOH ACUOSO A) 0.1M, B)1M Y C) 6M.....	44
FIG. 27: PRUEBAS DE ESTABILIDAD OBTENIDAS A -1.638V DURANTE 1H A DIFERENTES CONCENTRACIONES A) 0.1M, B) 1M Y C) 6M.....	45
FIG. 35: CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS EN KOH 1M.....	47
FIG. 28: ESPECTRO DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA OBTENIDOS POR LA TÉCNICA EIS PARA LA VERIFICACIÓN DEL ARMADO CORRECTO DE LA ZAB.....	49
FIG. 29: CURVAS DE POLARIZACIÓN Y POTENCIA DE LA ZAB QUE OPERA CON DIFERENTES ELECTRODOS ANÓDICOS EN ELECTROLITO ACUOSO DE KOH 6M.....	50
FIG. 30: DESCARGA DE LA ZAB A DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTES EN ELECTROLITO ACUOSO Y A UNA CONCENTRACIÓN DE 6M DE KOH.....	51
FIG. 31: ESPECTRO DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA OBTENIDOS POR LA TÉCNICA EIS PARA LA VERIFICACIÓN DEL ARMADO CORRECTO DE LA ZAB EN PRESENCIA DE MEMBRANA POLIMÉRICA.....	52
FIG. 32: CURVAS DE POLARIZACIÓN Y POTENCIA DE LA ZAB QUE OPERA CON DIFERENTES ELECTRODOS ANÓDICOS EN ELECTROLITO DE KOH 6M EN PRESENCIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	53

FIG. 33: DESCARGA DE LA ZAB A DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTES A UNA CONCENTRACIÓN DE 6M DE KOH EN PRESENCIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS	54
FIG. 34: DESCARGA DE LA ZAB DURANTE 10 HORAS A UNA CORRIENTE DE 0.1MA.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: LIMITACIONES DEL ÁNODO DE ZINC EN PRESENCIA DE UN ELECTROLITO ACUOSO. [17].....	15
TABLA 2: RESUMEN DE DIFERENTES ESTRATEGIAS ENCAMINADAS AL DESARROLLO DEL EFECTO PROTECTOR DEL ÁNODO DE ZINC EN EL ELECTROLITO ACUOSO Y SUS INCONVENIENTES. [17].....	17
TABLA 3: PRINCIPALES DESAFÍOS EN ELECTROLITO ACUOSO Y SOLUCIÓN PROPUESTA PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA ZAB.	19
TABLA 4: COMPARACIÓN DE PROBLEMAS ELECTROLÍTICOS CON DIVERSOS ELECTROLITOS EN SU APLICACIÓN EN UNA ZAB [62].....	21
TABLA 5: REACTIVOS PARA BAÑO DE ZINC DE 100ML.....	26
TABLA 6: REACTIVOS PARA BAÑO DE ZINC-MANGANESO	28
TABLA 7: ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO PARA LA DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE CRISTALITO.....	37
TABLA 10: POTENCIALES DE CORROSIÓN Y CORRIENTES DE CORROSIÓN DE CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA	48
TABLA 8: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN Y POTENCIA DE LA ZAB, POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO, DENSIDAD DE CORRIENTE MÁXIMA Y DENSIDAD DE POTENCIA MÁXIMA.	50
TABLA 9: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN Y POTENCIA DE LA ZAB, POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO, DENSIDAD DE CORRIENTE MÁXIMA Y DENSIDAD DE POTENCIA MÁXIMA.	54

Resumen

Las baterías a base de litio, son a día de hoy las más utilizadas en dispositivos portátiles, no solo poseen grandes densidades de potencia, sino que también puede alcanzar altos potenciales de celda, además, está ampliamente estudiado por lo que su avance tecnológico es superior a la de otros sistemas, sin embargo, este metal es tóxico, inestable en presencia de aire y de difícil obtención debido a su baja disponibilidad en la tierra, siendo esto último, una problemática para abastecer la demanda de sistemas almacenadores de energía.

Una alternativa a los problemas mencionados con anterioridad son las Baterías de Zinc-Aire (ZABs), las cuales tienen múltiples ventajas como lo es el caso de la disponibilidad de Zinc y la estabilidad de los materiales. Sin embargo, al ser una alternativa en desarrollo estas enfrentan múltiples retos, entre ellos destacan: formación dendrítica, cambio de forma, pasivación del electrodo, la reacción de evolución de Hidrógeno y la corrosión.

En este trabajo se planteó el desarrollo de un electrodo anódico tridimensional de Zinc dopado con Manganeso, el cual, tendría una mayor resistencia a la corrosión como resultado del dopaje y aditivos orgánicos utilizados en la síntesis del electrodo.

Las pruebas de caracterización fisicoquímicas consistieron en evaluar por medio de microscopia SEM, EDS y XRD 3 distintos electrodos con diferentes concentraciones de Manganeso (2, 20 y 40 gL⁻¹) tomando como referencia un electrodo tridimensional de Zinc y una barra de Zinc masivo. Se mostraron mejoras en la estructura intrínseca del Zinc, así como la adición de Manganeso en la estructura cristalina del Zinc.

Electroquímicamente se evaluó el electrodo en media celda (0.1, 1 y 6M de KOH) y en celda completa (ZAB en electrolito acuoso y membrana polimérica, ambos en KOH 6M) donde se examinó la evolución de hidrogeno, estabilidad de los electrodos, corrosión, densidad de potencia y estabildades a diferentes corrientes, donde se obtuvo que la mejor configuración de la ZAB es con el electrodo de Zinc-Manganeso 20g^L-1, en presencia de un electrolito de membrana polimérica en KOH 6M y cátodo de platino.

Palabras clave: Electrodeposición, ZAB, electrodo anódico, HER, densidad de potencia, corrosión, electrolito, membrana polimérica

Abstract

Lithium-based batteries are today the most used in portable devices, not only have high power densities, but also can reach high cell potentials, in addition, it is widely studied so that its technological progress is superior to that of other systems, however, this metal is toxic, unstable in the presence of air and difficult to obtain due to its low availability on earth, the latter being a problem to supply the demand for energy storage systems.

An alternative to the problems mentioned above are the Zinc-Air Batteries (ZABs), which have multiple advantages such as the availability of Zinc and the stability of the materials. However, being a developing alternative, they face multiple challenges, among them are: dendritic formation, shape change, electrode passivation, hydrogen evolution reaction and corrosion.

In this work, the development of a three-dimensional anodic Zinc electrode doped with Manganese was proposed, which would have a higher resistance to corrosion as a result of the doping and organic additives used in the electrode synthesis.

The physicochemical characterization tests consisted of evaluating by SEM, EDS and XRD microscopy 3 different electrodes with different concentrations of Manganese (2, 20 and 40 gL⁻¹) taking as reference a three-dimensional Zinc electrode and a massive Zinc rod. Improvements in the intrinsic structure of Zinc were shown, as well as the addition of Manganese in the Zinc crystalline structure.

Electrochemically, the electrode was evaluated in half cells (0.1, 1 and 6M of KOH) and in complete cell (ZAB in aqueous electrolyte and polymeric membrane, both in 6M KOH) where the hydrogen evolution, electrode stability, corrosion, power density and stabilities at different currents were examined, where it was obtained that the best configuration of the ZAB is with the Zinc-Manganese electrode 20gL⁻¹, in the presence of a polymeric membrane electrolyte in 6M KOH and platinum cathode.

Keywords: Electrodeposition, ZAB, anodic electrode, HER, power density, corrosion, electrolyte, polymeric membrane.

Introducción

El campo de la investigación y desarrollo de baterías es bastante amplio, año tras año se publican estudios científicos, el uso indispensable de las baterías para las distintas aplicaciones que salen al mercado (vehículos eléctricos, drones, implantes médicos, celulares, etc.) se encuentra en aumento. En la actualidad se han realizado grandes avances que permiten mejorar los sistemas ya existentes, principalmente enfocados al desarrollo de baterías a base de litio, las cuales, han sufrido importantes cambios que han permitido la obtención de baterías sumamente desarrolladas con gran capacidad, un mayor voltaje específico, buenos desempeños en ciclos de carga y descarga, además de un amplio rango de temperatura de operación y cada vez menos nocivas para el medio ambiente. A pesar del gran éxito en el mercado actual, los limitados recursos globales de litio, los altos costos correspondientes y el impacto ambiental generado durante la obtención del litio, así como en los procesos de fabricación de baterías a base de litio, restringen sus aplicaciones prácticas e industriales. [1 -3].

La extracción de Litio requiere de 2000 toneladas de agua para la obtención de una tonelada de litio, se estima que, del total de baterías a base de litio solo el 29.5 % de la población mundial sigue las indicaciones recomendadas para el correcto reciclaje de las mismas, el 59.6 % las almacena en casa y el 15.9 % las tira directamente a la basura [4].

Los avances científicos en el desarrollo de baterías se enfocan en: La sustitución de elementos críticos en el cátodo de baterías Ion-Litio por elementos más sostenibles y de mayor abundancia natural, sistemas basados en Li-calcogenuro, desarrollo de baterías de estado sólido (ASSB), sistemas post-litio que ya no dependen del Li como portador de carga (baterías a base de Na, Mg, Al, Zn, Ca o Cl, que utilizan materiales reciclables y abundantes en todo el mundo) y pueden proporcionar baterías con una perspectiva más sostenible [1]. A pesar de los avances ya mencionados, se han presentado diferentes incógnitas relacionadas a la naturaleza química del material con que se desarrollaran las baterías del futuro, su disponibilidad para realizar una verdadera descarbonización de nuestra sociedad a menor costo y de manera amigable para el ambiente.

Las baterías Zinc-Aire (ZABs) son dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía, los cuales, debido a la naturaleza y disponibilidad del Zinc tienen un gran potencial como sustituto de las baterías de Ion-Litio, además de no presentar toxicidad y su bajo coste de almacenamiento energético. Cabe destacar, que el desarrollo de este dispositivo en comparación a las baterías de Ion-Litio aun requiere de mejoras tecnológicas en los electrodos y en el electrolito empleado, así como en su diseño, tamaño, recargabilidad y su uso en dispositivos flexibles.

Debido que el Zinc es inestable termodinámicamente en presencia de un electrolito acuoso se han realizado diversas investigaciones donde se ha encontrado que el cambio en su composición intrínseca y la morfología es bastante eficaz para ajustar la estabilidad del electrodo de Zinc, por lo cual se puede modificar el material en su composición, estructura cristalográfica y su manipulación a escala nanométrica [5]. La corrosión, pasivación, formación de dendritas y cambios de forma son las principales limitaciones del Zinc en un electrolito acuoso [6]. En esta tesis se aborda únicamente las modificaciones anódicas realizadas al ánodo de Zinc, se plantean alternativas al uso de Zinc masivo a través de la electrodeposición de Zinc modificado con aditivos orgánicos, así como el dopaje del mismo con Manganeso, en conjunto con las modificaciones realizadas a un electrolito definido en otras investigaciones y con el diseño de la ZAB se busca disminuir las problemáticas asociadas al ánodo de Zinc, teniendo un mayor rendimiento y eficacia de aquellas que utilizan láminas de Zinc masivo y una solución acuosa de 6 M KOH como electrolito.

En este trabajo se realizó un desarrollo multidisciplinario (que abarca desde la ingeniería de superficies, materiales, nanotecnología y electroquímica) en la interfase anódica de una ZAB, ya que se a través de la electrodeposición de Zinc en papel carbón, realizada en diferentes baños, permitió controlar el tamaño de grano, forma, crecimiento, orientación preferencial y la electrodeposición de Zinc. En el caso de las modificaciones anódicas con manganeso no solo se buscó mantener las propiedades anódicas previamente mencionadas, ya que a través del dopaje con este elemento se generó una mayor resistencia a la corrosión del material.

Antecedentes

Con el avance de la tecnología y la búsqueda de nuevas formas de obtención energía limpia y renovable ha surgido una nueva incógnita, la creación de nuevos dispositivos almacenadores de energía, compuestos de materiales no contaminantes y eficientes, que puedan cumplir con las exigencias que demanda la sociedad actual e impulsar el desarrollo sustentable y ecológico de las sociedades futuras.

En la actualidad se han realizado grandes avances que permiten mejorar los sistemas ya existentes, como lo es el caso de las baterías de ion-litio, las cuales, a pesar del gran éxito en el mercado actual, los limitados recursos globales de litio, así como los altos costos correspondientes, restringen sus aplicaciones prácticas e industriales.[7].

Para el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento de energía se deben considerar diversos factores como lo es el caso de la abundancia de los materiales utilizados, el costo, la densidad de energía, los aspectos de seguridad y el ciclo de vida para una implementación factible a gran escala [8].

Una de las nuevas alternativas a las baterías de ion-litio son las pilas de Zinc-Aire, las cuales fueron diseñadas por primera vez por Thomas Alba Edison, pero resultaron ser tecnológicamente viables, problema que con el paso de los años y con el desarrollo de la nanotecnología se ha vuelto cada vez menor.

Las baterías de Zinc-Aire (ZABs) recargables debido a su baja estabilidad, densidad de potencia y eficiencia recargable, todavía están lejos de su aplicación comercial a gran escala en el mercado de suministro de energía móvil y electrónica de consumo [9].

Después de múltiples investigaciones se ha podido obtener una visión más profunda del mecanismo de reacción, se descubrió que hay dos factores decisivos detrás del rendimiento de las ZABs recargables; ORR (reacción de reducción de oxígeno) y OER (reacción de desprendimiento de oxígeno). La comprensión de los mecanismos de reacción presentes nos ha mostrado los principales problemas a resolver dentro de las ZABs, estos problemas se pueden clasificar en cuatro áreas principales: el ánodo de Zinc, cátodo de aire, el electrolito y el separador. En las ZABs se producen dos tipos de degradación en ambos electrodos: los

cambios morfológicos del ánodo de Zinc (ciclo) y la degradación de los materiales del cátodo (carga) [10].

Componentes y funcionamiento de una ZAB

La configuración estructural de una ZAB se muestra en la Fig. 1, donde un cátodo (que incluye electro catalizador, electrodos de aire y colector de corriente), electrolito, separador y electrodo de zinc del ánodo constituyen los componentes principales de una batería recargable de Zinc-Aire. Durante el proceso de descarga, el electrodo de Zinc sufre una reacción de oxidación, mientras que el oxígeno en la triple interfaz del electrodo de aire participa en una reacción de reducción para formar OH. En cuanto al proceso de carga, el óxido de zinc en el electrodo de zinc se reduce a zinc metálico, y el OH en la triple interfaz del electrodo de aire se oxida para formar oxígeno. Las reacciones de carga y descarga de las ZABs recargables son reversibles. [11]

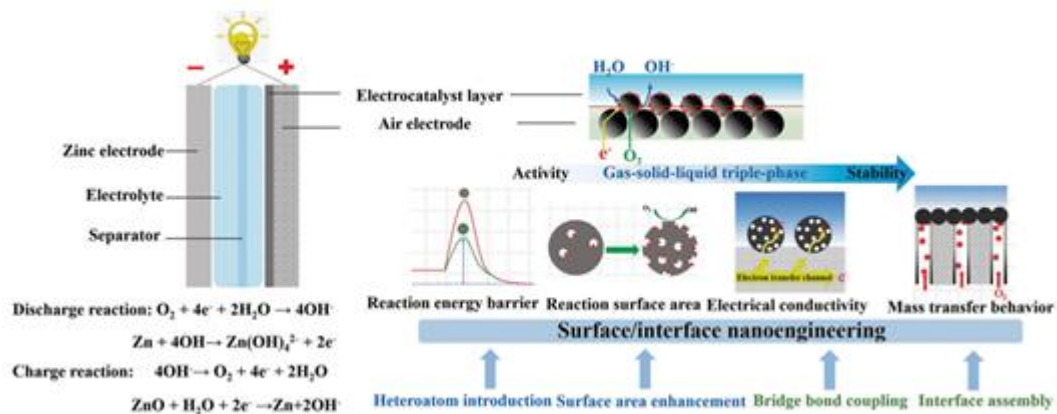


Fig. 1: Diseño de una batería de Zinc-Aire recargable y una ilustración esquemática de la nano ingeniería de superficie / interfaz que muestra las reacciones y procesos presentes en la batería. [11]

Problemas asociados al ánodo de Zinc

Las ZABs recargables presentan factores importantes que evitan su uso y desarrollo, el cual está dado por dos procesos presentes en el ánodo de Zinc, la deformación y la degradación.

Se han realizado importantes investigaciones para comprender y posteriormente modificar el crecimiento de las dendritas generadas en la carga, la deformación presente en los ciclos de

carga y descarga, la capa de pasivación ZnO generada en la descarga y la evolución de hidrógeno. Además, existe otro proceso denominado auto descarga, que es una reacción secundaria indeseable, tiene lugar en una solución acuosa, lo que provoca una caída en el rendimiento y la eficiencia de la batería de aproximadamente un 2% anual y puede ser reducido si se almacenan estas baterías a temperaturas más bajas ya que se ralentiza esta reacción.[12]

El crecimiento dendrítico es ocasionado por una diferencia de sobrepotencial presente en la superficie del ánodo, estas protuberancias metálicas con forma de aguja se presentan en el proceso de regeneración del ánodo (Carga) esto debido a la deposición electroquímica en las dislocaciones de tornillo, estas ubicaciones poseen un mayor sobrepotencial y favorecen la nucleación de ánodo, trayendo como consecuencia el crecimiento de estructuras de zinc que pueden provocar el corto circuito de la batería.

Las dislocaciones de los tornillos como se muestra en la Fig. 3 (a), provocan una velocidad de reducción acelerada en comparación con las áreas circundantes del electrodo, las dendritas aceleran el crecimiento a sobrepotenciales críticos, mientras que varios parámetros, como la concentración de zincatos, la densidad de corriente local y la temperatura también afectan el crecimiento de las estructuras [13]. Se cree comúnmente que se forman elementos gruesos a microescala en la superficie de Zinc y conducen a la mejora del transporte de difusión 3D de los iones de Zinc (durante la electrodeposición de Zinc), mientras se mitigan las limitaciones de difusión. Por lo tanto, las tasas de deposición aumentan significativamente en las puntas de estos elementos gruesos, lo que finalmente resulta en la formación de dendrita.[14]

El movimiento de los iones de zinc hacia un núcleo se produce debido a los gradientes de concentración y las fuerzas impulsoras resultantes de los campos eléctricos. Las distribuciones de iones de zinc y el campo eléctrico en la interfaz de electrodo / electrolitos son importantes para comprender la deposición de zinc. El crecimiento de la dendrita es más rápido debido a la distribución desigual del campo eléctrico alrededor de los bordes / esquinas de los colectores de corriente. Además, las velocidades de transferencia variables de iones de zinc en la interfaz y la solución a granel pueden conducir a una considerable polarización de

la concentración. Los zincatos prefieren migrar a las puntas de las protuberancias en la superficie del electrodo, lo que da como resultado una falta de homogeneidad de la superficie y, por lo tanto, facilita la formación de dendritas. Esta falta de homogeneidad se debe a la libre difusión de iones de zinc en la superficie del electrodo. Debido a la alta energía superficial del núcleo, las partículas tienden termodinámicamente a agregarse en partículas más grandes, lo que resulta en el desarrollo de una forma de árbol [15] debido a que el sobrepotencial de la nucleación del zinc es mucho mayor que el del crecimiento del zinc en el núcleo (Fig. 2).

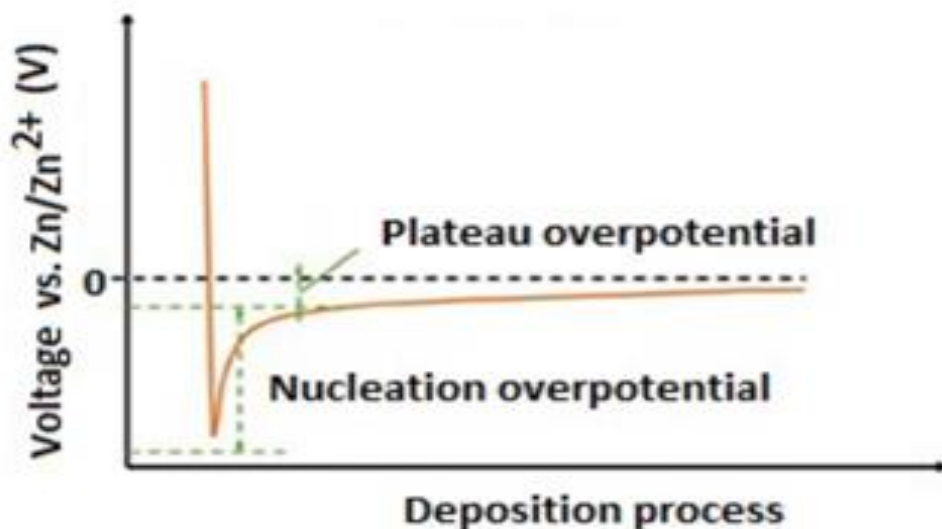


Fig. 2: sobrepotencial de los procesos de nucleación y crecimiento del zinc [16].

Se han reportado múltiples formas de crecimiento (Fig. 3) como lo son formas musgosas, dendríticas, filamentosas, en forma de capa y rocas, las cuales están dada por la composición del electrolito (iones de zinc) usado donde la concentración de los mismos juega un papel importante para las obtenciones de las morfologías ya mencionadas.

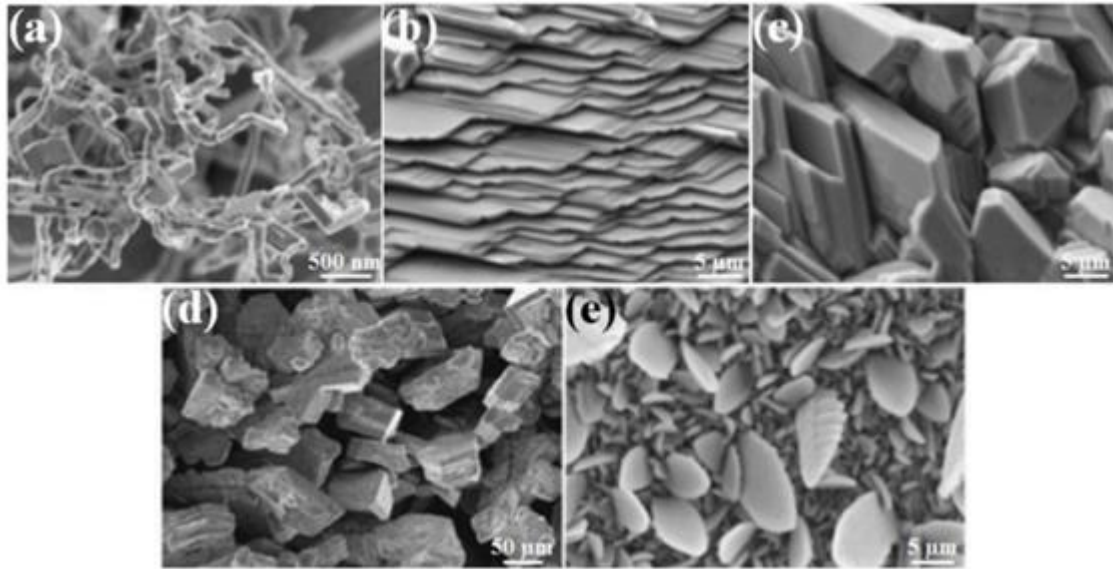


Fig. 3: Morfologías de la electrodeposición de zinc: (a) musgo filamentoso; (b) en forma de capa; (c) canto rodado; (d) esponjoso pesado; y (e) dendritas en la superficie del electrodo mediante electrodeposición en electrolitos alcalinos. [17]

Otro problema muy importante al momento de trabajar con el ánodo de Zinc es el electrolito a utilizar, ya que el electrolito gobierna la electroquímica de un sistema de almacenamiento de energía, y los problemas asociados con el electrodo de zinc se encuentran altamente correlacionados con el electrolito, específicamente en función del soluto y pH del electrolito. La corrosión, la disolución y el cambio de forma tienen lugar en todo el rango de pH y degradan gravemente los distintos revestimientos que han sido utilizados para mejorar la estabilidad del ánodo de zinc, puesto que la formación de dendritas y la pasivación superficial del zinc son dos problemas adicionales en una solución con rangos de pH neutros a alcalinos (Fig. 4 a y b). Todas las reacciones posibles en el electrolito alcalino se ilustran mediante las curvas corriente-potencial que se muestran en la Fig. 4 (c). El potencial de circuito abierto es un valor mixto afectado por la corrosión del zinc (desprendimiento de hidrógeno) y la disolución del zinc. El valor del potencial al que la velocidad de corrosión es igual a la de disolución se denomina potencial de corrosión del zinc (u_0); el valor de la corriente donde la disolución de zinc es igual a la deposición de zinc se define como la corriente de intercambio (i_0). Debido a la existencia de estas reacciones, la densidad de energía práctica es siempre

mucho menor a el valor teórico. Un ejemplo de esto es la energía específica teórica para Ni – Zn siendo de 372 Wh kg^{-1} , mientras que una batería práctica de Ni – Zn entrega hasta 135 Wh kg^{-1} . Como se demuestra en la Fig. 4(d) La energía específica calculada de una celda de Ni-Zn completamente empaquetada en función del aumento de la profundidad de descarga (Depth of Discharge, DOD) de Zinc en comparación con la de las celdas de plomo-ácido, níquel-cadmio e hidruro metálico de níquel muestra que el rendimiento de Ni – Zn es comparable o incluso mejor para una utilización moderada del electrodo de Zinc y para mejorar el rendimiento de las baterías de iones de litio comunes se requiere un valor de DOD mayor, el cual se tendría que aumentar un 40% . [18]

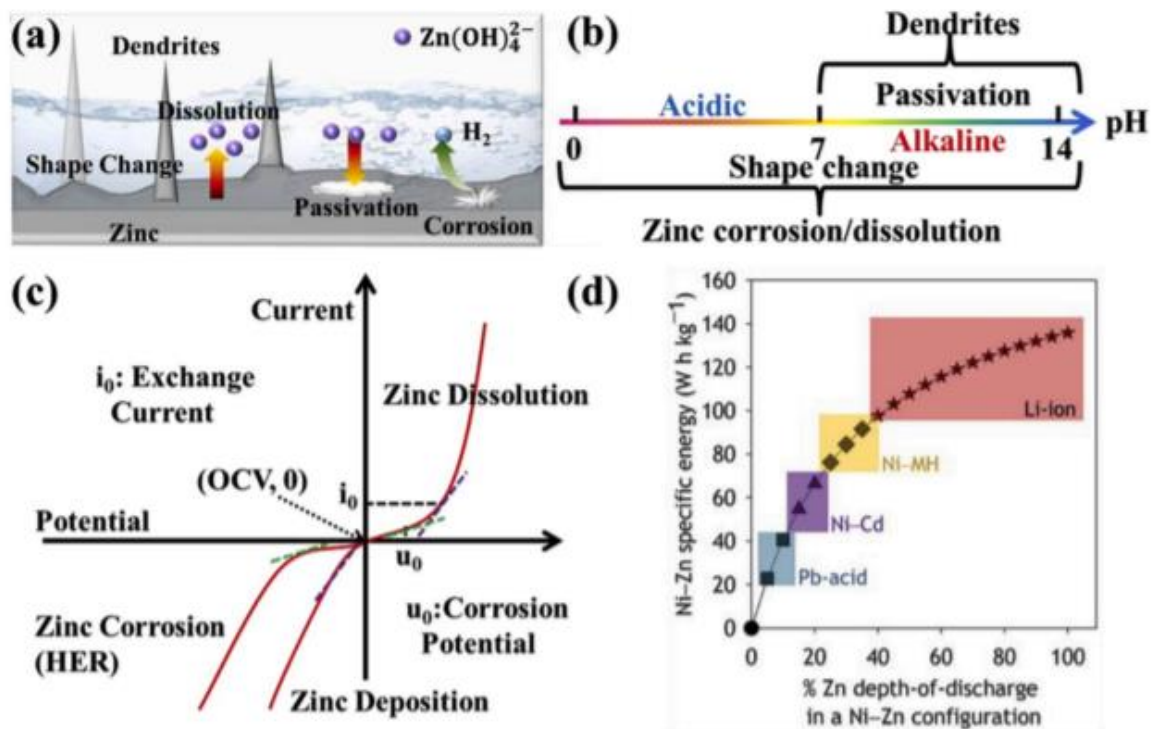


Fig. 4: (a) Reacciones asociadas al electrodo de Zinc en soluciones acuosas, (b) problemas en el ánodo en función del pH, (c) diagrama Corriente-Potencial para todas las reacciones presentes, (d) cálculo de la energía específica en función de la profundidad de descarga (DOD) para la configuración de Ni-Zn y su comparación con los valores respectivos a las baterías mostradas en el gráfico. [19]

La disolución de zinc en el electrolito está dada por el decapado eléctrico durante la descarga, donde el Zinc es transformado en iones de Zinc o iones zincato [Fig. 5 (a)]. En condiciones acidas no hay capa de pasivación que obstaculice el proceso de disolución [Fig. 5 (b)]. En electrolitos neutros y alcalinos, además de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, las especies de zinc disueltas también se ven afectadas por las propiedades de la capa de pasivación. Con la capa de pasivación porosa, el zinc se disuelve de la misma manera que la situación en estado ácido. en la formación de una capa pasivante compacta, el Zinc formará una capa de $Zn(OH)_2$ en la capa de pasivación interna, mientras que el $Zn(OH)_2$ se disolverá continuamente en el electrolito. El diagrama de Pourbaix [Fig. 5 (c)] muestra la gran influencia de la disolución del Zinc con el pH del electrolito acuoso, además nos proporciona información para determinar las especies termodinámicamente estables a un potencial y valor de pH dados. [20,21]

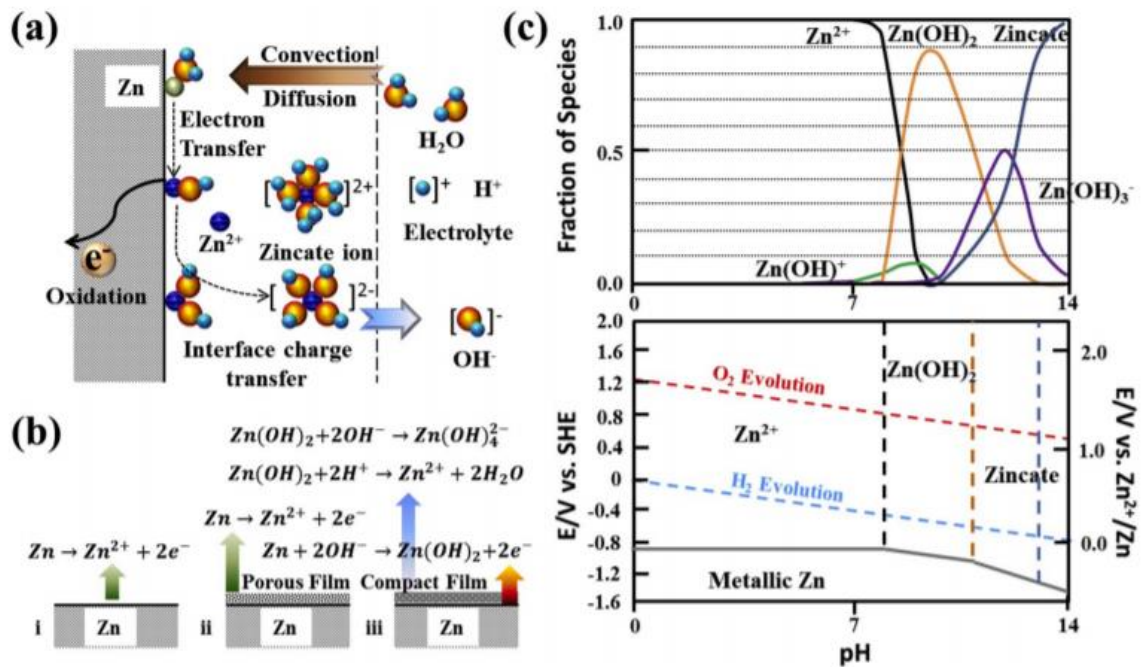
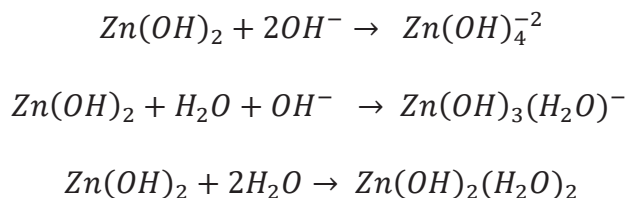


Fig. 5: (a) Proceso de disolución del zinc en solución acuosa. (b) Tres modos de disolución de zinc para electrodo de zinc en electrolito acuoso. (c) Diagrama de Pourbaix de Zinc en solución acuosa.

[17]

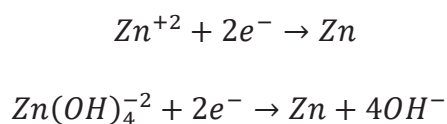
La concentración de electrolito está estrechamente relacionada con la distribución de los productos de descarga, ya que una alta concentración de soluciones alcalinas generalmente resulta en la producción dominante de $Zn(OH)_4^{-2}$ y la precipitación de cristales de $Zn(OH)_2$ está ligada a bajas concentraciones de soluciones alcalinas [22]. La forma estructural del ánodo de zinc es afectada por la acumulación de tensión interna. La alta solubilidad del zinc como iones de zincato $Zn(OH)_4^{-2}$ impacta negativamente en el proceso de carga. La alta movilidad de los iones facilita la difusión por todo el electrolito, lo que conduce a una deposición no homogénea de zinc, así como a la aglomeración de zinc en los bordes. En este trabajo se ha informado que existen diferentes estructuras de zinc obtenida por electrodeposición, pero también existen otras (por ejemplo, ánodos de zinc porosos, esponja de zinc 3D, espuma de zinc hiperdendrítica y capas de revestimiento) las cuales pueden minimizar esta deformación estructural no deseada.[23]

En 1976 se investigó el proceso de disolución del zinc a través de la espectroscopia Raman [24]. Se descubrió que tanto el OH como el H₂O sirven como ligandos en el $Zn(OH)_2$ y esta descrito por las siguientes ecuaciones:



Además la presencia de $Zn(OH)(H_2O)_3^+$ es posible. A medida que la concentración de KOH como electrolito aumenta de 7 a 12 M por la falta de moléculas de agua para producir iones OH limita la velocidad de reacción.

El mecanismo de deposición del zinc es bastante claro y se muestra en las siguientes ecuaciones:



La reducción de hidrógeno y las reacciones de desprendimiento de oxígeno tiene lugar a lo largo de todo el espectro de pH. El zinc es termodinámicamente inestable en soluciones acuosas y tiende a disolverse (Zn_2^+) junto con el desprendimiento de hidrógeno. La reacción de evolución de hidrógeno consume la carga (electrón) durante el proceso de carga y reduce la eficiencia colúmbica a <100%. [25]

Un estudio voltamperimétrico de la disolución y deposición del Zinc se muestra en la Fig. 6 (a), donde se forma un bucle de nucleación entre los picos catódico y anódico atribuido al proceso de nucleación, la electrodeposición de Zinc típica puede tener lugar en tres regiones [Fig. 6 (b)]. En la región I, la velocidad inicial de deposición de zinc suele ser lenta y está bajo control de transferencia de carga. En la región II, la densidad de corriente aumenta antes de disminuir drásticamente a potenciales de electrodo más negativos, ya que la cinética de la deposición cambia en función de la difusión. En la región III, se obtiene un fuerte aumento en la densidad de corriente asociado con la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER). Durante el proceso de deposición/recubrimiento de zinc, la competencia entre el crecimiento y la nucleación determina la morfología y las propiedades del electrodeposito. Es posible determinar la morfología y estructura de los electrodepositos mediante el control del bucle de nucleación (o sobrepotencial) mediante el control de varios parámetros, como se ilustra en la Fig. 6 (c). Esto puede ayudar a la supresión de dendritas de zinc.

Durante el decapado / galvanizado del electrodo de zinc, la propiedad no conductora de ZnO/Zn(OH)₂ aumenta la resistencia interna de la batería, lo que produce pérdidas de voltaje durante la descarga y aumentos de voltaje durante la carga. En la Fig. 6(d) se muestra que al aumentar la concentración de KOH, la solubilidad del ZnO se eleva, pero la conductividad del electrolito aumenta y luego disminuye.

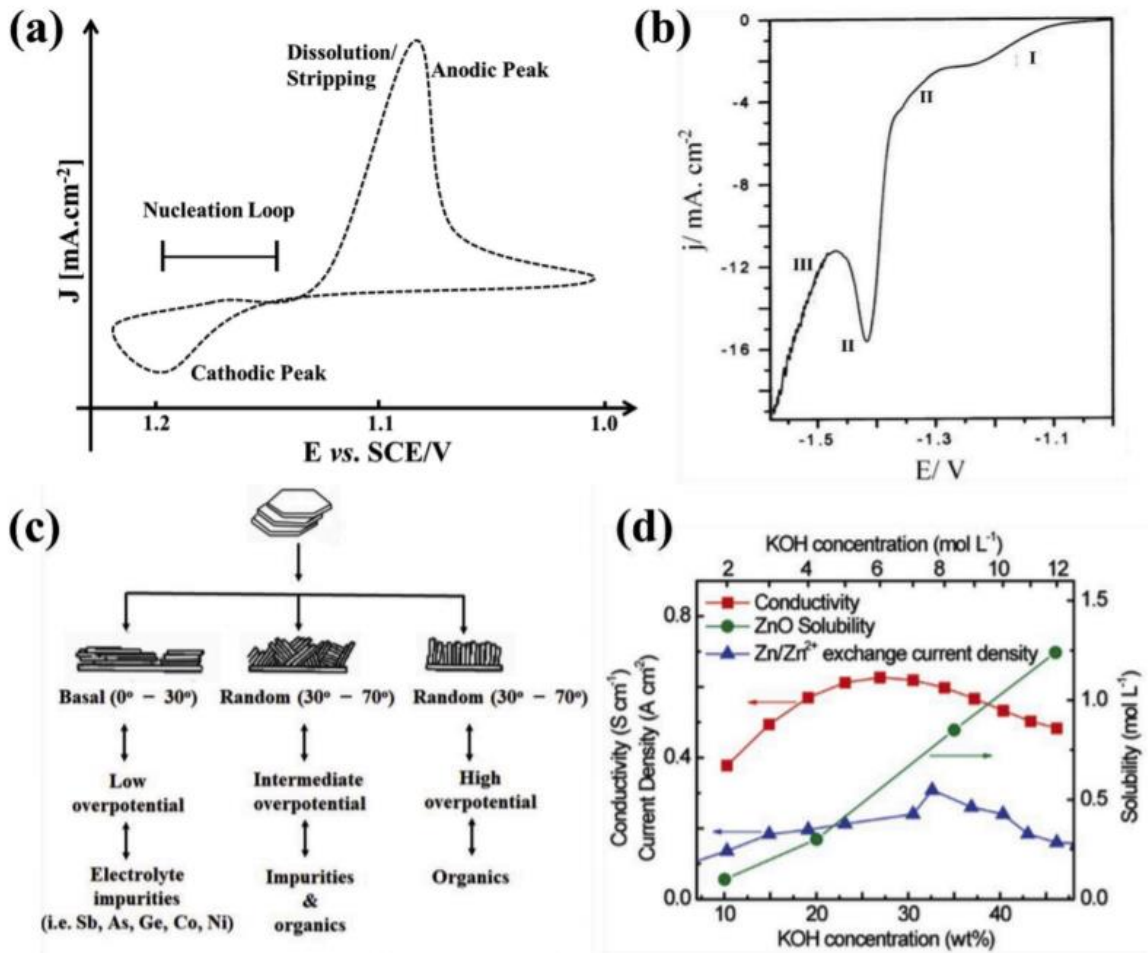


Fig. 6: (a) Voltamperograma de disolución y deposición típica de zinc en electrolito neutro y alcalino. (b) Curva voltamperométrica catódica para electrodeposición de zinc. (c) mecanismos de crecimiento de la electrodeposición de zinc (d) Conductividad de la solución con diferentes concentraciones de KOH. [26,27]

Los efectos negativos presentes en el ánodo de zinc en presencia de un electrolito acuoso se resumen de manera clara en la Tabla 1.

Estrategias propuestas para la protección y estabilidad del electrodo de zinc Ingeniería intrínseca del zinc

Es Zinc es inestable termodinámicamente en presencia de un electrolito acuoso. El cambio en su composición intrínseca y la morfología es bastante eficaz para ajustar la estabilidad del electrodo de zinc, por lo cual se puede modificar el material en su composición, estructura cristalográfica y su manipulación a escala nanométrica.

Se han realizado investigaciones para conocer la influencia de diferentes aleaciones de Zinc sobre el comportamiento anódico en solución alcalina y se concluyó lo siguiente [31]:

1. Para una aleación de baja cantidad, el zinc dopado posee una composición química y estructura cristalina similares al zinc puro.
2. La formación de fases intermetálicas genera cambios positivos en el potencial de corrosión y disminuye la densidad de corriente debido al fortalecimiento de la unión en la fase intermetálica.

La polarización anódica de soluciones sólidas y fases intermetálicas de aleaciones de zinc procede a través de las mismas etapas de disolución y pasivación de Zinc que para el zinc puro.

Tabla 1: Limitaciones del ánodo de zinc en presencia de un electrolito acuoso. [17]

Limitación del ánodo de Zinc	Efectos negativos en el rendimiento del ánodo de zinc	Condiciones	Referencias
Corrosión	Reducción de la retención de carga y la eficiencia de utilización; Agotamiento de zinc, efecto negativo sobre la formación de gas electrolítico.	Todo el rango de pH	[28]
Pasivación	Capacidad reducida; Agotamiento de electrolitos; Reducción de la porosidad; Pérdida de conductividad	Electrolito Neutral o alcalino	[29]
		El cambio de forma ocurre en	

Cambios de forma y formación de dendritas	Estabilidad reducida del zinc; Fallo de la batería; Reducción de capacidad	todo el rango de pH; las dendritas crecen en electrolitos neutros o alcalinos	[30]
-------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------	------

Con un tamaño de grano pequeño se producen microestructuras más uniformes y elimina la posibilidad de una distribución desigual del campo eléctrico y también elimina el crecimiento de dendritas. Las aleaciones de zinc podrían usarse para ajustar el comportamiento electroquímico a través del ajuste del tamaño de grano. Por ejemplo, mediante la adición de un elemento de tierras raras, Ce, Y, Er, el tamaño del cristal de la aleación de Zn-Al se reduce significativamente y se mejora la resistencia a la corrosión. [32]

La formación de materiales compuestos no solo modifica el rendimiento electroquímico, también para la protección del ánodo de zinc. Los materiales compuestos se fabricaron de dos maneras, crecimiento / deposición in situ de Zinc o ZnO con la segunda fase o mezclando la segunda fase con nanopartículas de ZnO / Zinc para formar una pasta uniforme, que luego se pega en un colector de corriente. El compuesto con óxidos metálicos inactivos no conductores como Bi₂O₃, CdO, PbO, entre otros, protegerán el ánodo de zinc mediante la formación del elemento de aleación inactivo antes de la deposición de zinc para aumentar el sobrepotencial de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. [33]

La introducción de materiales conductores, en el ánodo de zinc mejorará la conductividad eléctrica, lo que conducirá a una mejor utilización del Zinc durante el ciclo [34]. El Ti₄O₇ conductivo y poroso aumenta la conductividad del electrodo, retiene el zincato soluble y suprime la disolución de ZnO [35]. El carbón activado poroso puede acomodar la deposición de dendritas de Zinc y productos anódicos insolubles.

Ingeniería de revestimiento de superficies

Con el uso de nanoestructuras se mejora el rendimiento electroquímico del ánodo de Zinc mediante el aumento de la superficie, lo que proporciona un contacto más directo del Zinc con el electrolito, también puede disminuir la probabilidad de formación de dendrita durante la carga porque la deposición de zinc se puede lograr con una densidad de corriente más baja. Se ha demostrado que la morfología inicial del ánodo de zinc tiene un impacto significativo en la capacidad de descarga, pero casi no tiene efecto en la densidad de energía, aunque ciertas morfologías definitivamente suprimirán el crecimiento dendrítico del ánodo de zinc durante la carga y mejorarán el ciclo de vida de las baterías a base de zinc. [36]

Las estrategias de recubrimiento de la superficie protegen eficazmente el ánodo de zinc de la corrosión y la formación de dendritas al evitar el contacto del zinc con el electrolito. Las rutas de migración entre el zinc y el electrolito no deben obstruirse por completo. Sin embargo, la dificultad radica en cómo mantener la capa de revestimiento protectora mientras se conservan los canales de migración de masa selectiva.

A continuación, se presenta un Resumen de las diferentes estrategias utilizadas para proteger y mejorar el rendimiento del ánodo de Zinc a través de sus propiedades intrínsecas y el uso de ingeniería de superficies (Tabla 2).

Tabla 2: Resumen de diferentes estrategias encaminadas al desarrollo del efecto protector del ánodo de zinc en el electrolito acuoso y sus inconvenientes. [17]

	Estrategia	Mecanismo	Efecto secundario mitigado	Inconvenientes
	<i>Aleación</i>	Aleación con metales con alto potencial de HER. Protección anódica. Formación de capa protectora. Cambio de fase. Cambio de morfología.	Corrosión del zinc	Uso de metales peligrosos para el medio ambiente Falta de una base de datos básica con diferentes efectos de los metales.
		Compuestos con óxidos metálicos para formar aleaciones. Compuesto con capas protectoras de hidróxidos.	Corrosión de zinc. Formación de dendritas.	La capa de óxidos e hidróxidos metálicos no conductores puede

Ingeniería intrínseca del zinc	<i>Compuesto</i>	El compuesto con componentes conductores hace que la distribución de la corriente sea uniforme.	Cambio de forma.	aumentar la resistencia interna y mitigar la transferencia de masa.
	<i>Ingeniería cristalina</i>	Disposición de los átomos de zinc y fuerza de los enlaces afectan el proceso de disolución y deposición.	Corrosión del zinc.	Difícil de lograr y controlar.
	<i>Ingeniería de nanoestructura y morfología</i>	Ruta de difusión de iones acortada. Área específica alta y distribución de corriente uniforme. El control de la morfología puede exponer diferentes facetas.	Formación de dendrita Pasivación. Cambio de forma.	Puede aumentar la corrosión debido al aumento de la superficie.
Ingeniería de superficies	<i>Recubrimiento inorgánico</i>	Capa inorgánica protectora porosa o ultrafina que disminuirá el contacto directo entre el agua y zinc.	Corrosión de zinc. Formación de dendritas. Cambio de forma.	Mayor resistencia. Transferencia de masa degradada. La capa inorgánica rígida es fácil de romper.
	<i>Revestimientos poliméricos</i>	El recubrimiento de polímero cuidadosamente diseñado posee canales de migración de masa selectivos.	Corrosión del zinc. Formación de dendritas. Cambio de forma.	Mayor resistencia. Transferencia de masa degradada.

Ingeniería del electrolito

Es bien sabido que el rendimiento de la batería se rige principalmente por el electrolito y no solo por los materiales del electrodo. La protección del zinc también se podría lograr de manera efectiva mediante el uso de ingeniería en el electrolito. Se han propuesto múltiples opciones como el ajuste de pH, uso de aditivos y uso de un electrolito de composición gel-polímero. [37]

Los electrolitos más utilizados en las ZABs son las soluciones acuosas alcalinas (KOH o NaOH) debido a la mayor estabilidad del Zinc y al uso de catalizadores no nobles en los electrodos de aire. El KOH se ha utilizado como electrolito en ZABs debido a su mayor conductividad iónica, mayores coeficientes de difusión de oxígeno y menor viscosidad en

comparación con el NaOH [38]. La conductividad de un electrolito acuoso depende de su concentración y temperatura. Generalmente, la conductividad del electrolito aumenta hasta cierta concentración y luego disminuye por aumento de la viscosidad y menor disociación por falta de agua y formación de pares iónicos, precipitados, etc. El aumento de la viscosidad disminuye la velocidad de transporte de masa [39,40]. La solución de KOH 6 M proporciona una conductividad iónica y una viscosidad apropiadas para el buen funcionamiento de las ZABs [41,42]. Sin embargo, existen otros factores que delimitan el uso de estos electrolitos, estos problemas se detallan en la tabla 3.

Tabla 3: Principales desafíos en electrolito acuoso y solución propuesta para el buen funcionamiento de la ZAB.

Problemas electrolíticos	Causas	Soluciones propuestas	Ref.
<i>Formación dendrítica</i>	Deposición desigual de Zn en sitios activos durante la carga	Uso de aditivos en electrodos y electrolitos	43,44
<i>Cambio de forma</i>	Pérdida irreversible de capacidad	Reducción de la solubilidad de especies de Zn por la presencia de aditivos en electrolitos	45
<i>Pasivación</i>	Formación de un sólido compacto en la superficie del electrodo.	Aditivos en el electrolito reducen la solubilidad de Zincatos	46
<i>Descarga</i>	Evolución de Hidrogeno	Aditivos metálicos con alto sobrepotencial de Hidrogeno	35
<i>Formación de carbonatos</i>	Formación de precipitados de carbonato cuando el CO ₂ atmosférico reacciona con electrolitos alcalinos	Utilizar procesos de adsorción por fisisorción y quimisorción	47
<i>Inundación del electrodo de aire</i>	Penetración de electrolito alcalino en los poros del cátodo de aire.	Diseño correctamente el componente hidrofóbico del cátodo de aire.	48
<i>Deshidratación de electrolito</i>	Evaporación del agua	Formular los componentes hidrofílicos del cátodo de aire y el electrolito gelificante	49

Otros autores han propuesto es uso de membranas, estas deben tener una serie de propiedades y características para su buen funcionamiento. La estabilidad química de las membranas poliméricas en un entorno altamente alcalino es fundamental, ya que los iones OH⁻, podrían degradar la membrana. Una disminución en la conductividad iónica y/o la capacidad de

intercambio iónico con el tiempo de inmersión indica degradación de los grupos funcionales. El problema de la estabilidad alcalina aumenta en la utilización de AEM (Membranas de intercambio aniónico), ya que la mayoría de sus grupos funcionales son propensos a un ataque nucleofílico. La estabilidad/degradación alcalina de estas ha sido reportada ampliamente en la literatura [50–55]. Las operaciones bajo corriente eléctrica complican el problema de la estabilidad química como resultado de una posible formación de radicales libres. Se requiere una membrana con una alta estabilidad en la solución alcalina, que resista durante las operaciones electroquímicas [56].

Otra alternativa son los GPEs (Gel Polymer Electrolytes, por sus siglas en inglés) ya que tienen diferentes ventajas sobre el comportamiento anódico de la ZAB ya que posee propiedades cohesivas de los sólidos y las propiedades de transporte de los líquidos. Existen diferentes tipos de GPEs, cada uno con diferentes características debido a la naturaleza de sus componentes, debido a esto, es necesario considerar la disolución de la sal en el polímero, una baja temperatura de transición vítrea, alta temperatura de degradación, alto peso molecular y propiedades electroquímicas favorables [57]. Algunos polímeros reportados para la síntesis de GPEs son, el Óxido de polietileno (OP) [58], ácido acrílico (AA) [59], ácido (poliacrílico) (PAA) [60] y alcohol de polivinilo (PVA), este resulta ser un candidato prometedor debido a que provee buenas propiedades ópticas, mecánicas y electroquímicas, es un polímero semi-cristalino hidrofílico, de fácil preparación, no es tóxico y es un material económico [61].

A lo largo de este trabajo se han presentado algunos tipos de electrolitos los cuales ayudan a disminuir las problemáticas asociadas a las ZAB, donde la composición del electrolito juega un papel clave, sin embargo, ninguno de ellos es completamente perfecto y carece de propiedades que hacen que la batería falle, en la tabla 4 se muestra una comparación de diversos sistemas electrolíticos que se han desarrollado, cabe mencionar que existen muchos otros y que algunos problemas que se mencionan han sido solucionados cambiando la naturaleza del electrolito o con el dopaje de los mismos.

Tabla 4: Comparación de problemas electrolíticos con diversos electrolitos en su aplicación en una ZAB [62].

Problemas electrolíticos	Electrolitos						Ref.
	Neutro	Alcalino	SPE (Electrolito de polímero sólido)	DES (solvente eutéctico profundo)	GPE	RTILs (Líquido iónico a temperatura ambiente)	
Formación de carbonatos	No	Si	No	No	No	No	[47]
Formación dendrítica	No	Si	No	No	No	No	[63]
Cambio de forma	No	Si	No	No	No	No	[64]
Solubilidad de sales de Zn	Alto	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto	[65]
Ventana electroquímica	Limitado	Limitado	Amplia	Amplia	Amplia	Amplia	[66]
Conductividad iónica (s/cm)	0.2-0.3	0.5-0.6	10^{-8} - 10^{-6}	10^{-5} - 10^{-3}	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-5} - 10^{-2}	[67]
Estabilidad térmica	Bajo	Bajo	Alto	Alto	Bajo	Alto	[68]
Costo	Bajo	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Alto	[69]
Viscosidad	Baja	Baja	Alto	Alto	Alto	Alto	[70]
Evaporación de agua	Si	Si	No	No	No	No	[71]
Compatibilidad ambiental	No	No	Si	Si	Si	Si	[72]

Justificación

Las energías renovables y amigables con el ambiente han tomado gran importancia en los últimos años y con ello han traído nuevos retos para la humanidad, un ejemplo de esto son los sistemas de almacenamiento de energía basados en litio, los cuales, debido a su escasez, toxicidad y la alta demanda en la fabricación de pilas, han generado la búsqueda de nuevos materiales, una de estas innovaciones tecnológicas son las ZAB's, las cuales tienen un gran potencial como sustituto de las baterías de litio debido a su disponibilidad, además de no presentar toxicidad y su bajo coste de almacenamiento energético, sin embargo, existen algunos problemas para su aplicación actual, como lo es el caso de la degradación y los cambios morfológicos que sufre el ánodo de zinc en los procesos de carga y descarga de la batería, efectos de pasivación y corrosión debido a reacciones secundarias indeseadas como la HER.

Debido a esto, la presente investigación se enfocó en el desarrollo de electrodos anódicos, los cuales a través de la nanotecnología e ingeniería de materiales aplicadas para el desarrollo de un electrodo de Zinc dopado con Manganeso promueva la reducción de los problemas asociados al Zinc para su utilización en sistemas de almacenamiento de energía.

Objetivos e Hipótesis

Hipótesis

La incorporación de Manganeseo a través de un baño con aditivos orgánicos en los electrodos anódicos de Zinc/C reducirá los efectos de corrosión, cambio de forma y pasivación bajo el funcionamiento de una ZAB en electrolitos alcalinos (medio acuoso y con uso de membranas a una concentración 6M de KOH). Como resultado se incrementará la durabilidad y estabilidad de los depósitos adquiriendo propiedades anódicas del Manganeseo, afectando ligeramente las propiedades anódicas atribuidas al Zinc, de tal forma el desempeño electroquímico de la ZAB será mayor ya que incrementará su durabilidad.

Objetivos

Objetivo General

Reducir las problemáticas asociadas a los electrodos anódicos de Zinc dopándolo con Manganeseo a través de un baño con aditivos orgánicos para la elaboración de un electrodepósito para mejorar su durabilidad durante su funcionamiento en ZAB's.

Objetivos Específicos:

- Depositar electroquímicamente Zinc dopado con Manganeseo, a través de un baño electrolítico con aditivos orgánicos.
- Caracterizar fisicoquímicamente el depósito de Zinc dopado con Manganeseo por medio de SEM, XRD y EDS.
- Evaluar electroquímicamente el depósito en media celda y en batería completa.
- Evaluar el desempeño de los electrodos anódicos haciendo uso de una ZAB en medio acuoso y con uso de membranas.

Metodología

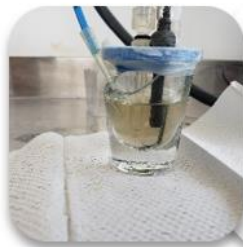
En este apartado se presenta la metodología utilizada (Fig.7) para la síntesis de los electrodos anódicos de Zinc y Zinc-Manganeso variando las concentraciones de Manganeso, la caracterización fisicoquímica, evaluación electroquímica mediante experimentos en media celda (con variaciones de pH) y celda completa (en medio acuoso y haciendo uso de membranas poliméricas de PVA y PAA)



Síntesis de electrodos anódicos

Modificaciones anódicas
Condiciones de síntesis

Caracterización fisicoquímica



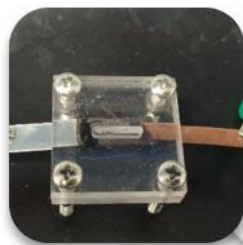
Caracterización electroquímica en media celda

HER
Estabilidades
Corrosión



Caracterización electroquímica haciendo uso de ZABs en medio acuoso

Resistencia interna de la celda
Curvas de polarización
Descarga



Caracterización electroquímica en ZABs con membrana polimerica

Resistencia interna de la celda
Curvas de polarización

Fig. 7: Descripción de metodología

Síntesis de electrodos anódicos:

Baño para electrodos de Zinc

Para la síntesis de electrodos anódicos de Zinc se utilizó un método que nos permitió la obtención de electrodos altamente porosos para mejorar la interacción entre la superficie anódica del material y el electrolito. La ruta utilizada fue desarrollada en base a un método previamente reportado [73] aplicándole algunos cambios y consiste en electrodepositar Zinc altamente orientado sobre fibras de papel carbón. El baño utilizado para llevar a cabo la electrodeposición se constituye de diferentes compuestos que poseen diferentes funciones, por ejemplo:

- El 4-Phenyl-3-buten-2-one inhibe la formación de hidróxido de zinc en las etapas iniciales de deposición, dando lugar a recubrimientos compactos, lisos y brillantes. [74]
- Haciendo uso de tiourea se obtiene depósitos de zinc con un tamaño de grano más pequeño. [75]
- El uso de PEG 8000 mejora la obtención de depósitos más compactos y con un bajo rango de corrosión.
- El aporte producido por Cloruro de potasio es para un electrolito altamente conductivo.
- La adición de ácido bórico como solución tampón evita incrementos en el pH interfacial, además de absorberse en la superficie del sustrato, evitando la reacción de evolución de hidrogeno y catalizando la deposición de Zinc. [76]
- La utilización de un surfactante catiónico, Cetil trimetil amonio hidrogenosulfato sirve para estabilizar las partículas en la suspensión, además les otorga carga positiva, produciendo estructuras metálicas más homogéneas.
- Con el uso de trietanolamina la evolución de hidrógeno es suprimida aumentando la eficiencia de la deposición del metal. [77]
- El benzoato de sodio es adsorbido en la superficie del electrodo, reduciendo la tensión de interfase electrodo/solución y favorece la formación y crecimiento de núcleos de zinc. [78]

Tabla 5: Reactivos para baño de Zinc de 100mL

Nombre	Fórmula	Masa molecular (g/mol)	Proveedor	Cantidad para 100mL de solución
Cloruro de Zinc	ZnCl ₂	136.30	J.T. Baker	8.1g
Cloruro de Potasio	KCl	74.55	Sigma-Aldrich	20.88g
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	61.84	J.T. Becker	2.5g
Benzoato de Sodio	C ₆ H ₅ COONa	144.11	Reactivos Meyer	0.075
Polietilenglicol 8000	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH	8000	J.T. Baker	0.15g
4-Phenyl-3-buten-2-one	C ₆ H ₅ CH=CHCOCH ₃	146.19	Sigma-Aldrich	0.02g
Trietanolamina	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	149.19	karal	0.384mL
Cetil trimetil amonio hidrogenosulfato	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(HSO ₄)(CH ₃) ₃	381.61	Sigma-Aldrich	0.0038161g

La preparación del baño requiere diversos pasos [Fig.8] para una mejor optimización de tiempo estos pasos se realizaron en el orden en que se mencionan. En un vaso de precipitado se disolvió 3.81mg de cetil trimetil amonio hidrogenosulfato en 15mL de agua destilada y se sónico durante 30 minutos. Se pesó 0.02g de 4-Phenyl-3-buten-2-one en un matraz aforado de 100mL (esto último considerando que es un reactivo que absorbe rápidamente humedad del ambiente y descartando las posibilidades de trasvasar el reactivo debido a la cantidad y las posibles pérdidas significativas al realizar dicha acción) posteriormente se le adicionó 0.384mL de trietanolamina haciendo uso de una micropipeta y de una campana de extracción, posteriormente con ayuda de un plato caliente y un agitador magnético se agitó la solución hasta disolver el 4-Phenyl-3-buten-2-one. Se pesaron los siguientes reactivos cloruro de zinc, cloruro de potasio, ácido bórico, benzoato de sodio y polietilenglicol 8000 de acuerdo a las cantidades mostradas en la Tabla 5, el orden en que se adicionen estos reactivos no produce efectos en la síntesis de los electrodos anódicos. Después de haberse disuelto el 4-Phenyl-3-buten-2-one y sonicado el cetil trimetil amonio hidrogenosulfato, se

adiciona al matraz aforado la solución con cetil trimetil amonio hidrogenosulfato y los reactivos anteriormente gramados, con ayuda del agitador magnético y el plato caliente esperamos hasta homogeneizar la solución para remover el agitador magnético y aforar con agua destilada.

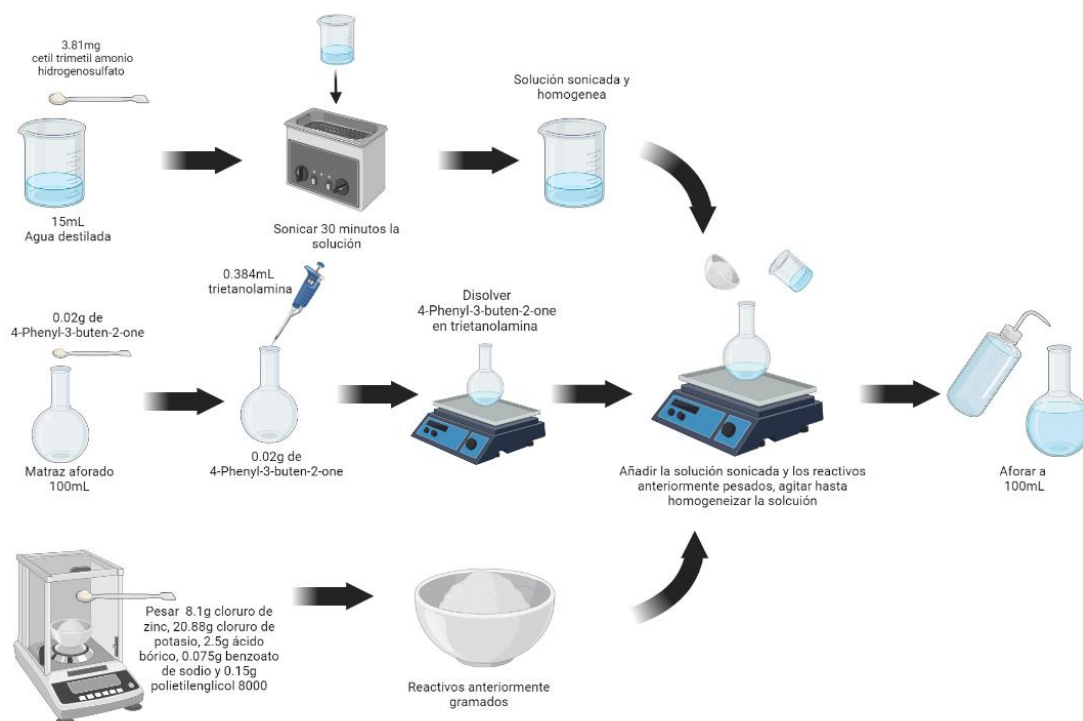


Fig. 8: Preparación del baño (100mL) para la síntesis de ánodos de Zinc.

Baño para electrodos de Zinc-Manganeso

Para la preparación del baño utilizado en la síntesis de electrodos anódicos de Zinc-Manganeso se utilizó un método previamente reportado [79] que es muy similar a la ruta utilizada en los electrodos de Zinc, pero con algunas modificaciones que favorecen la formación de Manganeso, por ejemplo: La presencia de Tiocianato de amonio (NH_4SCN) induce un aumento en el contenido de Mn de la aleación, además de favorecer la formación de recubrimientos de aleaciones de Zn-Mn altamente orientadas (002) y (111). Generando recubrimientos compactos, suaves y con una tasa de corrosión baja.[80]

Tabla 6: Reactivos para baño de Zinc-Manganeso

Nombre	Fórmula	Masa molecular (g/mol)	Proveedor	Cantidad para 100mL de solución
Cloruro de Zinc	ZnCl ₂	136.30	J.T. Baker	1.36g
Cloruro de Potasio	KCl	74.55	Sigma-Aldrich	20.8g
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	61.84	J.T. Becker	2.5g
Benzoato de Sodio	C ₆ H ₅ COONa	144.11	Reactivos Meyer	0.01
Polietilenglicol 8000	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH	8000	J.T. Baker	0.01g
4-Phenyl-3-buten-2-one	C ₆ H ₅ CH=CHCOCH ₃	146.19	Sigma-Aldrich	0.01g
Trietanolamina	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	149.19	karal	0.1mL
Tiocianato de amonio	NH ₄ SCN	76.12	Acros organics	0.005g
Tiocarbamida (Tiourea)	CH ₄ N ₂ S	76.12	Acros organics	0.05g
Cloruro de Manganeso	MnCl ₂	197.91	Sigma-Aldrich	0.2, 2, 4 g

La preparación del baño requiere diversos pasos [Fig.9] Primero se pesó 0.02g de 4-Phenyl-3-buten-2-one en un matraz aforado de 100mL (esto último considerando que es un reactivo que absorbe rápidamente humedad del ambiente y descartando las posibilidades de trasvasar el reactivo debido a la cantidad y las posibles pérdidas significativas al realizar dicha acción) posteriormente se le adicionó 0.384mL de trietanolamina haciendo uso de una micropipeta y de una campana de extracción, posteriormente con ayuda de un plato caliente y un agitador magnético se agitó la solución hasta disolver el 4-Phenyl-3-buten-2-one. Se pesaron los siguientes reactivos: cloruro de zinc, cloruro de potasio, ácido bórico, benzoato de sodio, polietilenglicol 8000, tiocianato de amonio, tiocarbamida y cloruro de manganeso de acuerdo a las cantidades mostradas en la Tabla 6 (para obtener ánodos de Zinc-Manganeso con diferentes concentraciones de manganeso solo se cambió la cantidad de Cloruro de Manganeso haciendo baños con 0.2, 2 y 4 g de este reactivo) , el orden en que se adicionen

estos reactivos no produce efectos en la síntesis de los electrodos anódicos. Después de haberse disuelto el 4-Phenyl-3-buten-2-one, se adiciona al matraz los reactivos anteriormente gramados, con ayuda del agitador magnético y el plato caliente esperamos hasta homogeneizar la solución para remover el agitador magnético y aforar con agua destilada.

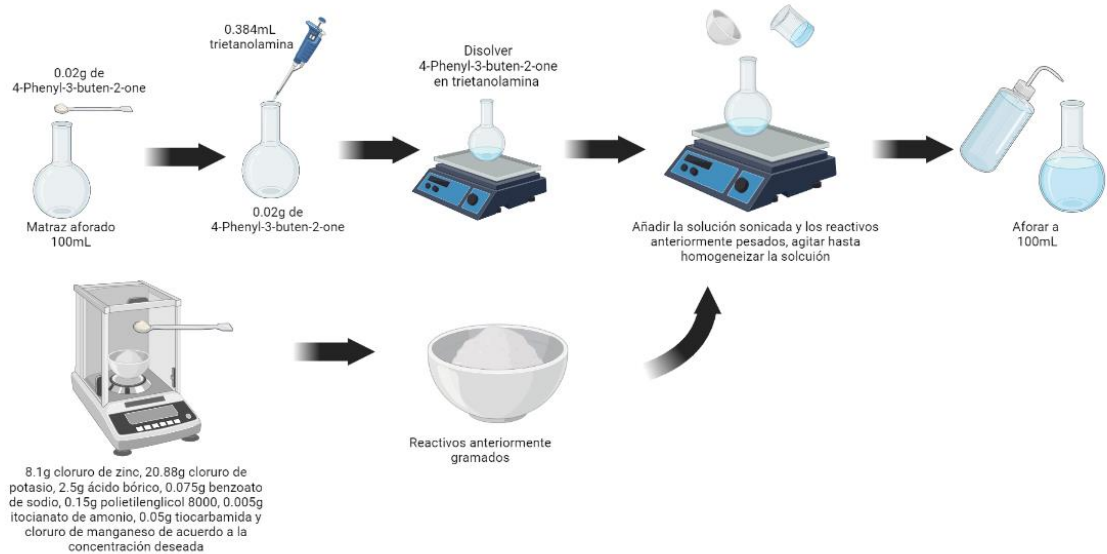


Fig. 9: Preparación del baño (100mL) para la síntesis de ánodos de Zinc.

Electrodeposición

Se elaboró una celda de acrílico con dimensiones de 4.5x 4.5 x 5.5 cm. El montaje de la celda para llevar a cabo la electrodeposición [Fig. 10] consta de:

- 2 placas de Zinc de alta pureza, las cuales se colocaron a los extremos de la celda de manera paralela a una distancia de 3cm, respectivamente.
- Un electrodo de papel carbón con dimensiones de 0.4 x 5cm, el cual fue previamente flameado a excepción de una pequeña área que será hidrofóbica y servirá como contacto eléctrico entre el electrodo y el caimán.
- Baño electrolítico
- Agitador magnético, es importante mantener una agitación constante pero que no perturbe la electrodeposición, por lo que se sugiere usar un agitador magnético pequeño y bajas revoluciones por minuto.

- Conexiones eléctricas a la fuente de poder, en este caso se utilizaron caimanes, los cuales presentaban baja resistencia, para el caso del electrodo de carbón se aplano el caimán y fue recubierto con cinta de aluminio para proteger al electrodo, es importante que las conexiones eléctricas estén secas y no hagan contacto con el electrolito.

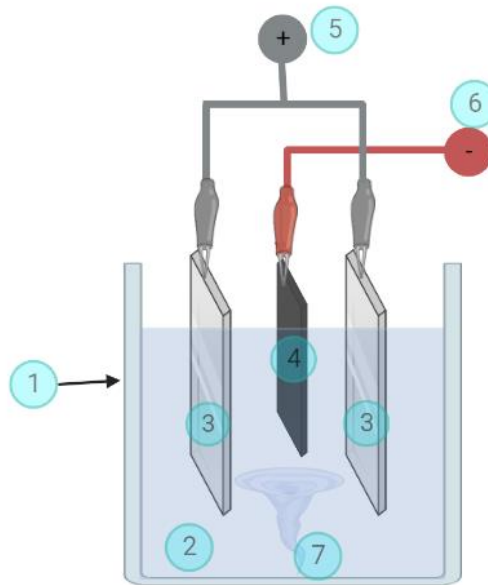


Fig. 10: Esquema representativo de una celda de electrodeposición. 1) celda de acrílico. 2) Baño electrolítico. 3) Placas de Zinc masivo. 4) Electrodo de papel carbón 5) y 6) Conexiones eléctricas correspondientes a la fuente de poder. 7) Agitación constante.

Se utilizó una técnica de electrodeposición galvanostática a temperatura ambiente, suministrándole al sistema una corriente de 76mA, haciendo uso de una fuente de poder (Keysight E3631A), dicha corriente fue suministrada durante 60 minutos, una vez terminado este lapso de tiempo se procedió a retirar el electrodo de carbón, el cual se enjuagó con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente.

Caracterización electroquímica en media celda

La caracterización electroquímica en media celda se llevó a cabo en medio básico y a temperatura ambiente, teniendo como electrolito una solución de KOH a diferentes concentraciones (0.1M, 1M y 6M), un contra electrodo (CE) de grafito, un electrodo de

Hg/HgO+155mV como electrodo de referencia (Ref) y como electrodo de trabajo (WE) se utilizaron los electrodos anódicos anteriormente sintetizados y una barra de Zinc masivo como blanco, se reutilizo el mismo electrodo anódico para todas las concentraciones de KOH, empezando por la concentración más baja y terminando con la más alta [Fig. 11] . Antes de realizar las pruebas el electrolito se sometió a un burbujeo constante de nitrógeno durante 15 minutos y posteriormente se procedió a realizar la caracterización en burbujeo constante de nitrógeno evitando que las burbujas generen alteraciones en las señales captadas por el potenciostato.

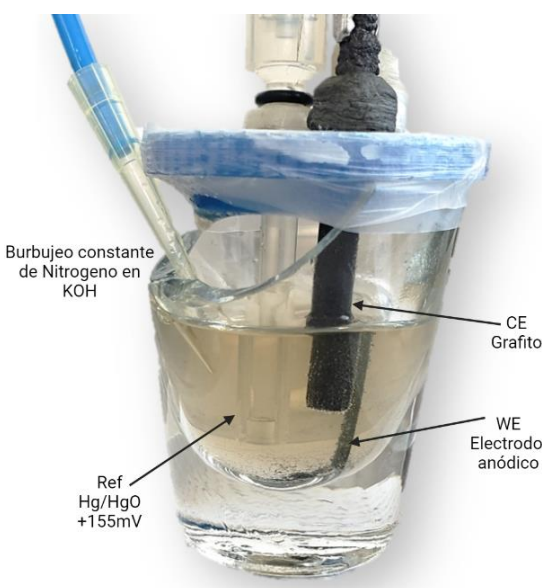


Fig. 11: Esquema de media celda utilizada para evaluar electroquímicamente los electrodos anódicos.

Se empleó la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) para evaluar la reacción de evolución de hidrógeno (HER) a una velocidad de barrido de 5mV/s desde un potencial de -1.337V (OCP, potencial de circuito abierto) hasta -2V, ambos con respecto al electrodo de referencia. Se evaluó la estabilidad del ánodo haciendo uso de la técnica de cronoamperometría para a un potencial de -1.638V con respecto al electrodo de referencia durante 1 hora. Las pruebas de corrosión se realizaron en media celda en una solución de KOH 1M haciendo uso de las Curvas de Tafel o polarización lineal y el potenciostato Gamry

3000-36147, desde un potencial de inicio de $-0.3V$ hasta $0.3V$, ambos con respecto al potencial de circuito abierto.

Caracterización electroquímica haciendo uso de ZABs en medio acuoso

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en celda completa como se muestra en la Fig. 12. Donde se utilizó un cátodo de Platino ($1\text{mg}/\text{cm}^2$) como electrodo de aire, un electrodo de Zinc (Zinc masivo, depósito de Zinc y depósitos de Zinc-Manganeso a diferentes concentraciones), dos contactos eléctricos (uno anódico y otro catódico) de aluminio, un sello mecánico para la retención del electrolito (con un área de contacto de 0.54cm^2), un acoplamiento catódico (con un respiradero), un acoplamiento anódico (con una entrada para añadirle el electrolito después de armar la celda) y un sistema de unión mecánico no permanente a base de tornillos y tuercas.

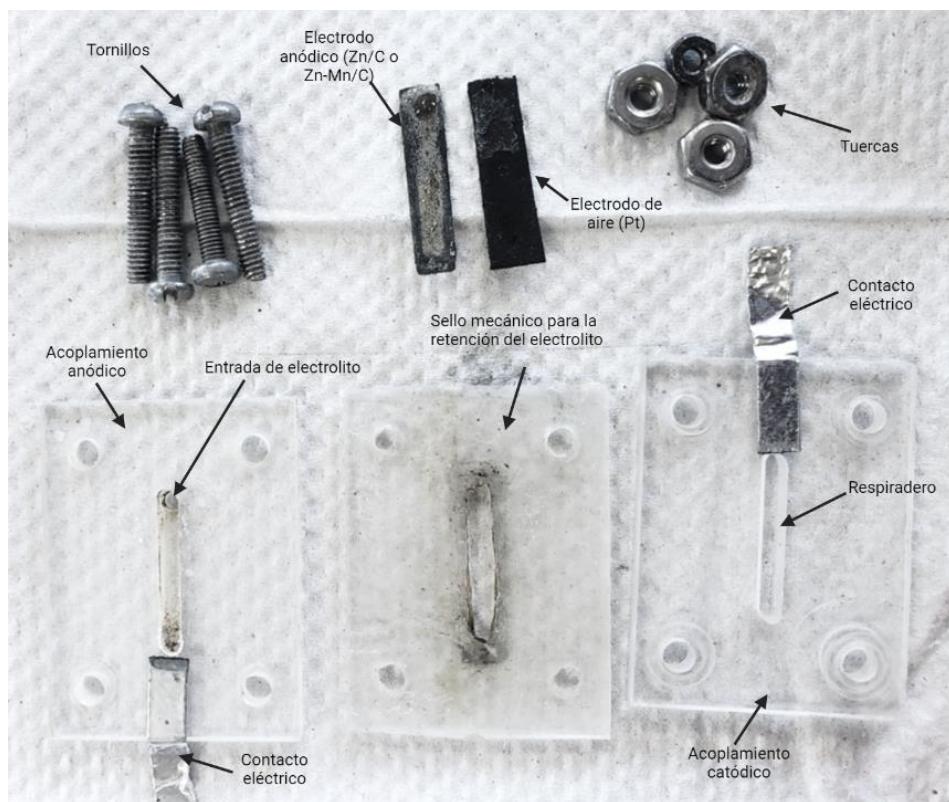


Fig. 12: Componentes de la ZAB

Las pruebas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente empleando un dispositivo BioLogic en KOH 6M. Primero se realizó la técnica de espectroscopia de impedancia

electroquímica (EIS) para medir la resistencia de la batería y corroborar el armado de la batería [Fig. 13]. Las pruebas EIS se ejecutaron en un rango de frecuencia de 100 Hz a 0.1 Hz con una amplitud de señal de 10mV con respecto al OCP. Posteriormente se realizó la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) para obtener una curva de polarización a una velocidad de 5mV/s desde el OCP hasta 0.6 V con respecto a la referencia. En algunos casos fue necesario realizar una limpieza química al ánodo, para reducir la resistencia de la batería y obtener espectros EIS sumamente precisos, por lo que se corrieron varias pruebas de EIS y LSV. Las curvas de descarga de la batería se realizaron a diferentes corrientes constantes (-1, -3, -5, -8 y -13 mA) durante 10 minutos



Fig. 13: Armado correcto de la ZAB

Caracterización electroquímica haciendo uso de ZABs con membranas poliméricas

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en celda completa como se muestra en la Fig. 14. Donde se utilizó un cátodo de Platino ($1\text{mg}/\text{cm}^2$) como electrodo de aire, un electrodo de Zinc (Zinc masivo, depósito de Zinc y depósitos de Zinc-Manganeso a diferentes concentraciones), dos contactos eléctricos (uno anódico y otro catódico, ambos de Cobre a excepción de las pruebas realizadas al Zinc masivo, donde el Zinc masivo fungió como contacto eléctrico), una membrana polimérica de poli(alcohol vinílico) (PVA) y poli(ácido acrílico) (PAA) humectada de HOH 6M, un acoplamiento catódico (con un respiradero), un

acoplamiento anódico y un sistema de unión mecánico no permanente a base de tornillos y tuercas.

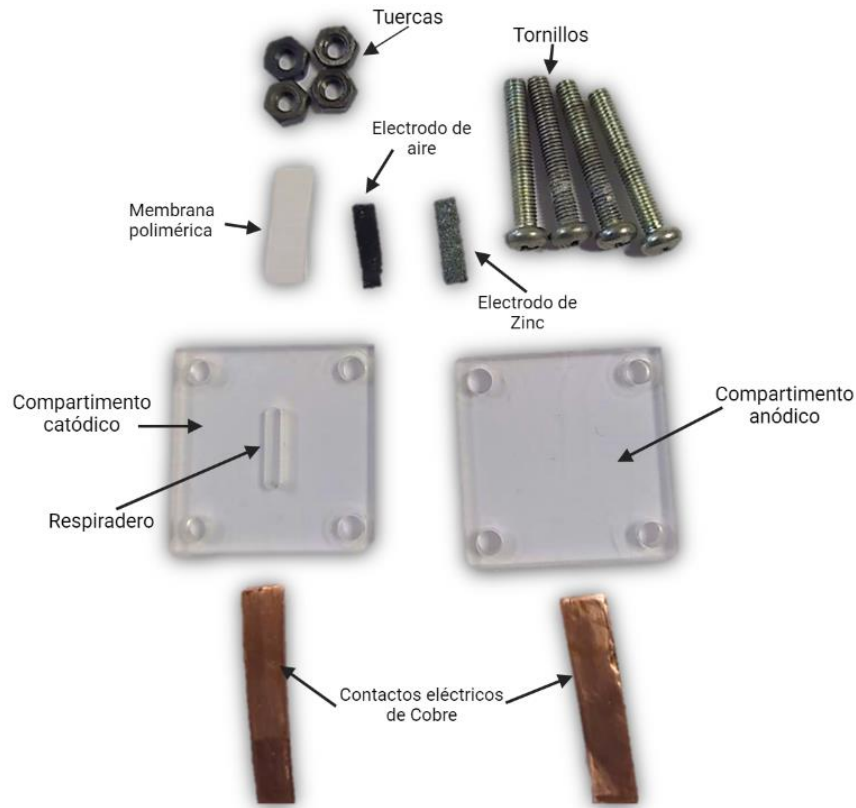


Fig. 14: Componentes de la ZAB con membrana polimérica.

Las pruebas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente empleando un dispositivo BioLogic. Primero se realizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para medir la resistencia de la batería y corroborar el armado de la batería. Las pruebas EIS se ejecutaron en un rango de frecuencia de 100 Hz a 0.1 Hz con una amplitud de señal de 10mV con respecto al OCP. Posteriormente se realizó la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) para obtener una curva de polarización a una velocidad de 5mV/s desde el OCP hasta 0.6 V con respecto a la referencia. En algunos casos fue necesario realizar una limpieza química al ánodo, para reducir la resistencia de la batería y obtener espectros EIS sumamente precisos, por lo que se corrieron varias pruebas de EIS y LSV. Las curvas de descarga de la batería se realizaron a diferentes corrientes constantes (-0.2, -0.4, -0.6, -0.8 y -1 mA) durante 10 minutos.

Discusión de resultados

Los electrodos anódicos fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) [Fig. 15]. Todos los electrodos sintetizados (depósito de Zinc, Zinc-Manganeso 2, 20 y 40gL-1) coinciden con los planos cristalográficos de Zinc reportados en el Powder Diffraction File (PDF) # 004-0831, esto indica que la electrodeposición del Zinc sobre el papel carbono corresponde a Zinc metálico con estructura hexagonal, se mostró una disminución en la intensidad de los planos (002) y (102). Se ha reportado que las reflexiones de Bragg correspondiente a los planos (100) y (101) son planos cristalográficos de alta energía y bajo factor de empaquetamiento atómico, siendo estos los que mayor intensidad presentan para el electrodo de Zinc, el plano (101) para los ánodos de Zinc-Manganeso 20 y 40 g-1, para el caso del electrodo del electrodo de Zinc-Manganeso 2 gL-1 el plano (101) es el 2do con mayor intensidad, mientras que el que predomina es el plano (211) del PDF 01-075-1560 correspondiente al MnO_3 [81]. Se mostró una reflexión característica del $Zn_5(OH)_8C_{12}H_{20}$ del PDF 01-076-0922 en el electrodo de Zinc, la cual disminuyó conforme aumenta la concentración de Manganeso en la síntesis de los electrodos, mostrándose esta reflexión con menor intensidad en el electrodo de Zinc-Manganeso 2gL-1 y desapareciendo en los demás difractogramas.

Debido a la ausencia de patrones de Zinc-Manganeso disponibles en el Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS), la caracterización estructural de estas aleaciones se basó en artículos relacionados a la deposición de Zinc-Manganeso [82]. Las intensidades principales de estos materiales en los electrodos se componen de una mezcla de Zn(101) y Zn-Mn(101) en fase ϵ compacta hexagonal, aunque también se muestran otras intensidades de estos materiales en los planos (110) y (112).

Se ha reportado que los planos con gran empaquetamiento atómico como el plano (002) disminuyen la velocidad de corrosión [83]. En todos los electrodos de Zinc-Manganeso se ve un aumento en la intensidad del plano cristalográfico (002), viéndose mayormente beneficiado para el electrodo de Zinc-Manganeso 20gL-1, seguido por los electrodos Zinc-Manganeso 2 y 40 gL-1, respectivamente.

El electrodo de Zinc-Manganeso 2g/L-1 presentó la disminución en la intensidad de las reflexiones correspondientes a los planos Zn(100),(101),(110)(112),(201) y $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (003), un aumento en los planos Zn(002),(102) y la aparición de una intensidad correspondiente al MnO_3 . Para los ánodos de Zinc-Manganeso 20 y 40 g/L-1 se presentó la disminución en la intensidad de las reflexiones correspondientes a los planos Zn(100),(110)(112),(201), un aumento en los planos Zn(002),(102) y la aparición de intensidades correspondientes al Manganeso .

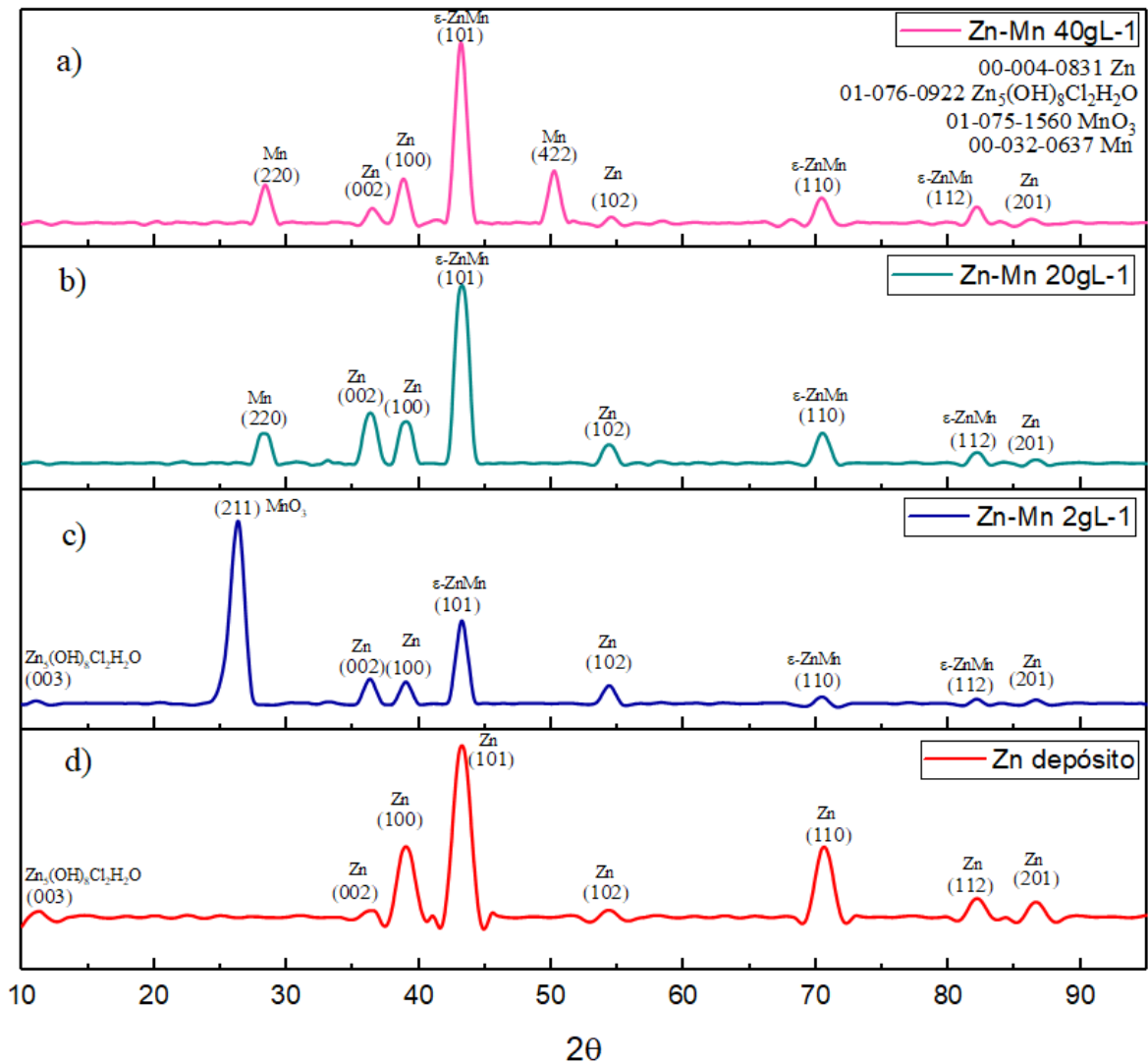


Fig. 15: Difractogramas XRD de electrodos anódicos nuevos a) Zinc-Manganeso 40g/L-1 b) Zinc-Manganeso 20g/L-1 c) Zinc-Manganeso 2g/L-1 y d) depósito de Zinc.

Para la determinación del tamaño de cristalito a partir de los datos proporcionados en el difractogramas se utilizó la ecuación de Scherrer [84]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde:

λ = Longitud de onda de rayos X (nm)

β = Ancho de la reflexión a la mitad de la altura máxima (FWHM, por sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum) (radianes)

K = Constante relacionada a la forma del cristalito, reportada en literatura (0.94)

θ = Posición de la reflexión

El análisis de datos se realizó a través del software OriginPro 2017 b9.4.0.220. Para fines de publicación estos datos requieren de un mayor tratamiento [Tabla 7].

Tabla 7: Análisis cristalográfico para la determinación de tamaño de cristalito.

Electrodo anódico	K	λ (Å)	2θ	B	Tamaño de cristalito	Tamaño promedio
<i>Depósito de Zinc</i>	0.94	1.54178	39.00	0.3342	26.36	26.011nm
			43.24	0.3361	26.58	
			70.72	0.4057	25.10	
<i>Zinc-Manganeso 2gL-1</i>	0.94	1.54178	26.3972	0.4147	20.57	26.96 nm
			36.2929	0.3363	25.99	
			39.0117	0.2741	32.13	
			43.2482	0.3066	29.14	
<i>Zinc-Manganeso 20gL-1</i>	0.94	1.54178	28.3083	0.2244	38.16	25.76 nm
			36.3276	0.5213	16.77	
			38.9984	0.3485	25.28	
			43.2488	0.3909	22.85	
<i>Zinc-Manganeso 40gL-1</i>	0.9400	1.5418	28.3726	0.2212	38.72	28.76 nm
			38.8373	0.3926	22.43	
			43.1806	0.3984	22.41	
			50.2269	0.2911	31.51	

Los electrodos anódicos sintetizados presentaron un crecimiento no uniforme, esto debido a la rugosidad del papel carbón, sin embargo, para cada electrodo presentaron diversas características. A 500x el depósito de Zinc [Fig. 16] presenta una superficie no uniforme con estructuras de menor tamaño, el ánodo de Zinc-Manganeso 2gL-1 [Fig. 17] presenta estructuras alargadas similares a bastones, el Zinc-Manganeso 20gL-1 [Fig. 18] grumos y el ánodo de Zinc-Manganeso 40gL-1 [Fig. 19] una superficie rugosa, pero sin presencia de partículas de menor tamaño.

A mayores aumentos se puede observar la estructura jerárquica del Zinc para los depósitos de Zinc, Zinc-Manganeso 2 y 20gL-1, el ánodo de Zinc-Manganeso 40gL-1 muestra una estructura rugosa, sin presencia de la estructura jerárquica del Zinc

El depósito de Zinc presenta dos tipos de estructuras de diferentes tamaños y morfologías a 10000x. A 50000x se observan estructuras similares en los depósitos de Zinc y Zinc-Manganeso 2 y 20gL-1 pero con diferentes tamaños y grosores, además de observarse estructuras más pequeñas adheridas a estas para el caso del Zinc-Manganeso 2 y 20gL-1

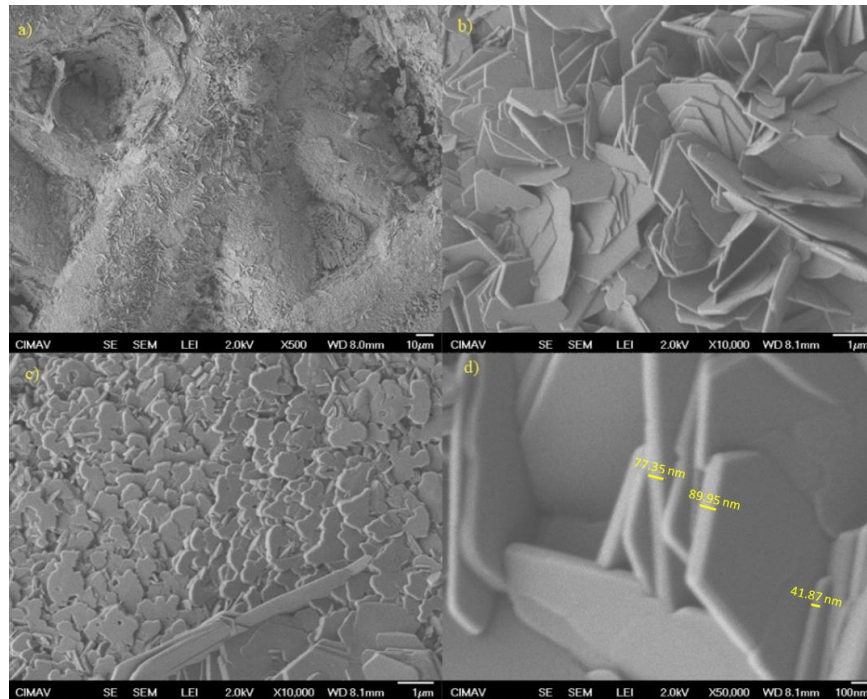


Fig. 16: Micrografías SEM de electrodo anódico de Zinc a diferentes aumentos: a)500x b)10000x c)10000x y d) 50000x.

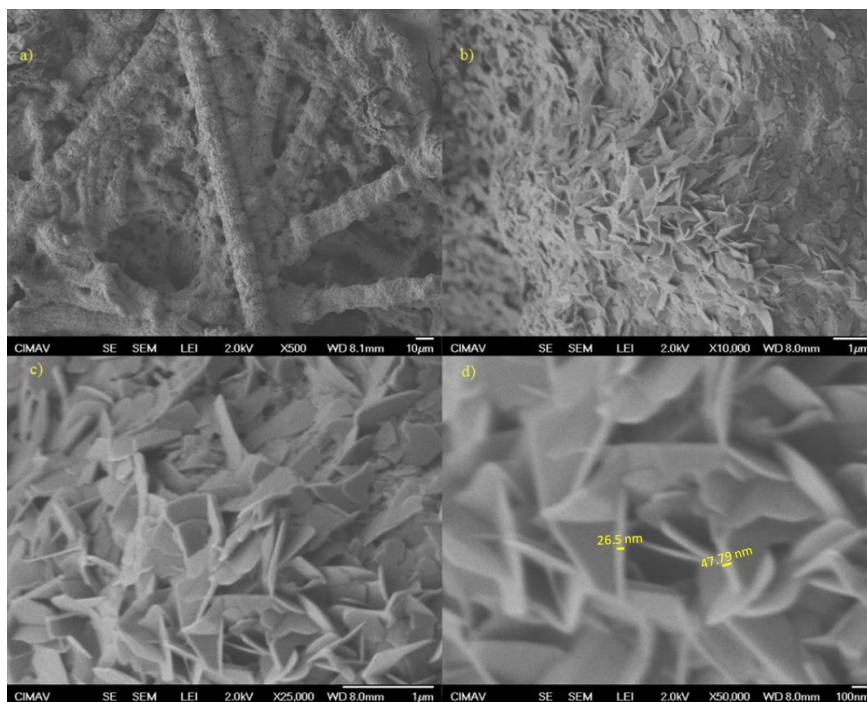


Fig. 17: Micrografías SEM de electrodo anódico de Zinc-Manganeso 2gL-1 a diferentes aumentos: a)500x b)10000x c)25000x y d) 50000x.

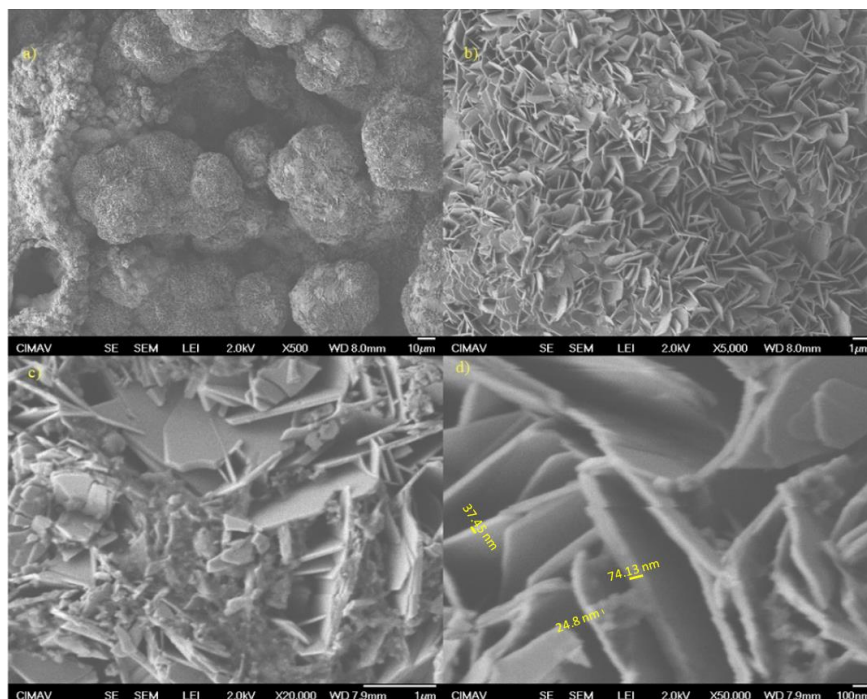


Fig. 18: Micrografías SEM de electrodo anódico de Zinc-Manganeso 20gL-1 a diferentes aumentos: a)500x b)5000x c)20000x y d) 50000x.

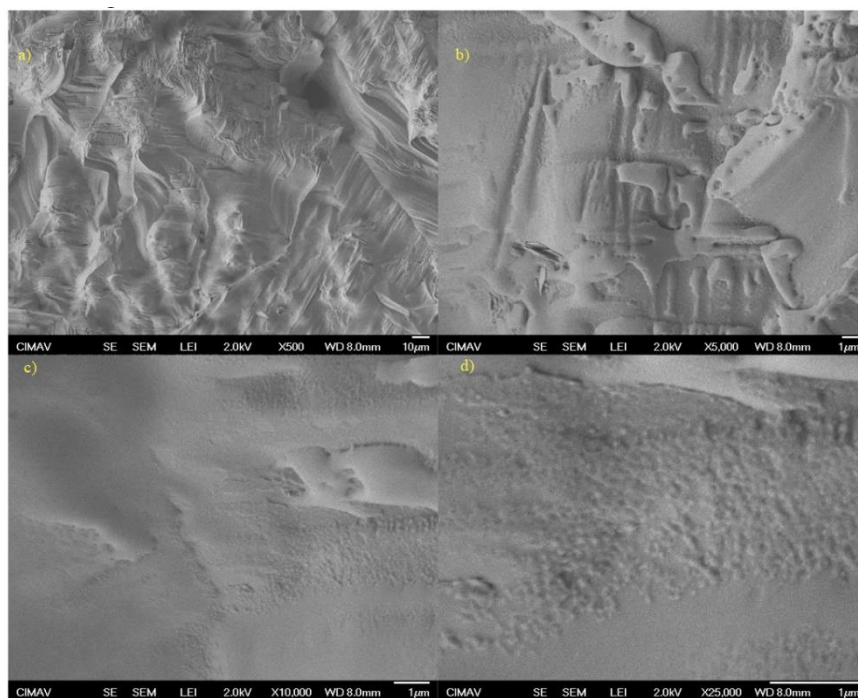
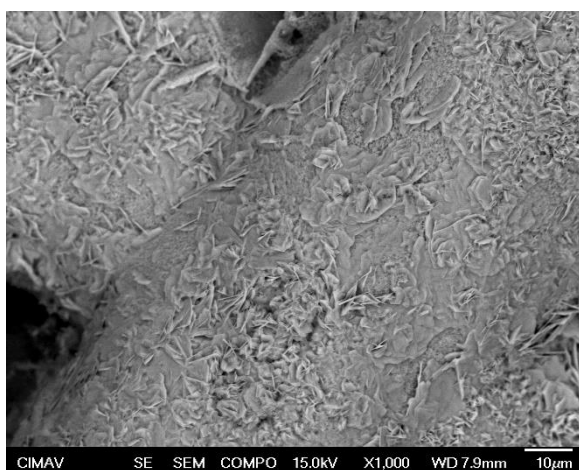


Fig. 19: Micrografías SEM de electrodo anódico de Zinc-Manganeso 2gL-1 a diferentes aumentos: a)500x b)5000x c)10000x y d) 25000x.

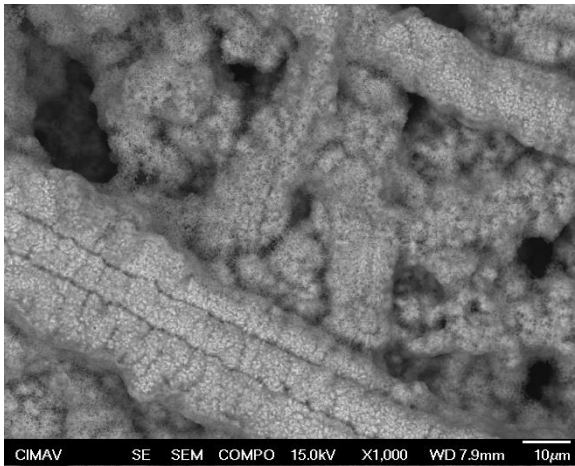


Elemento	Peso %	Atómico
C K	0.18	0.53
O K	23.40	50.94
ClK	14.81	14.55
K K	3.09	2.75
MnK	0.42	0.27
ZnK	58.10	30.96

Fig. 20: Micrografía FESEM y análisis EDS de depósito de Zinc a un aumento de 1000x.

Se analizaron todos los electrodos anódicos mediante la técnica de EDS (energy dispersive spectroscopy). Para el caso del depósito de Zinc [Fig. 20], se observa una deposición del 58.1% de Zinc en la superficie, 0.42% de Manganeso el cual se atribuye a impurezas de los

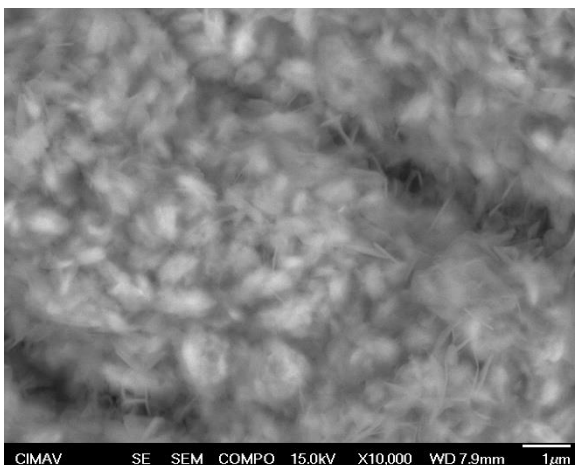
reactivos, 23.4% correspondiente a especies ricas en Oxígeno principalmente atribuido a óxidos, el porcentaje de composición restante es atribuido a los recubrimientos orgánicos que se adhieren en la síntesis del electrodo. La composición del depósito de Zinc resulto ser uniforme ya que a mayores aumentos el %peso de las especies presentes no cambio significativamente.



Elemento	Peso %	Atómico
C K	1.50	5.07
O K	16.40	41.67
ClK	2.86	3.28
K K	1.50	1.56
MnK	0.77	0.57
ZnK	76.97	47.85

Fig. 21: Micrografía FESEM y análisis EDS de depósito de Zinc-Manganeso 2gL-1 a un aumento de 1000x.

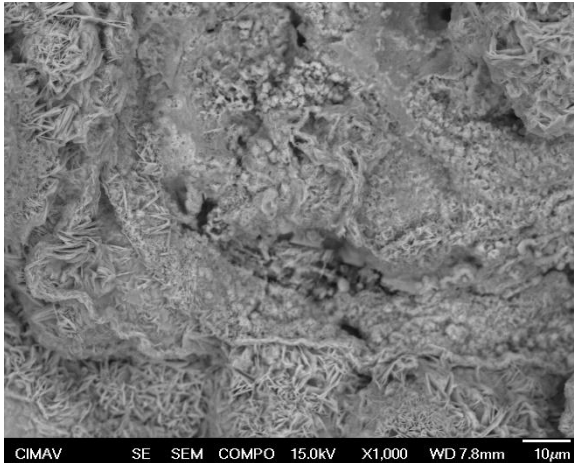
Para el electrodo de Zinc-Manganeso 2gL-1 [Fig. 21] se observa un aumento en la composición de Zinc y Manganeso de 76.97 y 0.77%, respectivamente, además disminuyó considerablemente el porcentaje de los aditivos orgánicos presentes en la síntesis.



Elemento	Peso %	Atómico
C K	1.68	7.12
O K	6.83	21.68
MnK	0.98	0.90
ZnK	90.51	70.30

Fig. 22: Micrografía FESEM y análisis EDS de depósito de Zinc-Manganeso 2gL-1 a un aumento de 10000x.

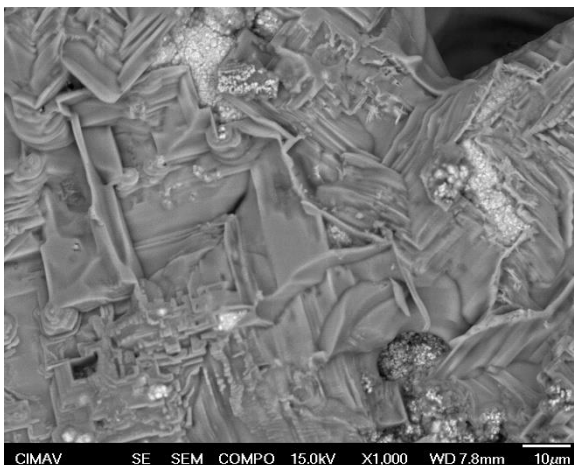
Como puede observarse en la Fig. 22, la distribución del electrodo de Zinc-manganeso 2g/L-1 no es homogénea, ya que existen áreas donde la composición del Zinc y Manganeso ascienden hasta 90.51 y 0.98%.



Elemento	Peso %	Atómico
O K	17.88	43.41
ClK	12.36	13.54
K K	3.64	3.62
MnK	1.36	0.96
ZnK	64.75	38.47

Fig. 23: Micrografía FESEM y análisis EDS de depósito de Zinc-Manganeso 20g/L-1 a un aumento de 1000x.

Para el caso del Zinc-manganeso 20g/L-1 [Fig. 23] se observa un aumento en la composición de Zinc con respecto al depósito de Zinc, pero inferior al de Zinc-manganeso 2g/L-1. además, el porcentaje de Manganeso asciende a 1.36%, la composición de especies ricas en oxígeno desciende en comparación con el ánodo de Zinc, pero aumenta con respecto al Zinc-manganeso 2g/L-1. Este electrodo presentó una composición homogénea.



Elemento	Peso %	Atómico
C K	7.67	19.88
O K	7.63	14.83
ClK	34.47	30.25
K K	34.59	27.52
MnK	0.79	0.45
ZnK	14.86	7.07

Fig. 24: Micrografía FESEM y análisis EDS de depósito de Zinc-Manganeso 40g/L-1 a un aumento de 1000x.

El electrodo de Zinc-manganeso 40gL-1 [Fig. 24] presenta estructuras de composiciones notablemente distintas, basados en el análisis EDS a un aumento de 1000x se observa que la composición de Zinc en la superficie del electrodo es muy baja, siendo de 14.86%, el porcentaje correspondiente a los aditivos orgánicos aumento considerablemente y la composición de Manganeso es similar a la obtenida en el ánodo de Zinc-manganeso 2gL-1.

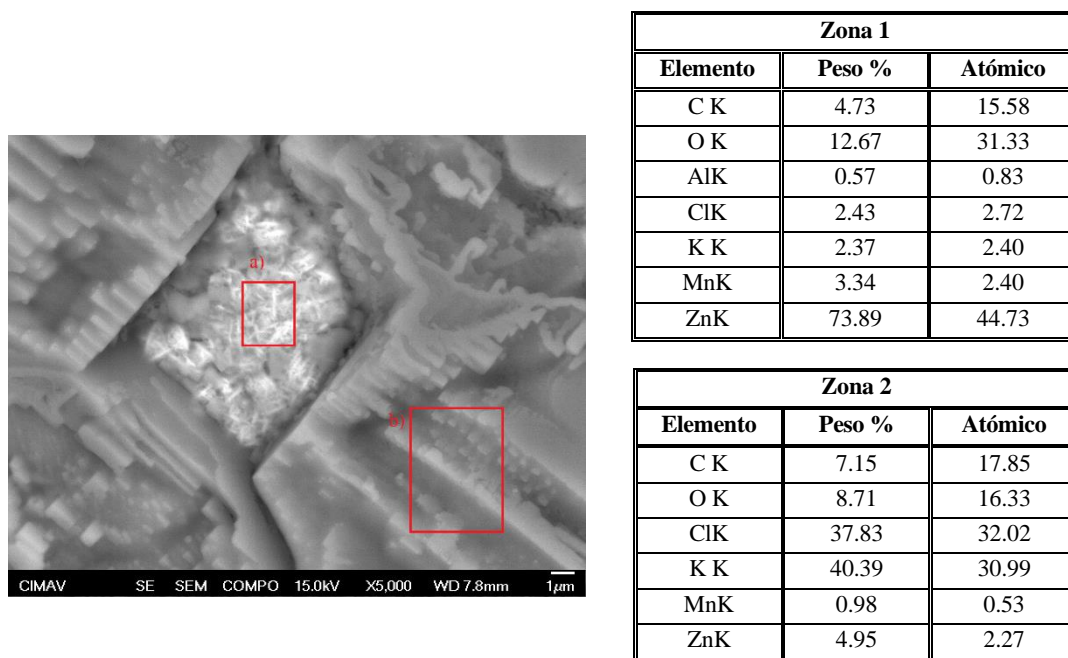


Fig. 25: Micrografía FESEM y análisis EDS de depósito de Zinc-Manganeso 40gL-1 a un aumento de 5000x a) Zona 1 b) Zona 2

Para verificar que la composición no homogénea se procedió a analizar el electrodo anódico a un aumento de 5000x [Fig. 25] donde se analizaron dos áreas diferentes. Se comprobó que la composición superficial del electrodo es sumamente irregular, ya que existen zonas donde la deposición de Zinc y Manganeso son de 73.89 y 3.34 %, mientras que en otras zonas se reduce a 4.95% de Zinc y 0.98% de manganeso.

Media celda

Se evaluó de manera electroquímica los electrodos anódicos anteriormente sintetizados, utilizando como blanco una barra de Zinc masivo. Los resultados de la evaluación de la HER a diversas concentraciones se muestran la Fig. 26, donde se puede observar que a concentraciones de KOH 0.1M el electrodo anódico que mayor actividad electrocatalítica

presenta es el ánodo de Zinc-Manganeso 20gL-1, seguido por el depósito de Zinc, Zinc-Manganeso 40gL-1, Zinc masivo y Zinc-Manganeso 2gL-1, respectivamente. Para el caso del electrodo anódico de Zinc-Manganeso 2gL-1 se observa una perturbación, la cual está relacionada con los procesos presentes en la superficie del electrodo. Como puede ser la formación de burbujas de Hidrogeno, las cuales bloquean de manera intermitente la superficie del electrodo, o cambios en la superficie del electrodo que provocan la degradación del mismo y que a su vez afectan a la actividad electrocatalítica del mismo.

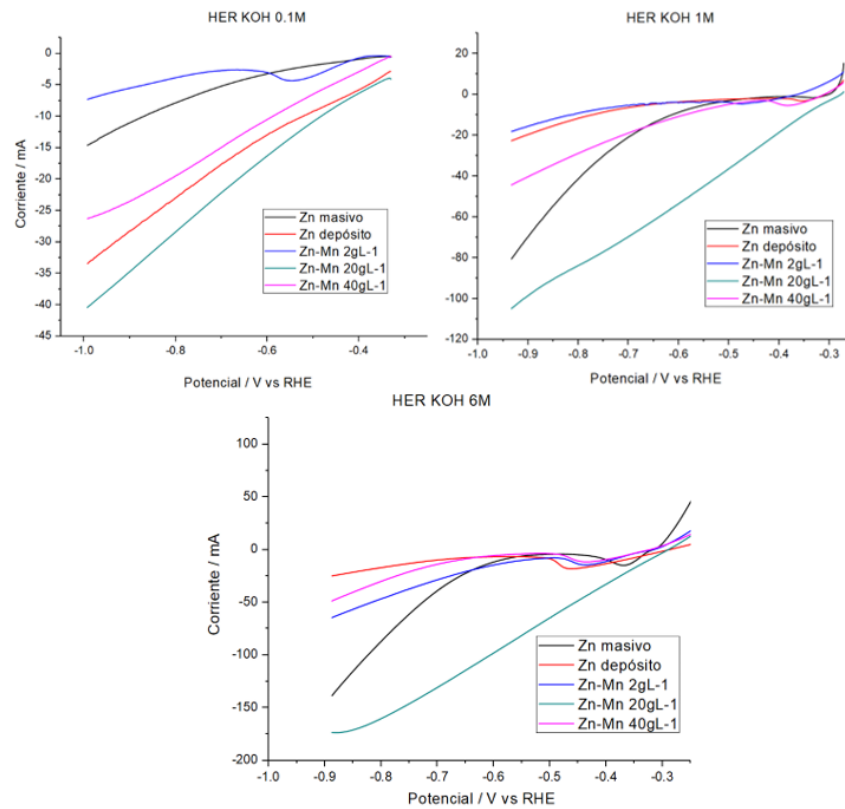


Fig. 26: Curvas de polarización lineal obtenidas del análisis LSV para la evaluación de la HER a diferentes concentraciones de KOH acuoso a) 0.1M, b)1M y c) 6M

A concentración de KOH 1M se observa que el ánodo de Zinc-Manganeso 20gL-1 presenta la mejor actividad electrocatalítica, además es el único que no presenta perturbaciones observables en la prueba LSV, por otro lado, los demás electrodos anódicos presentan perturbaciones que afecta la actividad electrocatalítica como consecuencia de las reacciones y cambios presentes en la superficie de los mismos, cambiando el desempeño, siendo el

electrodo anódico de Zinc-Manganeso 2g/L el que peor desempeño presenta, seguido del depósito de Zinc, Zinc-Manganeso 40g/L y Zinc masivo, respectivamente.

A concentraciones de KOH 6M el ánodo de Zinc-Manganeso 20g/L presenta el mejor desempeño, pero a potenciales cercanos a 2V presenta perturbaciones, el siguiente ánodo con mayor actividad electrocatalítica es el Zinc masivo, seguido del ánodo de Zinc-Manganeso 2g/L, Zinc-Manganeso 40g/L y el depósito de Zinc, todos estos electrodos anódicos presentan perturbaciones.

Algo muy importante a destacar es el comportamiento del depósito de Zinc, ya que presenta su mayor desempeño a concentraciones de 0.1M de KOH y disminuye a concentraciones mayores, esto puede deberse a que, al correrse la prueba de cronoamperometría, a esta concentración, la superficie del electrodo cambió provocando la pasivación del ánodo afectando a su actividad electrocatalítica de manera adversa.

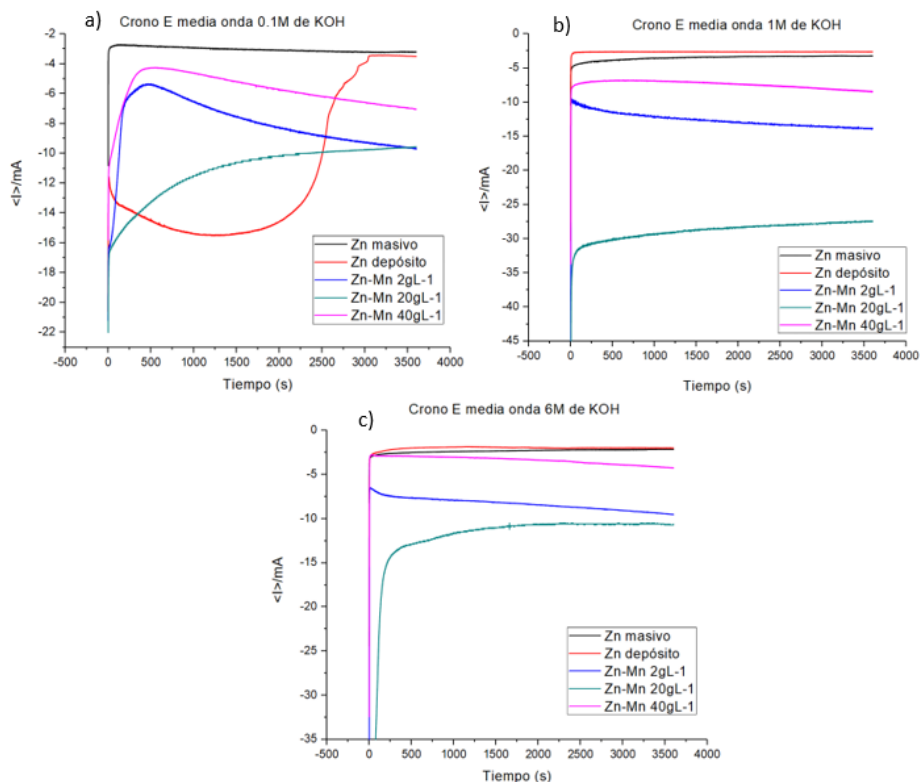


Fig. 27: Pruebas de estabilidad obtenidas a -1.638V durante 1h a diferentes concentraciones a) 0.1M, b) 1M y c) 6M

Se obtuvieron las pruebas de estabilidad mostrados en la Fig. 27, los cuales muestran el comportamiento de los electrodos anódicos a diferentes concentraciones de KOH a través de la técnica de cronoamperometría evaluadas a un potencial de -1.638V .

Para el caso de los cronoamperogramas a 0.1M de KOH se observa que transcurridos los 60 minutos los ánodos de Zinc-Manganeso 2 y 20g/L obtuvieron una corriente de -9.57mA aproximadamente, siendo los electrodos con mejor desempeño mostraron a esta concentración, seguidos del ánodo de Zinc-Manganeso 40g/L , depósito de Zinc y Zinc masivo. El Zinc masivo muestra un comportamiento homogéneo durante la prueba, mientras que los depósitos sintetizados presentan algunas perturbaciones. Para el caso de los electrodos anódicos de Zinc-Manganeso 2 y 40g/L se observa que la corriente aumenta conforme transcurre el tiempo, esto puede atribuirse a la estructura del material, ya que al ser un material poroso con modificaciones nanotecnológicas y los efectos de difusión del electrolito, a medida que el electrolito llega a los sitios activos estos presentan un mayor desempeño. El ánodo de Zinc-Manganeso 20g/L a pesar de presentar un buen desempeño este se ve afectado conforme transcurre el tiempo, atribuyéndose a efectos de la superficie del mismo, provocando que los sitios activos se vean disminuidos. Para el depósito de Zinc se observa un buen desempeño del mismo durante los primeros minutos aumentando conforme transcurre el tiempo, obteniendo intensidades de corriente mayores a los demás ánodos, eventualmente el desempeño del mismo cae drásticamente y se estabiliza al tener un comportamiento similar al del Zinc masivo, este comportamiento se atribuye principalmente a efectos de pasivación del electrodo.

A concentraciones de KOH 6M se obtuvo que el electrodo anódico con mayor desempeño fue el de Zinc-Manganeso 20g/L , seguido por los ánodos de Zinc-Manganeso 2 y 40g/L , finalmente, con un comportamiento similar, el depósito de Zinc y Zinc masivo. Cabe mencionar que la corriente obtenida a estas concentraciones de KOH fue mayor que la obtenida a 0.1M , además al aumentar la concentración a 6M se obtiene una menor corriente que a 1M , esto último se debe a la naturaleza del electrolito, ya que al aumentar la concentración del electrolito se espera que la resistencia del medio disminuya y por ende la conductancia aumenta, pero a concentraciones altas el comportamiento de los electrolitos

fuertes como lo es el KOH aumenta su viscosidad y a su vez la resistencia del medio, este efecto se describe en la ley de Kohlrausch , donde se menciona que la interacción entre los iones es disociativa a concentraciones bajas y asociativa a concentraciones altas. A 6M de KOH los ánodos sintetizados presentaron coloraciones en el electrolito, mostrando la degradación del mismo en el medio, a estas concentraciones de KOH la solubilidad de los óxidos de Zinc se eleva.

Corrosión

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los electrodos anódicos se realizaron pruebas de polarización potenciodinámicas, las cuales fueron comparadas con el Zinc masivo, esto último para determinar los efectos atribuidos por la presencia de Manganeso, así como los aditivos orgánicos en la síntesis de los electrodos

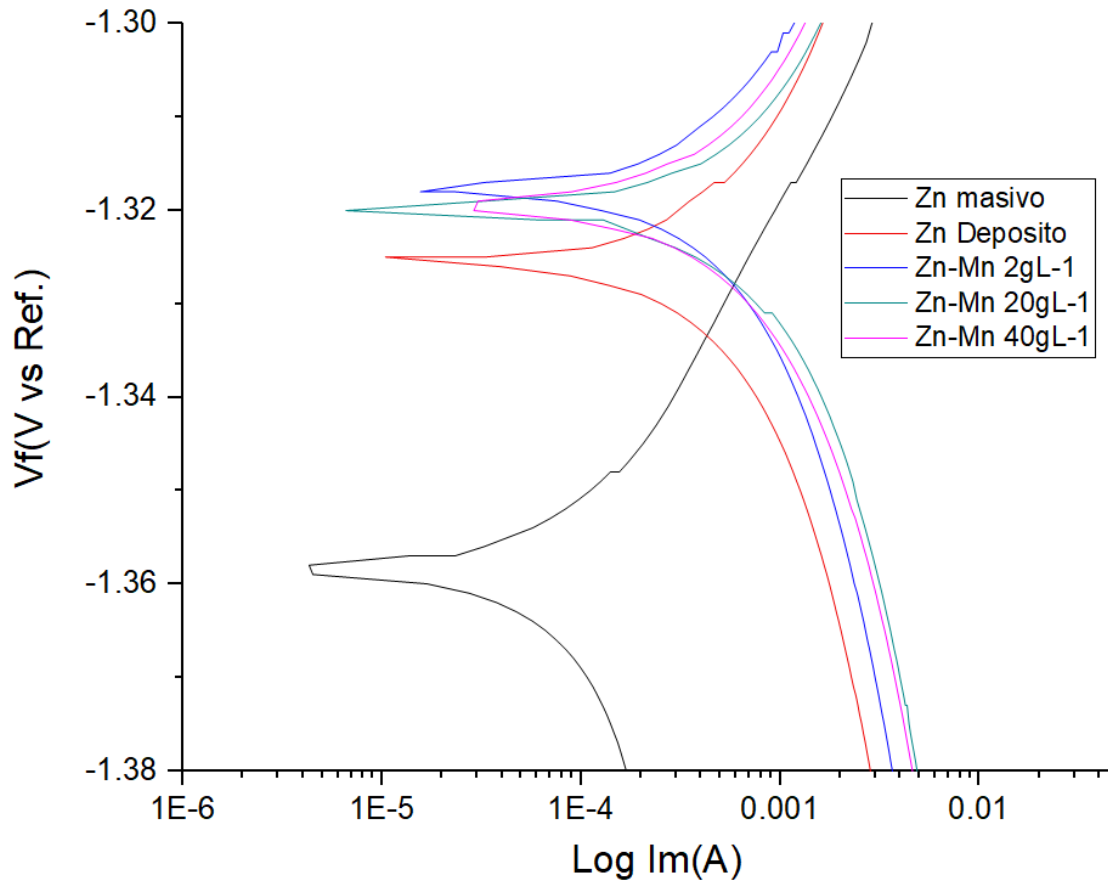


Fig. 28: Curvas de polarización potenciodinámicas en KOH 1M.

En la Fig. 35 se pueden observar las curvas de polarización potenciodinámica, las cuales fueron analizadas con ayuda del software Gamry Echem Analyst v6.33 para la obtención de potenciales de corrosión (E_{corr}) correspondientes a cada material [Tabla 10].

Tabla 8: Potenciales de corrosión y corrientes de corrosión de curvas de polarización potenciodinámica

	Material				
	<i>Zn masivo</i>	<i>Depósito de Zn</i>	<i>Zn-Mn 2g/L-1</i>	<i>Zn-Mn 20g/L-1</i>	<i>Zn-Mn 40g/L-1</i>
E_{corr}	-1.358V	-1.325V	-1.318V	-1.320V	-1.320V

Se ha reportado que la corriente de corrosión (I_{corr}) es un factor determinante para calcular el tiempo de vida de un recubrimiento y por ende la protección del mismo a la corrosión, sin embargo, la I_{corr} se encuentra estrechamente relacionada con el área superficial de los electrodos. La determinación de la densidad de corriente de corrosión en los electrodos tridimensionales, como lo es el caso de los electrodos anódicos sintetizados, es sumamente difícil, por lo que considerar la I_{corr} para la determinación de la protección de la corrosión de estos electrodos fue descartada y se tomó como factor determinante el E_{corr} .

El material que presentó un E_{corr} más negativo es el Zn masivo, seguido por el depósito de Zinc, Zinc-Manganeso 40, 20 y 2 g/L-1, respectivamente. Por lo que las modificaciones anódicas intrínsecas de los depósitos de Zinc y depósitos dopados con Manganeso en comparación con el Zinc masivo, muestran una protección a la corrosión. El electrodo anódico de Zinc-Manganeso 2 g/L-1 es el que presenta el mejor E_{corr} por 0.002 V con respecto al ánodo de Zinc-Manganeso 20 y 40 g/L-1.

Batería acuosa

El correcto armado de la batería fue comprobado en base a la técnica EIS, donde se buscó obtener valores inferiores a 15 ohms, de esta forma se descartó que los resultados obtenidos fuesen influenciados por pérdidas ocasionadas por un incremento en la resistencia como resultado de la fuga del electrolito, el rompimiento de un electrodo anódico o el deterioro del electrodo de aire.

Los resultados de la técnica EIS se muestran en la Fig. 28, donde los valores de resistencia son atribuidos principalmente a la resistencia total de la batería, es decir la suma de la resistencia en los electrodos que la conforman, el medio y defectos en la misma. Se puede observar que el electrodo anódico con menor resistencia es el de Zinc-Manganeso 20gL-1, seguido por el depósito de Zinc. Los depósitos de Zinc-Manganeso 2, 40gL-1 y Zinc masivo mostraron una resistencia similar, siendo los que menor conductancia mostraron.

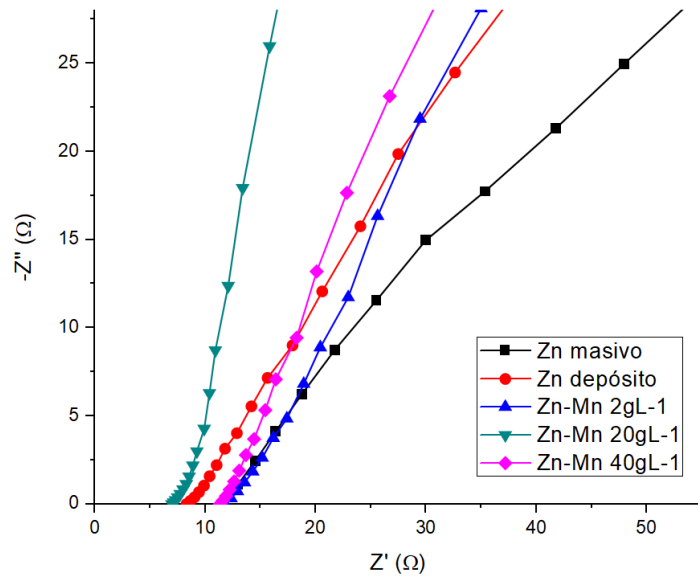


Fig. 29: Espectro de impedancia electroquímica obtenidos por la técnica EIS para la verificación del armado correcto de la ZAB.

Según las curvas LSV de la ZAB [Fig. 29] se obtuvieron los siguientes resultados [tabla 8] Todos los electrodos presentaron perdidas por activación, sin embargo, el electrodo anódico de Zinc-Manganeso 40gL-1 presenta un OCP bajo, mientras que el ánodo de Zinc Masivo presento un mayor OCP, los electrodos anódicos de Zinc-Manganeso 2, 20gL-1 y Zinc depósito presentaron un OCP similar al que presentaban en las pruebas en media celda.

Los ánodos de Zinc-Manganeso 40 y 2gL-1 presentan perdidas óhmicas y de transporte de materia. El Zinc masivo y depósito de Zinc mostraron un comportamiento similar y solo presentan perdidas óhmicas. El electrodo anódico que mejor desempeño mostró fue el de Zinc-Manganeso 20gL-1 el cual solo mostro perdidas óhmicas, una densidad de corriente de 74.92mA/cm^2 y una densidad de potencia de 44.93mW/cm^2 .

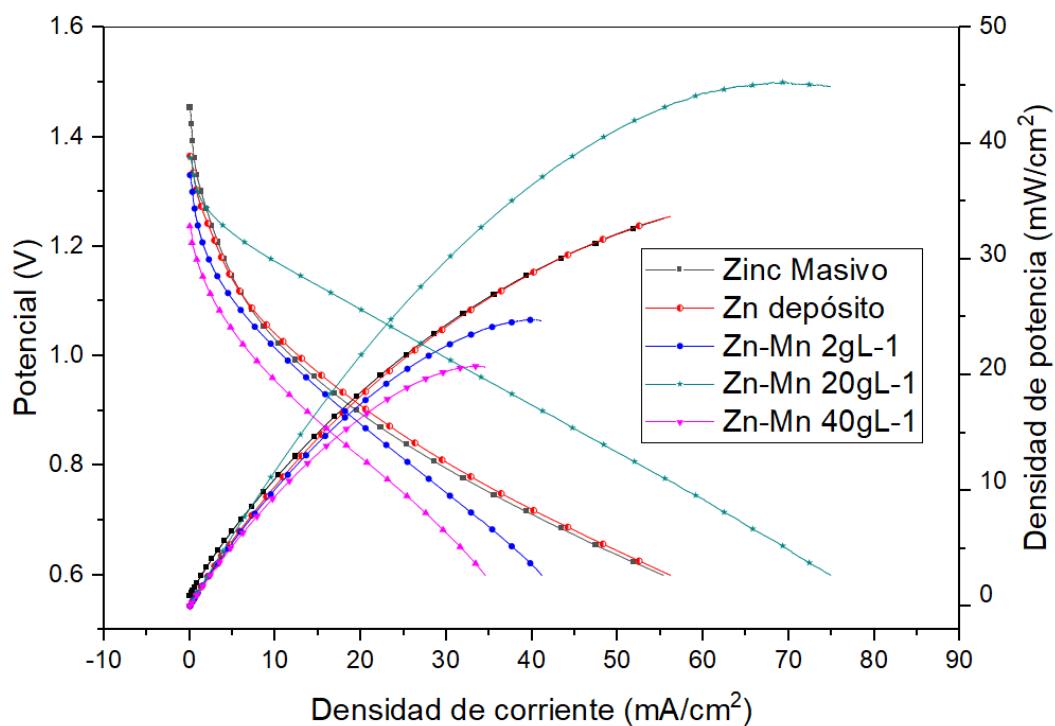


Fig. 30: Curvas de polarización y potencia de la ZAB que opera con diferentes electrodos anódicos en electrolito acuoso de KOH 6M

Tabla 9: Resultados obtenidos de la curva de polarización y potencia de la ZAB, potencial de circuito abierto, densidad de corriente máxima y densidad de potencia máxima.

Ánodo	OCP (V)	Densidad de Corriente (mA/cm ²)	Densidad de potencia (mW/cm ²)
Zinc masivo	1.45	55.38	33.21
Zinc depósito	1.36	56.2	33.7
Zinc-Manganeso 2gL-1	1.33	41.15	24.67
Zinc-Manganeso 20gL-1	1.36	74.92	44.93
Zinc-Manganeso 40gL-1	1.23	34.55	20.72

En la Fig. 30 se pueden observar las curvas de cronopotenciometría a diferentes densidades de corriente de los electrodos anódicos sintetizados y una barra de Zinc masivo. Se observa que a densidades de corriente de 1 y 3 mA el ánodo de Zinc-manganeso 20gL-1 presenta un sobrepotencial menor como resultado de un menor trabajo eléctrico para proveer la demanda

de energía. Por otro lado, al aumentar la densidad de corriente a 5 mA empieza con un sobrepotencial menor, pero decae drásticamente perdiendo su eficiencia, posteriormente, al aumentar la corriente a 8 mA de manera casi inmediata decae el potencial a 0V. El depósito de Zinc y la barra de Zinc masivo fueron los únicos que terminaron la prueba, obteniendo el mejor desempeño para el caso del Zinc masivo para demandas de corriente de 5, 8 y 13 mA.

Por otro lado, el ánodo de Zinc-manganeso 40 gL⁻¹ presentó el peor rendimiento para todas las densidades de corriente y falló a 3 mA. El electrodo anódico de Zinc-manganeso 2 gL⁻¹ presento un bajo desempeño, aunque superior al del de Zinc-manganeso 40 gL⁻¹ y falló a una densidad de corriente de 5 mA.

Los resultados obtenidos dependen considerablemente del electrolito, un efecto adverso en los electrodos anódicos dopados con Manganeso es el aumento de la actividad electrocatalítica, por lo que el electrolito se consume en menor tiempo debido a la formación de Hidrogeno.

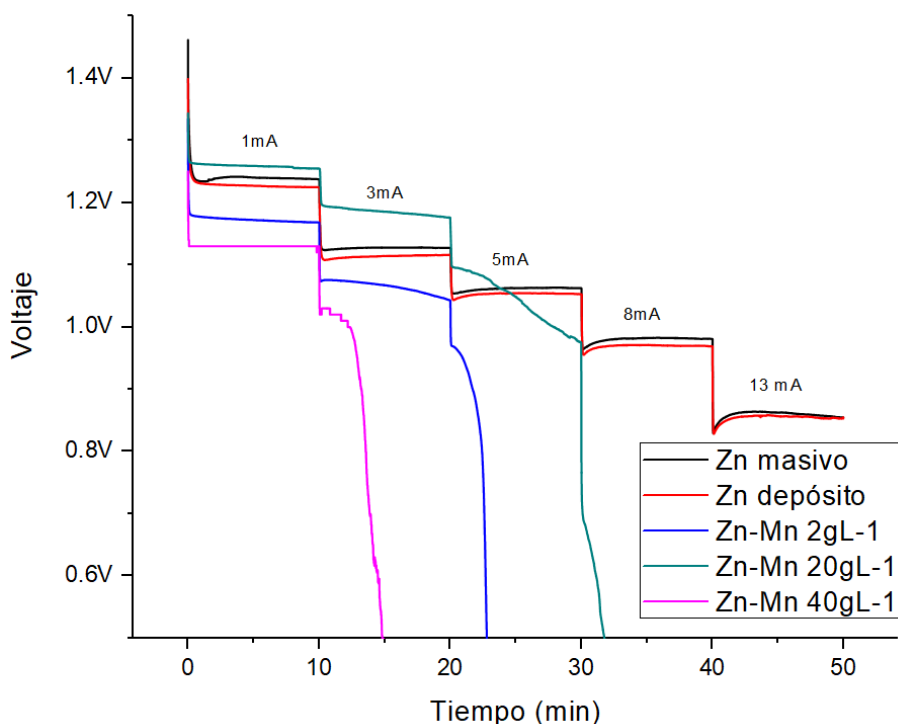


Fig. 31: Descarga de la ZAB a diferentes densidades de corrientes en electrolito acuoso y a una concentración de 6M de KOH

Batería con membrana

Los resultados de la técnica EIS se muestran en la Fig. 31. Se puede observar que el electrodo anódico con menor resistencia es el Zinc masivo, seguido de los electrodos anódicos de Zinc-Manganeso 40, 20 y 2 gL⁻¹ y el depósito de Zinc, respectivamente. Los resultados obtenidos se atribuyen principalmente al uso de membranas poliméricas, ya que estas limitan la cantidad de electrolito presente en la ZAB. El electrodo de Zinc masivo requiere una menor cantidad, mientras que los depósitos sintetizados se ven favorecidos entre más humectada se encuentre la membrana, esto último se debe a la porosidad de estos electrodos, los cuales absorben el electrolito secando la membrana y disminuyendo su conductividad.

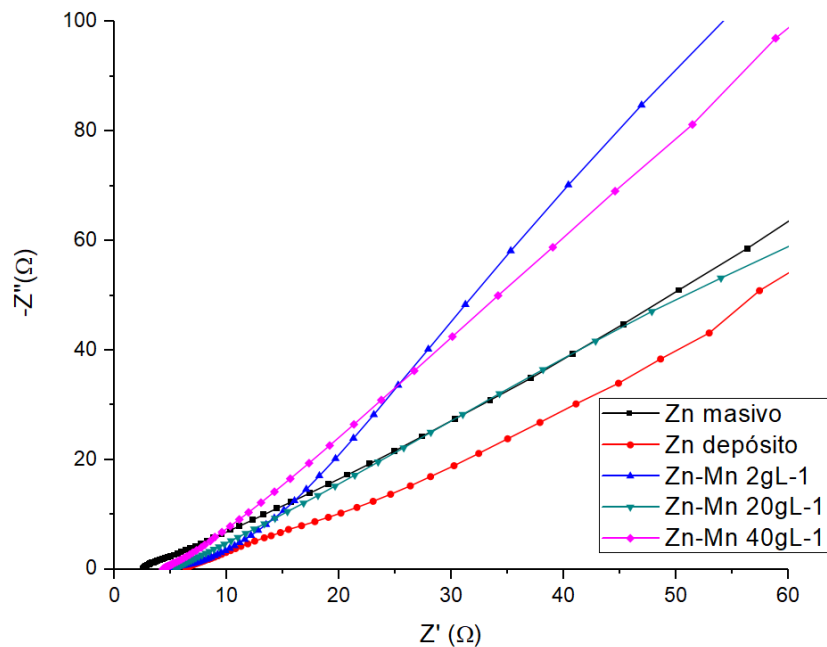


Fig. 32: Espectro de impedancia electroquímica obtenidos por la técnica EIS para la verificación del armado correcto de la ZAB en presencia de membrana polimérica.

Se obtuvo las curvas LSV de la ZAB en presencia de membranas [Tabla 9] que todos los ánodos presentan una mayor potencia comparación al obtenido en electrolito acuoso, esto puede deberse al uso de membranas, las cuales tienen un grosor menor (200 μm para el caso de las membranas y 5000 μm para el electrolito acuoso) y por ende existe una resistencia inferior en la celda, que puede comprobarse en el comportamiento de la batería, ya que en

todos los casos se presentó una disminución en la resistencia atribuida a las propiedades óhmicas.

Todos los electrodos anódicos evaluados [Fig. 32], presentaron perdidas óhmicas y de transporte de materia. En todos los casos el experimento se detuvo cuando el electrodo alcanzo su valor máximo de corriente, motivo por el cual no todos los experimentos presentan valores hasta un potencial de 0.6 V, alcanzando este máximo los resultados posteriores se atribuyen solamente a perdidas por transporte de materia, donde todos los elementos de la ZAB influyen para la obtención de resultado, siendo descartados porque carecen de interés para la evaluación de los electrodos anódicos. El electrodo anódico que mejor desempeño mostró fue el de Zinc-Manganeso 2 gL-1 el cual obtuvo una densidad de corriente de 128.5 mA/cm² y una densidad de potencia de 100.74 mW/cm², mientras que el electrodo con peor rendimiento fue el de Zinc-Manganeso 40gL-1 obteniendo valores de 78.39 mA/cm² y 47.77 mW/cm².

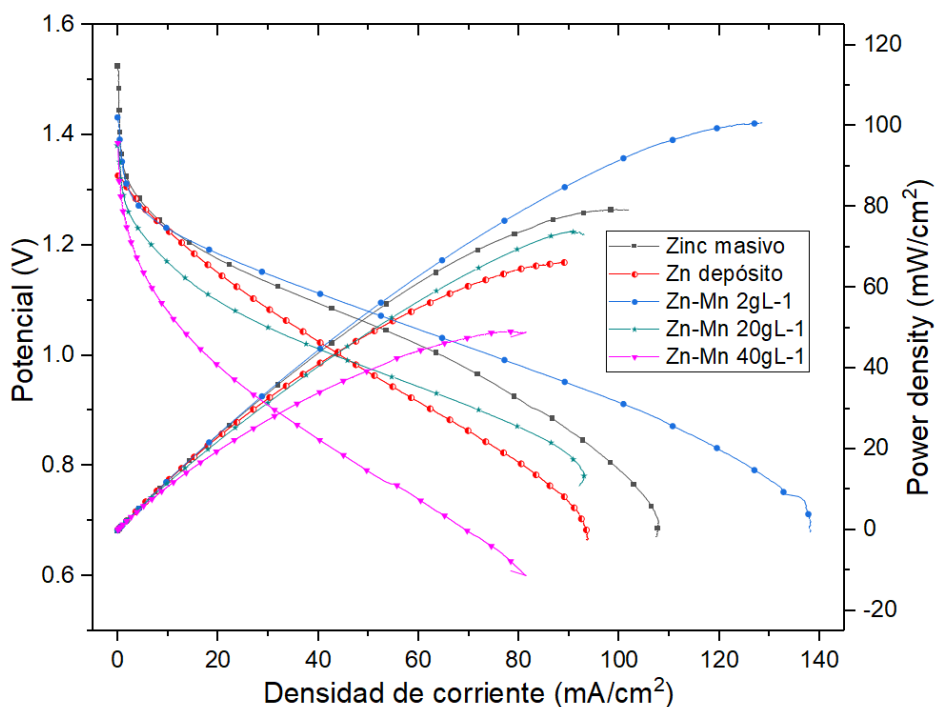


Fig. 33: Curvas de polarización y potencia de la ZAB que opera con diferentes electrodos anódicos en electrolito de KOH 6M en presencia de membranas poliméricas.

Tabla 10: Resultados obtenidos de la curva de polarización y potencia de la ZAB, potencial de circuito abierto, densidad de corriente máxima y densidad de potencia máxima.

Ánodo	OCP (V)	Densidad de Corriente (mA/cm ²)	Densidad de potencia (mW/cm ²)
Zinc masivo	1.52	101.90	79.20
Zinc depósito	1.32	89.14	66.20
Zinc-Manganeso 2gL-1	1.43	128.50	100.74
Zinc-Manganeso 20gL-1	1.38	92.30	73.04
Zinc-Manganeso 40gL-1	1.38	78.39	47.77

En la Fig. 33 se observan las curvas de crono potenciometría a diferentes densidades de corriente. Se observa que a corrientes de 0.2 y 0.4 mA/cm² la barra de Zinc masivo presenta un mejor desempeño a inicios de las pruebas, pero a medida que transcurre el tiempo, decae a valores inferiores a los obtenidos por el ánodo de Zinc-manganeso 20gL-1.

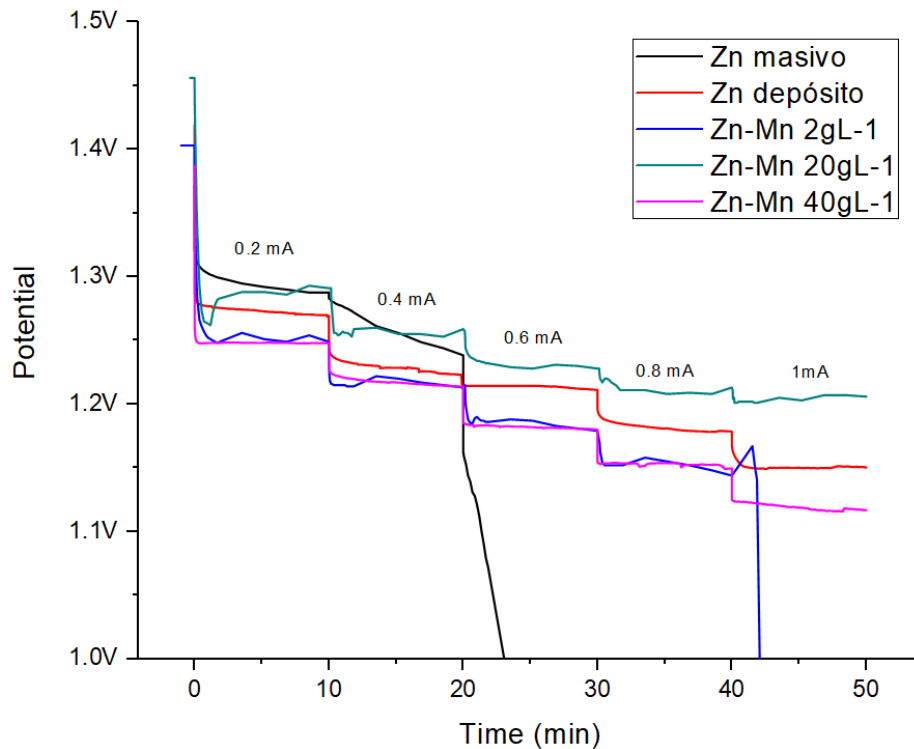


Fig. 34: Descarga de la ZAB a diferentes densidades de corrientes a una concentración de 6M de KOH en presencia de membranas poliméricas

El electrodo que presenta el mejor desempeño es el electrodo de Zinc-manganeso 20gL-1 ya que presenta sobrepotenciales menores a medida que aumenta la corriente demandada. Por

otro lado, la barra de Zinc a pesar de mostrar un buen desempeño a corrientes bajas, pierde su funcionalidad a medida que aumenta la corriente, siendo el ánodo que peor desempeño muestra. Los ánodos de Zinc-manganeso 2 y 40g/L-1 presentan un desempeño similar pero inferior al mostrado por el depósito de Zinc, además, a una demanda de 1mA el voltaje del electrodo de Zinc-manganeso 2g/L-1 decae a 0V.

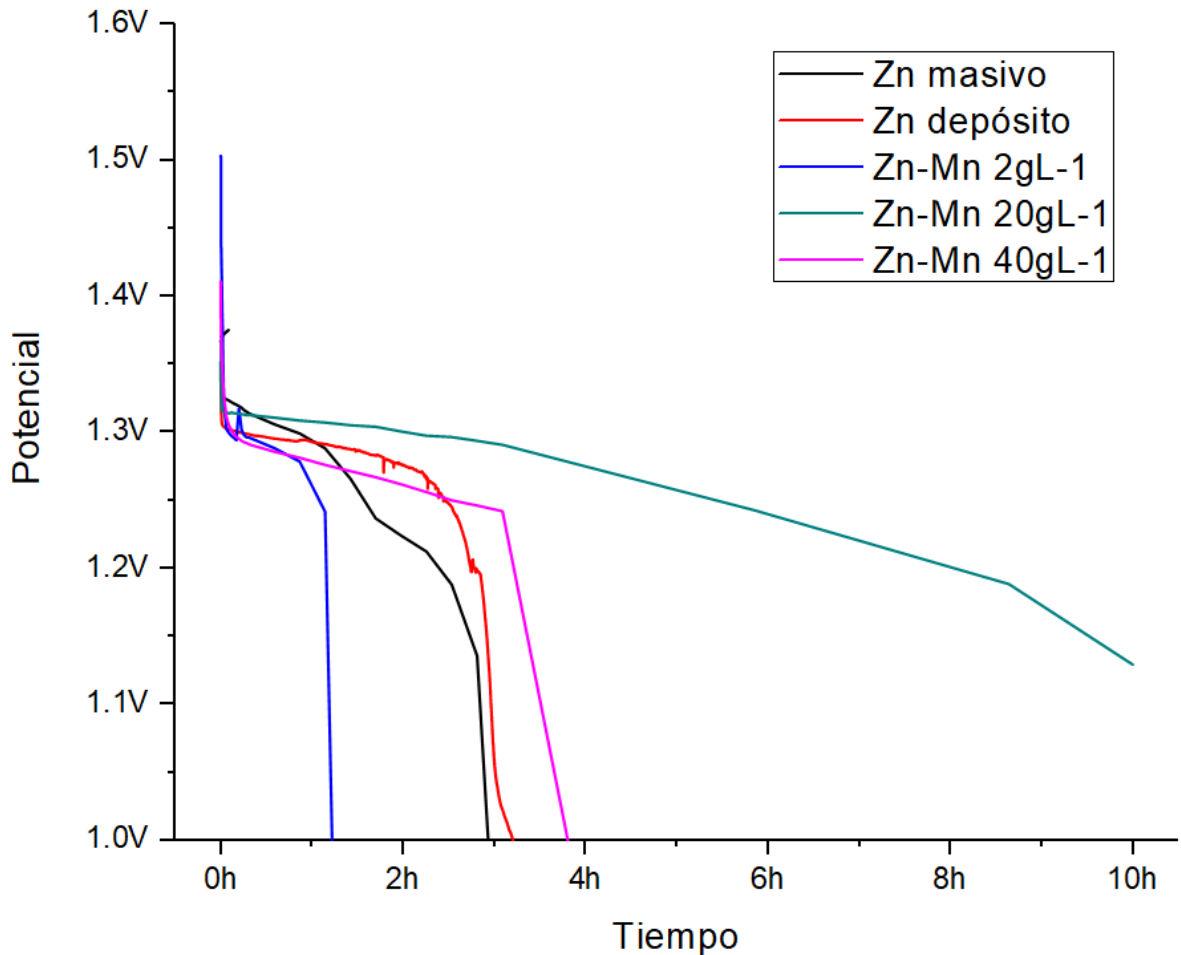


Fig. 35: Descarga de la ZAB durante 10 horas a una corriente de 0.1mA

La descarga de la ZAB a 0.1mA [Fig. 34] muestra que el ánodo con mejor desempeño es el de Zinc-manganeso 20g/L-1, ya que es el único electrodo que concluye la prueba y presenta valores de potencial mayores a excepción de la primera hora donde es superado por el Zinc masivo. Los depósitos de Zinc y de Zinc-manganeso 2g/L-1, presentan perturbaciones las cuales se deben a las interacciones en la superficie del ánodo.

Conclusiones

El uso de aditivos orgánicos en conjunto con el Manganeseo en la electrodeposición de los electrodos anódicos redujo los efectos de corrosión, pasivación y cambio de forma, ya que promovió la modificación anódica en la estructura cristalina del Zinc aumentando la presencia de planos cristalinos que disminuyen su velocidad de corrosión, así como la adición de Manganeseo en la estructura interna del Zinc mejorando la actividad electrocatalítica del material viéndose un incremento en la producción de la HER.

A través de las curvas de polarización potenciodinámicas se demostró que la adición de Manganeseo a distintas concentraciones promueve la resistencia a la corrosión, sin embargo, solo el ánodo de Zn-Manganeseo 20gL^{-1} promueve una mejora incrementando la durabilidad y estabilidad de los depósitos, además las propiedades anódicas del electrodo aumentaron ya que se redujo el trabajo eléctrico para proveer la demanda energética de la ZAB a diferentes densidades de corriente.

El uso de electrolito acuosos de KOH 6M presentó múltiples deficiencias para la utilización de electrodos anódicos de Zinc dopados con manganeseo, estos fueron mitigados por la implementación de un electrolito de membrana polimérica en KOH 6M, el cual redujo las pérdidas óhmicas de la batería, ya que se redujo la distancia de separación entre ánodo y cátodo, aumentando la potencia obtenida, además, modificó la actividad electrocatalítica aumentando el tiempo de eficiencia de la ZAB.

El uso de la nanoingeniería, así como la ingeniería de superficies aplicadas en la síntesis del electrodo anódico de Zinc-Manganeseo 20gL^{-1} adicionado a la implementación de un electrolito de membrana polimérica en KOH 6M es la más adecuada para mantener en funcionamiento constante (durante al menos un periodo de 10h) a la ZAB, además de obtener un mejor desempeño en comparación a la utilización de electrolitos acuosos y ánodos de Zinc (masivo o modificados).

Referencias

- [1] Fichtner, M., Edström, K., Ayerbe, E., Berecibar, M., Bhowmik, A., Castelli, I. E., Clark, S., Dominko, R., Erakca, M., Franco, A. A., Grimaud, A., Horstmann, B., Latz, A., Lorrmann, H., Meeus, M., Narayan, R., Pammer, F., Ruhland, J., Stein, H., Vegge, T., Weil, M., Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ Perspective. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12, 2102904. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102904>
- [2] Deng, Y. P., Jiang, Y., Liang, R., Zhang, S. J., Luo, D., Hu, Y., Wang, X., Li, J. T., Yu, A., & Chen, Z. (2020). Dynamic electrocatalyst with current-driven oxyhydroxide shell for rechargeable zinc-air battery. *Nature communications*, 11(1), 1952. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15853-1->
- [3] Chen Y, Kang Y, Zhao Y, et al (2021) A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *J Energy Chem* 59:83– 99. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.017>
- [4] Mossali E, Picone N, Gentilini L, et al (2020) Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *J Environ Manage* 264:.. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500>
- [5] Korobov, V. I., Petrenko, L. V., & Poltavets, V. (2014). Effects of Magnetic Fields, Solution Composition and Electrode Potential on Anodic Dissolution and Passivation. *ECS Meeting Abstracts*. <https://doi.org/10.1149/ma2014-03/5/540>
- [6] Han, C., Li, W., Liu, H. K., Dou, S., & Wang, J. (2020). Principals and strategies for constructing a highly reversible zinc metal anode in aqueous batteries. *Nano Energy*, 104880. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104880
- [7] Deng, Y. P., Jiang, Y., Liang, R., Zhang, S. J., Luo, D., Hu, Y., Wang, X., Li, J. T., Yu, A., & Chen, Z. (2020). Dynamic electrocatalyst with current-driven oxyhydroxide shell for rechargeable zinc-air battery. *Nature*

- communications, 11(1), 1952. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15853-1->.
- [8] Schmitt, T., Arlt, T., Manke, I., Latz, A., & Horstmann, B. (2019, 1 marzo). Zinc Electrode Shape-Change in Secondary Air Batteries: A 2D Modeling Approach. *arXiv.org*. <https://arxiv.org/abs/1903.00382>
- [9] Seh, Z. W., Kibsgaard, J., Dickens, C. F., Chorkendorff, I., Nørskov, J. K., & Jaramillo, T. F. (2017). Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science (New York, N.Y.)*, 355(6321), eaad4998. <https://doi.org/10.1126/science.aad4998>
- [10] Zhang, J., Zhou, Q., Tang, Y., Zhang, L., & Li, Y. (2019, 23 septiembre). Zinc–air batteries: ¿Are they ready for prime time? *Chemical Science*, 1-9. <https://doi.org/10.1039/C9SC04221K>.
- [11] Zhou, T., Zhang, N., Wu, C., & Xie, Y. (2020). Surface/interface nanoengineering for rechargeable Zn–air batteries. *Energy & Environmental Science*, 13(4), 1132-1153. <https://doi.org/10.1039/c9ee03634b>.
- [12] Li, Y., & Dai, H. (2014). Recent advances in zinc–air batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 43(15), 5257-5275. <https://doi.org/10.1039/c4cs00015c>.
- [13] Popov, K. I., Živković, P. M., & Nikolić, N. D. [2016]. Electrochemical aspects of formation of dendrites. *Zaštita materijala*, 57(1), 55-62.
- [14] Diggle, J. W., Despic, A. R., & Bockris, J. O. M. (1969). The Mechanism of the Dendritic Electrocrystallization of Zinc. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(11), 1503. <https://doi.org/10.1149/1.2411588>
- [15] Guo, L., Guo, H., Huang, H., Tao, S., & Cheng, Y. (2020). Inhibition of Zinc Dendrites in Zinc-Based Flow Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00557>
- [16] Pei, A., Zheng, G., Shi, F., Li, Y., & Cui, Y. (2017). Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal. *Nano Letters*, 17(2), 1132–1139. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04755
- [17] Han, C., Li, W., Liu, H. K., Dou, S., & Wang, J. (2020). Principals and

strategies for constructing a highly reversible zinc metal anode in aqueous batteries. *Nano Energy*, 104880. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104880

- [18] Li, H., Ma, L., Han, C., Wang, Z., Liu, Z., Tang, Z., & Zhi, C. (2019). Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives. *Nano Energy*, 62, 550–587. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.059>
- [19] Parker, J. F., Chervin, C. N., Pala, I. R., Machler, M., Burz, M. F., Long, J. W., & Rolison, D. R. (2017). Rechargeable nickel–3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion. *Science*, 356(6336), 415–418. <https://doi.org/10.1126/science.aak9991>
- [20] Hurlen, T., & Fischer, K. P. (1975). Kinetics of Zn/Zn(II) reactions in acidified solutions of potassium chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 61(2), 165–173. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(75\)80247-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(75)80247-6)
- [21] Armstrong, R., & Bell, M. (1974). The active dissolution of zinc in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 55(2), 201–211. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(74\)80120-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(74)80120-8)
- [22] Stock, D., Dongmo, S., Miyazaki, K., Abe, T., Janek, J., & Schröder, D. (2018). Towards zinc-oxygen batteries with enhanced cycling stability: The benefit of anion-exchange ionomer for zinc sponge anodes. *Journal of Power Sources*, 395, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.079>
- [23] Michlik, T., Schmid, M., Rosin, A., Gerdes, T., & Moos, R. (2018). Mechanical Coating of Zinc Particles with Bi₂O₃-Li₂O-ZnO Glasses as Anode Material for Rechargeable Zinc-Based Batteries. *Batteries*, 4(1), 12. <https://doi.org/10.3390/batteries4010012>
- [24] Sharma, S. K., & Reed, M. (1976). Raman study of zincate ions in concentrated alkaline solutions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38(11), 1971–1972. <https://doi.org/10.1016/0022->

1902(76)80449-6

- [25] Sun, K. E. K., Hoang, T. K. A., Doan, T. N. L., Yu, Y., Zhu, X., Tian, Y., & Chen, P. (2017). Suppression of Dendrite Formation and Corrosion on Zinc Anode of Secondary Aqueous Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(11), 9681–9687. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16560>
- [26] Pereira, M. S., Barbosa, L. L., Souza, C. A. C., de Moraes, A. C. M., & Carlos, I. A. (2006). The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(6), 727–732. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9133-z>
- [27] Khor, A., Leung, P., Mohamed, M., Flox, C., Xu, Q., An, L., Wills, R., Morante, J., & Shah, A. (2018). Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications. *Materials Today Energy*, 8, 80–108. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.12.012>
- [28] Binder, L., & Kordesch, K. (1984). Corrosion of zinc electrode mixtures in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 180(1–2), 495–510. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(84\)83603-5](https://doi.org/10.1016/0368-1874(84)83603-5)
- [29] Baugh, L., & Higginson, A. (1985). Passivation of zinc in concentrated alkaline solution—I. Characteristics of active dissolution prior to passivation. *Electrochimica Acta*, 30(9), 1163–1172. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)80008-5)
- [30] Nichols, J. T., McLarnon, F. R., & Cairns, E. J. (1985). zinc electrode cycle-life performance in alkaline electrolytes having reduced zinc species solubility. *Chemical Engineering Communications*, 37(1–6), 355–379. <https://doi.org/10.1080/00986448508911290>
- [31] Korobov, V. I., Petrenko, L. V., & Poltavets, V. (2014). Effects of Magnetic Fields, Solution Composition and Electrode Potential on Anodic Dissolution and Passivation. *ECS Meeting Abstracts*. <https://doi.org/10.1149/ma2014-03/5/540>

- [32] Lee, C. W., Sathiyarayanan, K., Eom, S. W., & Yun, M. S. (2006). Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery. *Journal of Power Sources*, 160(2), 1436–1441. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.019>
- [33] GAGNON, E. G., & WANG, Y. M. (1987). ChemInform Abstract: Pasted-Rolled Zinc Electrodes Containing Calcium Hydroxide for Use in Zn/NiOOH Cells. *ChemInform*, 18(51). <https://doi.org/10.1002/chin.198751016>
- [34] Yan, X., Chen, Z., Wang, Y., Li, H., & Zhang, J. (2018). In-situ growth of ZnO nanoplates on graphene for the application of high rate flexible quasi-solid-state Ni-Zn secondary battery. *Journal of Power Sources*, 407, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.071>
- [35] Tang, C., Zhou, D., Fang, S., & Yang, L. (2012). Effects of Ti4O7 on Secondary Alkaline Zinc Anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(11), A1796-A1800. <https://doi.org/10.1149/2.030211jes>
- [36] Payer, G., & Ebil, Z. (2016). Zinc Electrode Morphology Evolution in High Energy Density Nickel-Zinc Batteries. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2016/1280236>
- [37] Zhu, A. L., Wilkinson, D. P., Zhang, X., Xing, Y., Rozhin, A. G., & Kulinich, S. A. (2016). Zinc regeneration in rechargeable zinc-air fuel cells—A review. *Journal of Energy Storage*, 8, 35–50. <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.09.007>
- [38] D.M. See, R.E. White, Temperature and concentration dependence of the specific conductivity of concentrated solutions of potassium hydroxide, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 1266–1268, <https://doi.org/10.1021/jc970140x>.
- [39] R.J. Gilliam, J.W. Graydon, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 359–364, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.062>.
- [40] X.G. Zhang, Corrosion and electrochemistry of zinc, in: *Corros.*

- Electrochem. Zinc, Springer US, Boston, MA, 1996, pp. 1–17, https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9877-7_1.
- [41] S. Hosseini, S.J. Han, A. Arponwichanop, T. Yonezawa, S. Kheawhom, Ethanol as an electrolyte additive for alkaline zinc-air flow batteries, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–11, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29630-0>.
- [42] M. Xu, D.G. Ivey, Z. Xie, W. Qu, Rechargeable Zn-air batteries: progress in electrolyte development and cell configuration advancement, *J. Power Sources* 283 (2015) 358–371, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.114>
- [43] Kao-ian W, Nguyen M, Yonezawa T, Pornprasertsuk R, Qin J, Siwamogsatham S, Kheawhom S (2021) Highly stable rechargeable zinc-ion battery using dimethyl sulfoxide electrolyte. *Mater Today Energy* 21:100738
- [44] Kakeya T, Nakata A, Arai H, Ogumi Z (2018) Enhanced zinc electrode rechargeability in alkaline electrolytes containing hydrophilic organic materials with positive electrode compatibility. *J Power Sources* 407:180–184.
- [45] Rahman MA, Wang X, Wen C (2013) High energy density metalair batteries: a review. *J Electrochem Soc* 160(10):A1759
- [46] Hosseini S, Han SJ, Arponwichanop A, Yonezawa T, Kheawhom S (2018) Ethanol as an electrolyte additive for alkaline zinc-air flow batteries. *Sci Rep* 8(1):1–11
- [47] Mainar AR, Leonet O, Bengoechea M, Boyano I, de Meazza I, Kvasha A, Abdelbast Guerf J, Blázquez A (2016) Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview: challenges of aqueous alkaline electrolytes for zinc air batteries. *Int J Energy Res* 40(8):1032–1049. <https://doi.org/10.1002/er.3499>
- [48] Pan J, Xu YY, Yang H, Dong Z, Liu H, Xia BY (2018) Advanced architectures and relatives of air electrodes in Zn-air batteries. *Adv Sci* 5(4):1700691

- [49] Worku A, Ayele D, Habtu N (2021) Recent advances and future perspectives in engineering of bifunctional electrocatalysts for rechargeable zinc–air batteries. *Mater Today Adv* 9:100116
- [50] D.R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 158–169, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117>.
- [51] S. Maurya, S.H. Shin, Y. Kim, S.H. Moon, A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 37206–37230, <https://doi.org/10.1039/c5ra04741b>.
- [52] S. Gottesfeld, D.R. Dekel, M. Page, C. Bae, Y. Yan, P. Zelenay, Y.S. Kim, Anion exchange membrane fuel cells: current status and remaining challenges, *J. Power Sources* 375 (2018) 170–184, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.010>.
- [53] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review, *J. Membr. Sci.* 377 (2011) 1–35, <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2011.04.043>. M.T. Tsehaye et al. *Journal of Power Sources* 475 (2020) 228689–21
- [54] W. You, K.J.T. Noonan, G.W. Coates, Alkaline-stable anion exchange membranes: a review of synthetic approaches, *Prog, Polym. Sci.* 100 (2020) 101177, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101177>
- [55] Y.J. Wang, J. Qiao, R. Baker, J. Zhang, Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5768–5787, <https://doi.org/10.1039/c3cs60053j>.
- [56] P. Sapkota, H. Kim, An experimental study on the performance of a zinc air fuel cell with inexpensive metal oxide catalysts and porous organic polymer separators, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 39–44, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.024>
- [57] Cheng X, Pan J, Zhao Y, et al (2018) Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Adv Energy Mater* 8:1–16.

<https://doi.org/10.1002/aenm.201702184>

- [58] King RL, Botte GG (2011) Hydrogen production via urea electrolysis using a gel electrolyte. *J Power Sources* 196:2773–2778. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.006>
- [59] Zhu X, Yang H, Cao Y, Ai X (2004) Preparation and electrochemical characterization of the alkaline polymer gel electrolyte polymerized from acrylic acid and KOH solution. *Electrochim Acta* 49:2533–2539. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.008>
- [60] Li B, Lu X, Yuan J, et al (2014) Alkaline poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) polymer electrolyte membrane for Ni-MH battery application. *Ionics (Kiel)* 21:141–148. <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1145-9>
- [61] Santos F, Tafur JP, Abad J, Fernández Romero AJ (2019) Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries. *J Electroanal Chem* 850:113380. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113380>
- [62] Getie, F.A., Ayele, D.W., Habtu, N.G. et al. Development of electrolytes for rechargeable zinc-air batteries: current progress, challenges, and future outlooks. *SN Appl. Sci.* 4, 270 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05156-z>
- [63] Yi J, Liang P, Liu X, Wu K, Liu Y, Wang Y, Xia Y, Zhang J (2018) Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc–air batteries. *Energy Environ Sci* 11(11):3075–3095
- [64] Fu J, Cano ZP, Park MG, Yu A, Fowler M, Chen Z (2017) Electrically rechargeable zinc–air batteries: progress, challenges, and perspectives. *Adv Mater* 29(7):1604685
- [65] Wang R, Kirk D, Zhang G (2006) Effects of deposition conditions on the morphology of zinc deposits from alkaline zincate solutions. *J Electrochem Soc* 153(5):C357
- [66] An L, Zhang Z, Feng J, Lv F, Li Y, Wang R, Lu M, Gupta RB, Xi P, Zhang

- S (2018) Heterostructure-promoted oxygen electrocatalysis enables rechargeable zinc–air battery with neutral aqueous electrolyte. *J Am Chem Soc* 140(50):17624–17631
- [67] Mainar AR, Iruin E, Colmenares LC, Kvasha A, De Meatza I, Bengoechea M, Leonet O, Boyano I, Zhang Z, Blazquez JA (2018) An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc. *J Energy Storage* 15:304–328
- [68] Xu M, Ivey D, Xie Z, Qu W, Dy E (2013) The state of water in 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide and its effect on Zn/Zn (II) redox behavior. *Electrochim Acta* 97:289–295
- [69] Lee JS, Tai Kim S, Cao R, Choi NS, Liu M, Lee KT, Cho J (2011) Metal–air batteries with high energy density: Li–air versus Zn– air. *Adv Energy Mater* 1(1):34–50
- [70] Francisco M, van den Bruinhorst A, Kroon MC (2013) Lowtransition-temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents. *Angew Chem Int Ed* 52(11):3074–3085
- [71] Puapattanakul A, Therdthianwong S, Therdthianwong A, Wongyao N (2013) Improvement of zinc-air fuel cell performance by gelled KOH. *Energy Procedia* 34:173–180
- [72] Wang H-F, Xu Q (2019) Materials design for rechargeable metal-air batteries. *Matter* 1(3):565–595
- [73] Z.I. Ortiz, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo, Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings, *Corrosion Science*, Volume 51, Issue 11, 2009, Pages 2703-2715, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.002>.
- [74] Trejo, G., Ortega, R., Meas, Y. et al. Effect of benzylideneacetone on the electrodeposition mechanism of Zn–Co alloy. *Journal of Applied Electrochemistry* 33, 373–379 (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1024466604939>

- [75] Mouanga, M., Ricq, L., Douglade, J. et al. Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition. *J Appl Electrochem* 37, 283–289 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9255-3>
- [76] Trejo, G., Ruiz, H., Borges, R.O. et al. Influence of polyethoxylated additives on zinc electrodeposition from acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, 685–692 (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1017580025961>
- [77] Ravindran, Velmurugu & Muralidharan, prof V.S. (2007). Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition – Influence of Triethanolamine. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 25. 391-399. 10.4152/pea.200704391.
- [78] Mo, Y., Huang, Q., Li, W. et al. Effect of sodium benzoate on zinc electrodeposition in chloride solution. *J Appl Electrochem* 41, 859–865 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0306-z>
- [79] Z.I. Ortiz, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo, Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings, *Corrosion Science*, Volume 51, Issue 11, 2009, Pages 2703-2715, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.002>.
- [80] P. Díaz-Arista, Z.I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas, G. Trejo, Electrodeposition and characterization of Zn–Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive, *Surface and Coatings Technology*, Volume 203, Issue 9, 2009, Pages 1167-1175, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.015>.
- [81] Mouanga M, Ricq L, Douglade J, Berçot P (2007) Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition. *J Appl Electrochem* 37:283–289. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9255-3>
- [82] Z.I. Ortiz; P. Díaz-Arista; Y. Meas; R. Ortega-Borges; G. Trejo

(2009). Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings., 51(11), 0–2715. doi: 10.1016/j.corsci.2009.07.002

- [83] Ramanauskas R, Quintana P, Maldonado L, et al (1997) Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings. Surf Coatings Technol 92:16–21. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03125-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03125-8)
- [84] Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR (2012) Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. World J Nano Sci Eng 02:154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>