

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ESTUDIO DE ADITIVOS ANTICORROSIVOS PARA LAS
ALEACIONES COMERCIALES DE LA BATERÍA ALCALINA
ALUMINO-AIRE**

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del
Programa de Estudios de Posgrado en Química
para optar al grado y título de Maestría Académica en Química

ANYIE PRISCILLA ATENCIO ESTRADA

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2020

Dedicatoria

Al segundo de octubre, aquel roble sereno
En memoria de la profesora Priscila Estrada de Atencio, mi madre

Agradecimientos

Al culminar esta etapa de estudios deseo agradecer al Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) por el respaldo que me brindó de diversas maneras para llevar a cabo el trabajo de investigación. Sin las facilidades y gestiones que lleva a cabo el CELEQ no hubiese sido posible esta investigación.

También agradezco al Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA), en especial al Dr. Fabián Vásquez, por los recursos brindados y su pronta cooperación hacia los nuevos proyectos.

Estaré siempre en deuda con la Dra. Pilar Ocón y su grupo de investigación en Electroquímica dentro de la Universidad Autónoma de Madrid. Sus enseñanzas, asesoramiento y cuidado fueron más allá de lo podía imaginar. *Gracias, os llevo en el corazón.*

A mis amigos y compañeros de batalla que trabajan en las áreas de organometálica y baterías, quienes me ayudaron química y emocionalmente para volver a intentar, sonreír y compartir las muchas penas sin dejar de celebrar las pocas, pero inolvidables glorias. Por tratarme como una *tica* más, mil gracias.

Al Dr. Leslie Pina y la Mgtr. Andrea Soto muchas gracias por los *tiempos extras*, los consejos oportunos y el apoyo que constantemente ofrecen a estudiantes como mi persona.

Al Dr. Roberto Urcuyo, por su franqueza, destreza técnica y esa pasión por la ciencia con las que apporto eficazmente en esta investigación, le agradezco.

A mi asesor Dr. Diego González, por trabajar hombro a hombro conmigo y ayudarme incondicionalmente. Por no tener horario cuando se trata de Electroquímica y ser un gran profesional. Aunque es sabido, debo escribirlo: *no lo hubiera logrado sin usted.* Muchas gracias, es y será siempre ejemplo e inspiración para mí.

A mi tutora la Dra. Mavis Montero, por darme una formación rigurosa y afable, por su paciencia y múltiples correcciones. Por infinitos detalles, pero lo más importante por aceptarme y creer en mí, no tengo palabras...eternas gracias.

A mi padre, Adán y Eduardo gracias por prestarme oído y hombro. Por saber exactamente lo que necesitaba oír durante la labor.

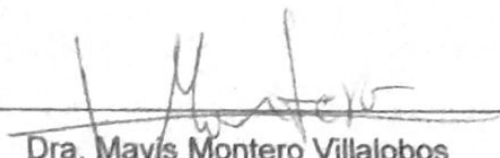
A mis hermanas, gracias por sostenerme más allá de los límites. Cada día, durante dos años y medio, fueron el pensamiento motor para seguir adelante.

A Dios, quien me trajo hasta aquí, toda mi gratitud.

Esta Tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Química



Dr. Roberto Urcuyo Solórzano
Representante del Decano
Sistema de Estudios de Posgrado



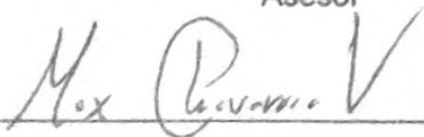
Dra. Mavis Montero Villalobos
Directora de tesis



Dr. Diego González Flores
Asesor



Dr. Fabián Vásquez Sancho
Asesor



Dr. Max Chavarría Vargas
Programa de Posgrado en Química



Anyie Priscilla Atencio Estrada
Candidata



Autorización para digitalización y comunicación pública de Trabajos Finales de Graduación del Sistema de Estudios de Posgrado en el Repositorio Institucional de la Universidad de Costa Rica.

Yo, Anyie Priscilla Atencio Estrada, con cédula de identidad 159100697217 / PA0430861, en mi condición de autor del TFG titulado Estudio de aditivos anticorrosivos para las aleaciones comerciales de la batería alcalina aluminio-aire

Autorizo a la Universidad de Costa Rica para digitalizar y hacer divulgación pública de forma gratuita de dicho TFG a través del Repositorio Institucional u otro medio electrónico, para ser puesto a disposición del público según lo que establezca el Sistema de Estudios de Posgrado. SI NO *

*En caso de la negativa favor indicar el tiempo de restricción: _____ año (s).

Este Trabajo Final de Graduación será publicado en formato PDF, o en el formato que en el momento se establezca, de tal forma que el acceso al mismo sea libre, con el fin de permitir la consulta e impresión, pero no su modificación.

Manifiesto que mi Trabajo Final de Graduación fue debidamente subido al sistema digital Kerwá y su contenido corresponde al documento original que sirvió para la obtención de mi título, y que su información no infringe ni violenta ningún derecho a terceros. El TFG además cuenta con el visto bueno de mi Director (a) de Tesis o Tutor (a) y cumplió con lo establecido en la revisión del Formato por parte del Sistema de Estudios de Posgrado.

INFORMACIÓN DEL ESTUDIANTE:

Nombre Completo: Anyie Priscilla Atencio Estrada

Número de Carné: B89519 Número de cédula: 159100697217 / PA0430861

Correo Electrónico: angiea31@hotmail.com

Fecha: 26 de agosto de 2020 Número de teléfono: +507 61404492

Nombre del Director (a) de Tesis o Tutor (a): Dra. Mavis Montero

FIRMA ESTUDIANTE

Nota: El presente documento constituye una declaración jurada, cuyos alcances aseguran a la Universidad, que su contenido sea tomado como cierto. Su importancia radica en que permite abreviar procedimientos administrativos, y al mismo tiempo genera una responsabilidad legal para que quien declare contrario a la verdad de lo que manifiesta, puede como consecuencia, enfrentar un proceso penal por delito de perjurio, tipificado en el artículo 318 de nuestro Código Penal. Lo anterior implica que el estudiante se vea forzado a realizar su mayor esfuerzo para que no sólo incluya información veraz en la Licencia de Publicación, sino que también realice diligentemente la gestión de subir el documento correcto en la plataforma digital Kerwá.

Tabla de contenidos

Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos	iii
Tabla de contenidos	vi
Resumen.....	viii
Abstract.....	x
Lista de tablas.....	xi
Lista de figuras.....	xii
Lista de abreviaturas	xiv
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Baterías	1
1.1.1 Antecedentes	1
1.1.2 Concepto y terminología.....	2
1.1.3 Principio de funcionamiento.....	3
1.1.4 Parámetros electroquímicos de las baterías	5
1.1.4 Clasificación	8
1.2 Baterías metal-aire.....	10
1.2.1 Componente de las baterías metal-aire	10
1.2.2 Tipos de baterías metal-aire	17
1.3 Baterías aluminio-aire	20
1.3.1 Desafíos de la batería Al-aire	21
1.3.2 Estrategias para la mejora de la batería Al-aire	23
1.4 Justificación	32
1.4.1 Baterías en el mercado energético	32
1.4.2 Baterías Al-aire: una propuesta verde	38
Capítulo 2 Materiales y Métodos	42
2.1 Prueba de Evolución de hidrogeno	42
2.2 Pruebas electroquímicas de actividad anticorrosiva.....	43
2.2.1 Polarización lineal	44
2.2.2 Espectroscopia de Impedancia (EIS).....	48
2.3 Pruebas electroquímicas para las baterías	51
2.3.1 Tecnicas de descarga galvanostaticas	51
2.4 Análisis de superficie de electrodo.....	56

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	56
2.4.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	58
2.5 Espectroscopía infrarroja	59
2.6 Espectroscopia Raman	61
Capítulo 3 Resultados y Discusión	65
Aditivos Anticorrosivos para el Electrolito Alcalino de las Baterías Al-aire: NH_4VO_3 y Polioxometalatos	66
Mejora del Rendimiento de las Baterías Al-aire por medio de Aditivos de Vanadato en el Electrolito Alcalino	120
Capítulo 4 Conclusiones y Recomendaciones.....	161
Bibliografía	165

Resumen

La sociedad actual está avanzando hacia un modelo energético más responsable y sostenible. La punta de lanza de esta necesaria tendencia es el uso de fuentes de energía renovables y la reducción de las emisiones de CO₂ en todos los países incluyendo Costa Rica. Aunado a este núcleo emprendedor se encuentra todo un sistema de almacenamiento y distribución que urge de renovación e innovación para cumplir con los nuevos estándares de calidad ambiental. En este sentido la investigación sobre nuevos acumuladores energéticos amigables y económicos se ha posicionado con fuerza entre las líneas de investigación más asediadas. Por tanto, se llevó a cabo una investigación con miras a contribuir en el desarrollo de la batería Aluminio-aire, una batería de la clase metal-aire que se proyecta como una candidata rentable a implementar en vehículos eléctricos (VEs), los cuales son parte del engranaje social *verde*.

El trabajo realizado se dividió en dos partes. Primero, se exploró el comportamiento anticorrosivo de una serie de aditivos: PMo₁₁Al, PMo₁₁AlV_{0.5}, NH₄VO₃, NH₄VO₃ + CMC y ZnO, incorporados en el electrolito a utilizar, sobre las aleaciones comerciales de aluminio: Al7475, Al6062 y Al5052. Segundo, se evaluaron las características de rendimiento de las baterías Al-aire que utilizaban los mejores aditivos seleccionados en la etapa anterior. Por consiguiente, se emplearon una serie de técnicas electroquímicas y espectroscópicas que posibilitaron observar los efectos de inhibición de la corrosión y su impacto en el trabajo de las baterías.

Los resultados obtenidos aportan, entre otras cosas, información novedosa sobre la aplicación de NH₄VO₃ en superficies de aluminio, su desempeño en conjugación con otros compuestos y su capacidad de acción en diferentes tipos de electrolito.

Además, este primer examen de las baterías Al-aire dio respuesta a varias interrogantes técnicas que se discutían dentro del macro proyecto que contenía esta investigación denominado: "*Diseño de una batería aluminio-aire para uso en bicicletas eléctricas*".

Para la ejecución de este estudio se contó con el apoyo del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), el Centro de Investigación en Ciencias e Ingeniería de Materiales (CICIMA) y el grupo de Electroquímica de la Universidad Autónoma de Madrid.

Abstract

Today's society is moving towards a more responsible and sustainable energy model. The worldwide use of renewable energy sources and the reduction of CO₂ emissions are the basis of a new paradigm. For this reason, various changes are made in the storage and distribution system so that satisfy the new environmental quality standards.

In this sense, research on new friendly and economic energy accumulators has been included among the most funded lines of study. Therefore, this work intends to contribute with the development of the Aluminum-air battery which is a metal-air battery and it has been projected as cost-effective candidate to be employ in a recent green alternative: electric vehicles (EVs).

The approach carried out was divided into two section. First, the following additives: PMo₁₁Al, PMo₁₁AlV_{0.5}, NH₄VO₃, NH₄VO₃ + CMC and ZnO were selected to test their anticorrosive behavior on commercial aluminum alloys: Al7475, Al6062 and Al5052 in alkaline electrolyte.

Second, the performance characteristics of the Al-air batteries containing the best additives were evaluated. Consequently, to observe the effects of corrosion inhibition and its impact on the performance of the batteries, a series of electrochemical and spectroscopic techniques were used. The results obtained provide, among other things, novel information on the application of NH₄VO₃ on aluminum surfaces, its performance in relation with other compounds and its inhibition ability on different types of electrolyte.

Besides, this first examination of Al-air batteries in Costa Rica answered several technical questions that contributed to CELEQ's research project titled: *"Design of an aluminum-air battery for use on electric bicycles"*.

This study was supported by the Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), Centro de Investigación en Ciencias e Ingeniería de Materiales (CICIMA) and the Electrochemistry group of the Universidad Autónoma de Madrid.

Lista de tablas

Tabla 1. Rutas de reacción para la ORR en diferentes electrolitos (Wen, Zhang, & Guan, 2020).....	13
Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los diferentes tipos de baterías metal-aire (Linden & Reddy, 1995)	18
Tabla 3. Ventajas y desventajas de las diferentes clases de baterías metal-aire (Goel et al., 2020)	19
Tabla 4. Descripción de las aleaciones utilizadas en el trabajo investigativo (Martinez et al., 2015)	28
Tabla 5. Aditivos seleccionados como inhibidores de corrosión para la celda Al-aire (Jameel, Zhu, Chen, & Tong, 2016; Kharitonov et al., 2019; J. Liu, Wang, Zhang, Gao, & Lin, 2016; LOMAKINA, SHATOVA, & KAZANSKY, 2010; LOMAKINA et al., 2010; Martinez, Pilar, Esteban, Enrique, & Lahoz, 2017)	30
Tabla 6. Comparación entre el costo de la batería Al-aire y los motores de combustión interna (ICEs) (Goel et al., 2020).....	41

Lista de figuras

Figura 1. a) batería de Bagdad b) batería de Volta c) batería de Edison	2
Figura 2. Esquema de la configuración de una celda tradicional de plata-zinc	5
Figura 3. Esquema de la estructura una celda metal-aire acuosa.....	10
Figure 4. Esquema de las capas porosas que componen un cátodo de aire tradicional ..	14
Figura 5. Comparación entre capacidades gravimétricas y volumétricas, potencial de reducción estándar y abundancia de los metales en la corteza terrestre usados o propuestos como electrodos para aplicación en sistemas de almacenamiento	21
Figura 6. Esquema de la celda Aluminio-aire en funcionamiento.....	22
Figura 7. Esquema del entrecruzamiento de las cadenas de poliacrilato y aspecto final del hidrogel de ácido acrílico.....	31
Figura 8. Mecanismo de polimerización de poliacrilato.....	32
Figura 9. Tendencias en las ventas de vehículos eléctricos para el periodo 2010-2018 ..	34
Figura 10. Sistema para la medición de evolución de H ₂	43
Figura 11. Montaje convencional para celda electroquímica usada en técnicas de corrosión	44
Figura 12. Curva de polarización E vs i	47
Figura 13. Representación de la aproximación de Tafel	48
Figura 14. Esquema de la excitación de potencial sinusoidal	49
Figura 15. Gráfico de Nyquist ideal.....	51

Figura 16. Proceso de trabajo para el ensamble de las monoceldas	53
Figura 17. Ensamble de la monocelda para electrolito tipo gel	53
Figura 18. Ensamble de la monocelda para electrolito tipo líquido	54
Figura 19. Curva de descarga esperada para el sistema Al-aire.....	55
Figura 20. Fotografía del potencióstato durante la medición de descarga de monoceldas y batería.....	56
Figura 21. Componentes ópticos y generación de imagen por SEM.....	58
Figura 22. Interacción de los electrones con la materia	58
Figura 23. Partes principales del espectrómetro de EDX.....	59
Figura 24. Principio de funcionamiento de la espectroscopía infrarroja	60
Figura 25. a) Esquema de las diferentes dispersiones del efecto Raman b) espectro de desplazamiento Raman típico	63
Figura 26. Esquema básico del funcionamiento de la espectroscopía Raman.....	64

Lista de abreviaturas

OCP potencial de circuito abierto

CC corriente continua

SOC estado especificado de carga

GPEs electrolitos poliméricos en gel

AGE hidrogeles electrolíticos poliméricos

ORR reacción de reducción de oxígeno

OER reacción de evolución de oxígeno

PTFE politetrafluoroetileno

GDE Electrodo de difusión de gas

PVDF fluoruro de polivinilideno

FEP etileno propileno fluorado

VE vehículo eléctrico

PVA polivinil alcohol

PEO óxido de polietileno

PAA poliacrilato

UE unión europea

USD dólar estadounidense

ICE motor de combustión interna

SCE electrodo de calomelanos caturado

CA corriente alterna

FET transistor de efecto de campo

ORC osciloscopio de rayos catódicos

ATR reflectancia total atenuada

3D tridimensional

EDX espectrometría de dispersión de energía de rayos X

SEM microscopía electrónica de barrido

IR espectroscopía infrarroja

Capítulo 1: Introducción

1.1 Baterías

1.1.1 Antecedentes

Un poco de historia

El dato más primitivo respecto de una batería se remonta a la "*batería de Bagdad*" que es una batería de cerámica y es la más antigua del mundo. Fue descubierta en las afueras de la capital iraquí de Bagdad y tiene más de 2,000 años.

En 1780, el biólogo italiano Luigi Galvani descubrió que cuando dos tipos diferentes de metal entraban en contacto con la pata de una rana muerta, una corriente eléctrica corría entre ellos y hacía que la pata se contrajera. Se afirma que este hallazgo es el primer descubrimiento del principio detrás de las baterías (Neophytou et al., 2019).

Otro italiano llamado Alessandro Volta en 1800, se percató que cuando el cobre y el zinc se colocan en una solución electrolítica como ácido sulfúrico diluido o solución salina, el cobre se convierte en un polo positivo (+) y el zinc en un polo negativo (-), y cuando los dos metales están unidos por un conductor, la electricidad fluye del cobre al zinc. Esta es la batería de Volta, que constituye la base química de las baterías modernas.

Luego, en 1868, un francés llamado Georges Leclanché inventó la "*celda de Leclanché*" (Scrosati, 2011). Sin embargo, este dispositivo presentaba como inconveniente la fuga de la solución de cloruro de amonio. No obstante, en 1888, un alemán llamado Carl Gassner inventó una batería que no tenía riesgo de derrames. El invento de Gassner se conoció como la "*pila seca*" o "*batería seca*". Esta celda dio origen a las baterías secas de la actualidad.

Para 1899, el ingeniero sueco Waldmar Jungner inventó la batería de níquel-cadmio (Buchmann, 2011). Esta fue una batería que marcó un hito y permitió el diseño de las baterías de almacenamiento de hoy en día. En 1900, el inventor Thomas Edison, que también era conocido por comercializar lámparas de filamento, inventó una batería de almacenamiento de níquel-hierro. Se llamó la batería *Edison* y desde ese prototipo el crecimiento de la industria de las baterías ha sido exponencial (Panasonic Corporation, 2017).

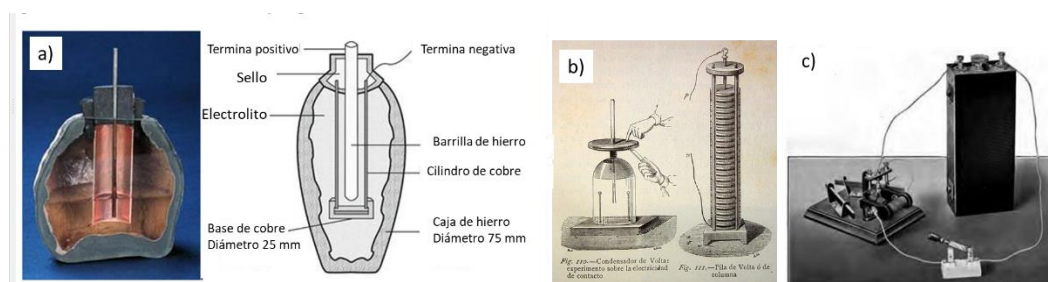


Figura 1. a) batería de Bagdad b) batería de Volta c) batería de Edison

1.1.2 Concepto y terminología

Las baterías son un conjunto de *celdas electroquímicas*, es decir, dispositivos que contienen dos *electrodos*, conductores de electrones, que contactan con un *electrolito* el cual se encarga de conducir iones. Las celdas están destinadas a convertir la energía de la reacción electroquímica entre sus componentes sólidos o electrodos en energía eléctrica que proporciona corriente eléctrica. Los electrodos no son idénticos y tienen diferentes valores de *potencial de electrodo* (terminales positiva y negativa).

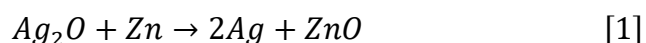
De este modo, una batería puede comprender una o varias celdas electroquímicas individuales. En cada una de estas celdas se genera un potencial comparativamente bajo, típicamente de 0.5-4 V que depende de la clase de celda. Cuando se requieren potenciales más altos la cantidad necesaria de celdas se conecta en serie para formar una batería.

En cuanto al término "*batería*", este se usa a menudo para denotar celdas individuales actuando como fuentes de energía, así como para grupos de celdas. Algunos tipos de baterías retienen el término "*celda*" incluso para los grupos de celdas individuales (por ejemplo, celda de combustible, no batería de combustible). El término "*celda*" también se usa cuando es necesario comparar diferentes aspectos entre las monoceldas y las multiceldas o baterías.

Además, el término "*batería*" se usa como un nombre genérico para todos los dispositivos que almacenan energía eléctrica (Bagotsky, Vladimir; Skundin Alexander; Volkovich, 2015).

1.1.3 Principio de funcionamiento

Las reacciones en las celdas electroquímicas son reacciones entre un oxidante y un reductor. En reacciones de este tipo, el reductor se oxida, es decir, libera electrones mientras que el oxidante se reduce, acepta electrones. Un ejemplo de tal reacción redox es la reacción entre el óxido de plata (el oxidante) y el zinc metálico (el reductor):



En esta reacción los electrones se transfieren de los átomos de zinc metálico a los iones de plata en la red cristalina de óxido de plata. Cuando se permite que la reacción proceda en un recipiente en el cual el óxido de plata se mezcla completamente con polvo fino de zinc, *no se produce energía eléctrica* a pesar de todas las transferencias de electrones en los límites de grano. Esto se debe a que las transferencias ocurren al azar en el espacio y la energía de reacción se libera en forma de calor lo que puede elevar la temperatura de la mezcla de reacción. La misma reacción ocurre en baterías, pero de manera ordenada en dos reacciones parciales separadas en el espacio y acompañadas por un flujo de corriente eléctrica (Figura 1).

Es decir, en el caso de una batería que utiliza la pareja plata-zinc cada una de sus celdas individuales consta de dos electrodos que serán placas metálicas

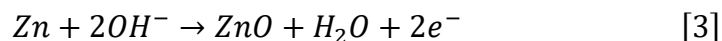
conductoras o rejillas cubiertas por reactivos (masa activa); el oxidante estará presente en un electrodo, el reductor en el otro. Una solución acuosa de KOH servirá como electrólito.

Esquemáticamente, este sistema se puede escribir como sigue:

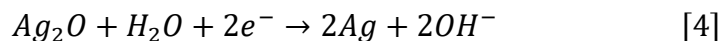


Cada celda produce un *potencial de circuito abierto* (OCP = 1.6 V), siendo el zinc el electrodo negativo. Si la batería se conecta a un circuito eléctrico externo, el OCP causará que los electrones fluyan a través del circuito desde el electrodo negativo al positivo.

Esto es equivalente a una corriente eléctrica (I) en la dirección opuesta. Esta corriente es el resultado de las reacciones que ocurren en las superficies de los electrodos sumergidos en el electrolito: el zinc es oxidado en el electrodo negativo (ánodo)



y el óxido de plata se reduce en el electrodo positivo (cátodo)



Estas reacciones de electrodos mantienen un flujo continuo de electrones en el circuito externo. Los iones OH^- producidos por la reacción (4) en la vecindad del electrodo positivo son transportados a través del electrolito hacia el electrodo negativo para reemplazar los iones OH^- consumidos en la reacción (3). Por lo tanto, el circuito eléctrico en su conjunto está cerrado.

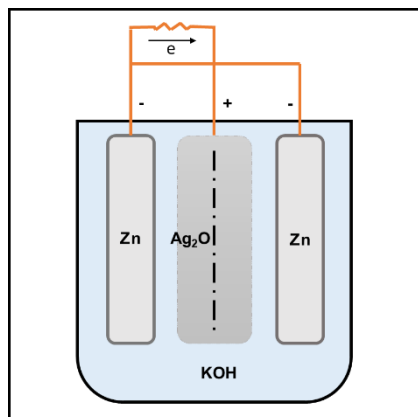


Figura 2. Esquema de la configuración de una celda tradicional de plata-zinc

Aparte del OCP, la corriente depende de la resistencia interna de la celda y la resistencia óhmica presente en el circuito externo. El flujo de corriente se detendrá tan pronto como al menos uno de los reactivos se consuma.

En contraste con lo que ocurrió en el recipiente descrito inicialmente, en las baterías, la reacción química general ocurre en forma de dos reacciones electroquímicas parciales separadas espacialmente. La corriente eléctrica se genera porque la transferencia aleatoria de electrones se reemplaza por un proceso global ordenado (reacción que produce la corriente) (Bagotsky, Vladimir; Skundin Alexander; Volkovich, 2015).

1.1.4 Parámetros electroquímicos de las baterías

Como se mencionó anteriormente en términos prácticos una única celda es una fuente de energía que solo puede suministrar potencial y corriente (CC) en cantidades muy pequeñas.

Por ejemplo, si se toman las celdas usadas en relojes o controles remotos se tendrá un máximo de 1.5 - 3V. Mientras que un paquete de celdas o batería están dispuestas de forma tal para que el potencial pueda elevarse a los niveles deseados. Las baterías se disponen en serie para aumentar el potencial y en paralelo para aumentar la corriente (Components101, 2019).

Cabe señalar que las baterías poseen un circuito electrónico que permite un funcionamiento correcto y controla sus características, como los potenciales de las celdas individuales de la batería, el potencial de las celdas bajo carga y la resistencia interna. Durante la operación también se detectan y evitan eventos relevantes para la seguridad, como sobrecarga, descarga profunda, altas temperaturas, cortocircuitos, entre otros.

Dependiendo del sistema químico utilizado, los sistemas de las baterías tienen diferentes niveles de potencial y corrientes de descarga. El material utilizado para los electrodos determina qué tan alto es el potencial nominal. La energía que se puede almacenar depende de la naturaleza y la cantidad de material utilizado en la batería.

La capacidad de una celda resulta del tamaño o peso, la estructura interna y la combinación de materiales en los electrodos (Zentralverband Elektrotechnik, 2020).

Con la descripción anterior se observa que para estudiar el funcionamiento de las baterías antes, durante y después de su uso es necesario familiarizarse con una serie de conceptos que permiten de forma sucinta pero consistente entender su proceso de evolución y desempeño. A continuación, se enlistan algunos de estos parámetros:

- ⇒ **Potencial de circuito abierto (OCP):** es el potencial entre las terminales de la batería cuando no fluye ninguna corriente eléctrica entre las mismas. El potencial de circuito abierto depende y aumenta con el estado de carga de la batería.
- ⇒ **Potencial nominal (E):** es el potencial informado o de referencia de la batería, también a veces considerado como el potencial "*normal*" de la batería.
- ⇒ **Resistencia interna (R_{int}):** es la resistencia dentro de la batería, generalmente es diferente para carga y descarga, también depende del estado de carga de la batería. Cuando resistencia interna aumenta, la eficiencia de la batería disminuye.

- ⇒ **Potencial de corte:** es el potencial mínimo permitido. Este potencial es el que generalmente define el estado "vacío" de la batería.
- ⇒ **Potencial de descarga (E_d):** es el potencial que se tiene la batería durante el proceso de descarga, es decir, cuando pasa corriente a un circuito eléctrico. Debido a la polarización del electrodo y las caídas óhmicas de potencial, el potencial de descarga de una batería, E_d , es inferior al OCP y depende del valor de la corriente de descarga, I_d . El potencial de la batería disminuye al aumentar la corriente de descarga. El potencial de descarga depende en gran medida de las características estructurales y tecnológicas de la batería, de la temperatura y de muchos otros factores.
- ⇒ **Corriente de descarga (I_d) :** la corriente de descarga de una batería depende de la resistencia del circuito externo, R_{ext} y está dada por la ley de Ohm como $I_d = E_d/R_{ext}$. La corriente de descarga no es una característica única de la batería, sino que está determinada por la resistencia externa, R_{ext} elegida por el usuario. Sin embargo, la corriente de descarga máxima admisible, I_{ad} , constituye una característica importante de todos los tipos de baterías. Esta característica de rendimiento coloca un valor límite inferior crítico, E_{crit} , de potencial para la batería; ciertas consideraciones (como el sobrecalentamiento) hacen que sea indeseable operar a corrientes de descarga superiores a I_{ad} o potenciales de batería por debajo de E_{crit} . Hasta cierto punto, la elección de valores para I_{ad} y E_{crit} es arbitraria. Por lo tanto, en corta duración (pulso) de descarga, pueden mantenerse corrientes significativamente más altas que a descargas a largo plazo.
- ⇒ **Capacidad C (Ah):** la carga eléctrica, Q_d que ha pasado a través del circuito externo durante un periodo de descarga, τ , está dada por $Q_d = \int I_d dt$. En la literatura sobre baterías, esta carga se expresa en amperios por hora (Ah). Entonces la carga total que puede ser entregada por la batería durante una descarga completa se llama capacidad, C (Ah). Como regla general, este parámetro se establece en las especificaciones de la batería para modos de descarga (en términos de corrientes de descarga y temperaturas).

- ⇒ **Energía nominal (Wh):** es la "*capacidad energética*" de la batería, el total de vatios por hora disponibles cuando la batería se descarga a una determinada corriente de descarga (especificada como una tasa C) desde el estado de carga del 100 por ciento hasta el potencial corte. La energía se calcula multiplicando la potencia de descarga en vatios por tiempo de descarga en horas (Wh). Al igual que la capacidad, la energía disminuye al aumentar la tasa de C.
- ⇒ **Densidad de energía (Wh/kg):** es la energía de la celda dividida por su peso o volumen. Cuando el peso es utilizado se llama densidad de energía gravimétrica y densidad de energía volumétrica cuando se utiliza el volumen.
- ⇒ **Densidad de potencia (W/L):** es la cantidad de energía que una batería puede entregar por unidad de volumen en el estado especificado de carga (SOC), generalmente 20%. También se llama densidad de potencia volumétrica y generalmente medido en vatios por litro, aunque también se puede expresar por unidad de masa como "*potencia específica*" (W/kg) (Bagotsky, Vladimir; Skundin Alexander; Volkovich, 2015).

1.1.4 Clasificación

De acuerdo a sus principios de funcionamiento, las baterías se pueden clasificar de la siguiente manera:

- ⇒ **Baterías primarias (de descarga única)**

Una batería primaria contiene una cantidad finita de los reactivos que participan en la reacción; una vez que esta cantidad es consumida (al finalizar la descarga), no se puede utilizar una de nuevo ("*baterías desechables*").

- ⇒ **Baterías de almacenamiento (ciclos múltiples)**

También llamadas baterías secundarias o recargables. Al finalizar la descarga, se pueden recargar forzando una corriente eléctrica a través de ellas en la dirección opuesta; esto regenerará los reactivos originales de los productos de reacción (o descarga). Por lo tanto, la energía eléctrica suministrada por una fuente de energía externa (como la red) se almacena en la batería en forma de energía química.

Durante la fase de descarga esta energía se entrega a un consumidor independiente de la red. En la fase de carga las reacciones del electrodo y la reacción global que produce corriente se llevan a cabo en la dirección opuesta a la dada durante la descarga, por lo tanto, estas reacciones deben ser químicamente reversibles (la noción de reversibilidad química no debe confundirse con la de reversibilidad termodinámica). Las buenas baterías recargables sostienen una gran cantidad de tales ciclos de carga-descarga (cientos o incluso miles)

La clasificación en baterías primarias y de almacenamiento no es rigurosa porque bajo ciertas condiciones algunas baterías primarias pueden recargarse y las baterías de almacenamiento después de un solo uso a veces se descartan. La batería de plata y zinc es una batería de almacenamiento después de la descarga, como se ha descrito, puede ser recargada forzando una corriente eléctrica a través de ella en la dirección inversa. En este proceso las dos reacciones de electrodos (3) y (4), así como la reacción total (2) van de derecha a izquierda.

⇒ **Celdas de combustible**

En el modo de operación de celda de combustible, los reactivos se alimentan continuamente a la celda mientras los productos de reacción se eliminan continuamente.

Por lo tanto, la celda de combustible puede entregar corriente continuamente durante un período de tiempo considerable, que en gran medida depende del almacenamiento externo de reactivos.

Las baterías también se clasifican según la naturaleza química de los reactivos. A veces también se utilizan otros métodos de clasificación, por ejemplo, en base a su forma (cilíndrica, prismática, baterías en forma de disco), tamaño (miniatura, pequeño, mediano o baterías de gran tamaño), tipo de electrolito (electrolito alcalino, ácido o neutro, con electrolito líquido, sólido o sal fundida), potencial (baterías de potencial alto o bajo), generación de energía eléctrica (baterías de alta o baja potencia), y así sucesivamente (Bagotsky, Vladimir; Skundin Alexander; Volfkovich, 2015).

1.2 Baterías metal-aire

Dentro del universo de baterías mencionado existen las baterías metal-aire que son un tipo especial de baterías que pueden ser primarias o secundarias además son compactas, potencialmente menos caras y ambientalmente más benignas que otras series de baterías.

1.2.1 Componente de las baterías metal-aire

Las celdas dentro de las baterías metal-aire están constituidas por tres elementos: un metal que actúa como ánodo, un cátodo que toma O₂ del ambiente, y un electrolito acuoso o aprótico (Figura 3).

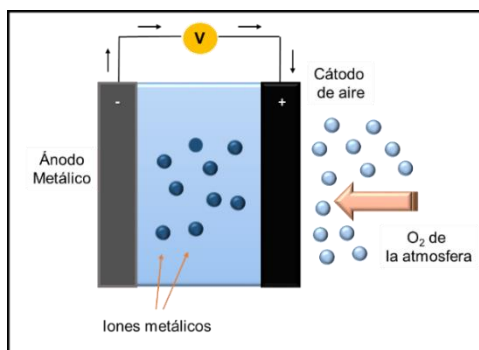
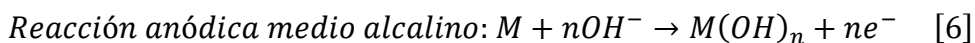
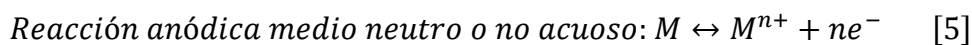


Figura 3. Esquema de la estructura una celda metal-aire acuosa

1.2.1.1 Ánodo

En las celdas metal-aire el ánodo metálico se oxida durante la descarga. En medio neutro o no acuoso se generan los iones metálicos que posteriormente reaccionan con el O₂ para formar el óxido del correspondiente metal. Por su parte, en medio básico los iones metálicos se combinan con iones hidróxido del electrolito para formar el hidróxido del metal (Wei, Xu, Huang, & Zhu, 2019).



1.2.1.2 Electrolito

El electrolito juega un papel importante en las celdas metal-aire porque es el medio conductor a través del que se da la transferencia de carga bidireccional entre los electrodos.

Además, el electrolito separa el ánodo y el cátodo para evitar un cortocircuito y simultáneamente proporciona iones para mantener la reacción electroquímica.

Los electrolitos para las baterías metal-aire pueden clasificarse de forma general en acuosos y no acuosos. Los acuosos se catalogan según el pH del medio como básicos, neutros o ácidos. Mientras que los no acuosos se dividen en los que contienen líquidos iónicos y los que se basan en matrices poliméricas (Y. Liu et al., 2017). El electrolito no acuoso plantea cuatro limitaciones que obstaculizan sus amplias aplicaciones: el problema de seguridad inherente atribuido a los electrolitos orgánicos inflamables; la baja conductividad iónica alrededor de $1\text{--}10\text{ mS cm}^{-1}$; el alto costo debido a los rigurosos requisitos de fabricación; y la posible contaminación ambiental. Como contraste, los electrolitos acuosos son de atracción particular en términos de alta seguridad de operación, gran conductividad iónica de aproximadamente 1 S cm^{-1} , bajo costo y benignidad ambiental (Qianfeng Liu, Pan, Wang, An, & Sun, 2020).

Estudios recientes destacan el funcionamiento de electrolitos poliméricos en gel (GPEs) (Cheng, Pan, Zhao, Liao, & Peng, 2018). Dentro de esta familia se encuentran los hidrogeles electrolíticos poliméricos (AGE) que representan una clase de polímeros de alto contenido de agua con una gran variedad de agentes entrecruzantes (Dubal, Chodankar, Kim, & Gomez-Romero, 2018; Migliardini, Di Palma, Gaele, & Corbo, 2018) . Los mismos combinan las ventajas de los polímeros con las fortalezas del medio acuoso.

Cada sistema metal-aire tiene sus propias exigencias en cuanto a las características necesarias para sus electrolitos respectivos, pero en general, encontrar un electrolito estable, de baja volatilidad, no tóxico, de alta solubilidad de oxígeno y con

una amplia ventana electroquímica es un objetivo común para todos sistemas metal-aire (X. Zhang, Wang, Xie, & Zhou, 2016).

1.2.1.3 Cátodo

La principal diferencia entre las celdas metal-aire y otras tecnologías es el hecho de que el cátodo es un electrodo de aire que está expuesto al ambiente para recoger oxígeno y reducirlo como reactivo de la celda.

Los electrones liberados en el ánodo se transportan a través del circuito externo y llegan al cátodo para participar en la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

En general, hay dos vías típicas para la reducción de oxígeno molecular en medio acuoso: la vía directa de cuatro electrones y la vía sucesiva de dos electrones. Una ruta directa de cuatro electrones es la ruta preferida. Alternativamente la ruta sucesiva de dos electrones implica primero la producción de peróxido HO_2^- el cual experimenta una reducción de dos electrones a OH^- o desproporción. Si las reacciones son extremadamente rápidas, se produce la ORR directamente a través de la vía de transferencia de cuatro electrones.

En la solución no acuosa, además de la transferencia $4e^-$ y $2e^-$, el O_2 también se puede reducirse a superóxido (O_2^-) que involucra la transferencia de un electrón.

Sin embargo, la cinética de reacción de la ORR a menudo es lenta y se produce con un gran sobrepotencial. A raíz de esta limitante se han utilizado una diversa selección de materiales electrocatalíticos como catalizadores de la ORR en el cátodo, incluyendo metales preciosos, aleaciones, óxidos de metales de transición/calcogenuros y compuestos macrocíclicos metálicos (Y. Liu et al., 2017). Cabe resaltar que para los electrocatalizadores de oxígeno aplicados en las celdas de metal-aire debe tomarse en consideración la actividad, estabilidad, conductividad, transfusión masiva y costo general.

Las vías de reacción de ORR en diferentes electrolitos se muestran en la Tabla 1. Dado que ORR tiene una cinética más fácil en electrolitos alcalinos que en ácidos, la primera transferencia de electrones a O_2 quimisorbido ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$) tiene un

sobrepotencial más bajo (0.7 V a pH = 14 frente a 1.53 V a pH = 0), la ORR en electrolitos alcalinos ha atraído mucha atención.

En muchos aspectos, las celdas acuosas de metal-aire se consideran un tipo especial de celda de combustible que funciona con combustibles metálicos. La reacción de reducción de oxígeno que tiene lugar en el cátodo de aire es similar a la ORR en celdas de combustible de hidrógeno. Como resultado, estos dos sistemas electroquímicos comparten varios diseños, principios y criterios comunes.

Tabla 1. Rutas de reacción para la ORR en diferentes electrolitos (Wen, Zhang, & Guan, 2020)

Rutas	Básico	Acido	No acuoso
4e-	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $E = 401 \text{ mV}$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E = 1229 \text{ mV}$	$O_2 + 4M^+ + 4e^- \rightarrow 2Li_2O$
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $E = -65 \text{ mV}$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $E = 670 \text{ mV}$	
2e-	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ $E = 867 \text{ mV o}$	$H_2O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $E = 1770 \text{ mV o}$	$O_2 + 2M^+ + 2e^- \rightarrow M_2O_2$
	$2HO_2^- \rightarrow 2OH^- + O_2$	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	
1e-			$O_2 + M^+ + e^- \rightarrow MO_2$

Para una celda secundaria metal-aire, es necesario un cátodo de aire bifuncional. Este electrodo bivalente tiene componentes activos tanto para ORR como para la reacción de evolución de oxígeno (OER), y resulta extremadamente deseable ya que elimina la sustitución del electrolito y el ánodo metálico. En este caso, durante el paso de carga, la reacción contraria tiene lugar en el cátodo de aire. Por ejemplo, en la OER en medio básico se restaura el O_2 a partir del OH^- generado en el proceso de descarga. Las baterías recargables de metal-aire también son llamadas baterías "de respiración", debido a la entrada y salida de oxígeno durante la descarga-carga (Martinez, Pilar, Esteban, Enrique, & Lahoz, 2015).

⇒ Estructura del cátodo de aire

Leclanche en 1868 desarrolló un electrodo de aire de MnO_2 /carbono. Él observó que el cátodo de carbono funcionaba mejor cuando el soporte de carbono estaba

saturado de oxígeno, por lo que concluyó que el MnO_2 estaba catalizando la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

En la década de 1930, Heise y Schudmacher profundizaron en el hallazgo de Leclanche y desarrollaron el primer electrodo de aire comercial. Este nuevo electrodo se llamaba GDE (Electrodo de difusión de gas) y permitió el desarrollo de las primeras celdas de metal-aire "*modernas*" algunos años después.

La constitución de electrodos de aire comerciales no ha cambiado demasiado desde su primera invención en 1970. Hoy en día varias compañías producen estos electrodos para su uso en baterías comerciales de Zn-aire y para fines de I + D.

Electric Fuel Ltd., Gaskatel GmbH., Rayovac Corp., Gillette Corp., etc. tienen su propia composición para sus cátodos de aire, variando desde la composición o forma de la malla metálica del colector de corriente hasta el catalizador empleado para la ORR, pero el diseño del cátodo resulta igual (Martinez et al., 2015). Las capas estructurales de un cátodo de aire convencional se describen a continuación.

Cabe destacar que, para maximizar la tasa de difusión de oxígeno, todas las capas de los electrodos de aire son porosas.

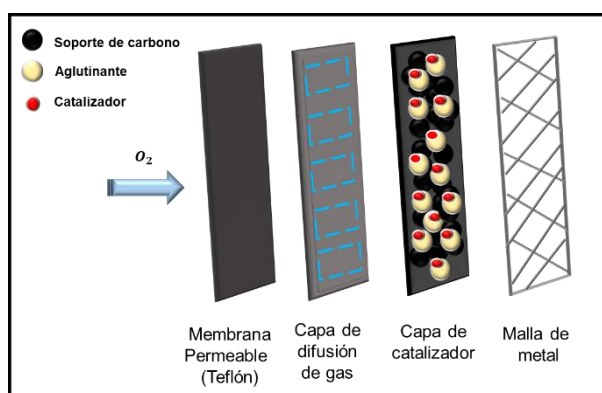


Figure 4. Esquema de las capas porosas que componen un cátodo de aire tradicional

◆ Capa de difusión del gas

La capa de difusión de gas juega un papel vital en el desempeño de la celda de metal-aire, especialmente para descargas de alta densidad de corriente y

durabilidad, determinadas por la velocidad de difusión del gas y el tiempo de fuga de los electrolitos. Para facilitar el transporte de oxígeno en el electrodo de aire, la capa de difusión de gas debe ser delgada, porosa e hidrófoba. Por lo cual tiene varios poros que garantizan la rápida difusión del oxígeno. Estos poros deben ser lo suficientemente hidrófobos para evitar la fuga de electrolitos. Los poros pueden ajustarse mediante agentes hidrófobos, como politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y etileno propileno fluorado (FEP). Aunque el mayor porcentaje del agente hidrofóbico mejorará la impermeabilidad también reducirá la porosidad y dificultará la difusión del gas.

◆ Capa del colector de corriente

La capa de colector de corriente siempre está colocada entre la capa de difusión de gas y la capa de catalizador para transferir los electrones desde o hacia la capa de catalizador.

El papel principal del colector de corriente es recolectar electrones, su segunda función es ser un soporte físico para evitar el rasgado, especialmente en cátodos con áreas grandes.

Como colector, debe ser lo suficientemente conductor; y como soporte, debe ser lo suficientemente resistente. Además, el colector de corriente está siempre montado en el exterior de la capa de catalizador, lo que significa que debe ser lo suficientemente poroso para transferir oxígeno. Por lo tanto, los materiales del colector están enfocados en espuma metálica, malla metálica, espuma de cobre, malla de níquel, malla de acero inoxidable y tela de carbón o papel. Recientemente, se han diseñado nuevos tipos o conceptos de colectores de corriente.

◆ Capa de catalizador

La capa de catalizador es el lugar para la reducción o evolución de oxígeno y juega el papel crucial para el alto rendimiento y durabilidad del electrodo de aire.

Como el oxígeno tiene baja solubilidad y difusividad en electrolitos acuosos, el oxígeno en el proceso de ORR para las baterías de metal-aire está principalmente en fase gaseosa antes de disolverse en el electrolito. Por lo tanto, para difundir

rápidamente el oxígeno, la capa de catalizador porosa debe poseer la hidrofobicidad adecuada para evitar inundación o formación de una película gruesa a causa de los electrolitos. La hidrofobicidad se ajusta generalmente regulando el contenido de PTFE debido a su capacidad de repelente de agua y estabilidad. Además, la porosidad en la estructura se suministra por medio de materiales de carbono porosos con buena conductividad, alta estabilidad, bajo costo y fuentes abundantes. En el método de fabricación tradicional de las capas de catalizador, el catalizador activo y el sustrato siempre están unidos por el aglutinante de PTFE. Para evitar que los catalizadores caigan del sustrato, es mejor que los catalizadores crezcan directamente sobre el sustrato.

◆ Membrana permeable al O₂:

Esta capa es normalmente un politetrafluoroetileno (PTFE, la marca más famosa es Teflon®) o una capa delgada de fibra de plástico tejida que permite la entrada y evacuación del O₂, al tiempo que evita la fuga de electrolitos, la entrada de humedad, CO₂ o cualquier otra percolación de impurezas.

Generalmente, la membrana de teflón y la capa de difusión de gas se ensamblan en el exterior del electrodo de aire, luego se presiona contra la capa del colector de corriente y la capa de catalizador sucesivamente como una estructura de *sándwich* o *emparedado*.

Durante el funcionamiento de electrodos de aire para la ORR, el oxígeno en el aire se difunde desde la capa porosa de difusión de gas y la capa del colector de corriente a la capa de catalizador. Al mismo tiempo, los electrones del ánodo metálico se transfieren a través de la capa del colector de corriente a la capa de catalizador y se combinan con el oxígeno en los sitios activos del catalizador. Por otro lado, si se emplea la reacción de evolución de oxígeno entonces los caminos de oxígeno y los electrones serán inversos (Qianfeng Liu et al., 2020).

1.2.2 Tipos de baterías metal-aire

En este punto cabe resaltar que el acoplamiento electroquímico de un ánodo reactivo a un electrodo de aire proporciona una batería con un reactivo catódico inagotable y, en algunos casos, densidad y energía específica muy alta. El límite de capacidad de tales sistemas está determinado por la capacidad en amperios-hora del ánodo y la técnica de manipulación y almacenamiento del producto de la reacción. Entre las virtudes del sistema metal-aire se encuentran: alta densidad de energía, potencial de descarga plana, larga vida útil (almacenamiento en seco), pocos problemas ecológicos, bajo costo (en base al uso de metales) y capacidad independiente de la carga y la temperatura cuando se está dentro del rango de operación. Por otro lado, algunas limitaciones son: dependiendo de las condiciones ambientales el secado limita la vida útil, salida de potencia limitada, rango de temperatura de funcionamiento limitado, corrosión anódica por H_2 , carbonatación de los electrolitos alcalinos. Sin embargo, como resultado del gran potencial de rendimiento, se ha realizado un esfuerzo significativo en el desarrollo de baterías de metal-aire (Linden & Reddy, 1995).

Las baterías metal-aire se clasifican de acuerdo al elemento metálico que compone la parte anódica de las celdas. De esta forma existen, por ejemplo, baterías Li, Zn, Mg y Al-aire.

Las densidades de energía específicas teóricas y los OCP de las diferentes parejas se han enumerado en la tabla 2 (Goel, Dobhal, & Sharma, 2020) y las principales ventajas y desventajas de cada pareja metal-aire se resumen en la tabla .

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los diferentes tipos de baterías metal-aire (Linden & Reddy, 1995)

Batería	Potencial (V)	Capacidad Específica Teórica (Ah kg ⁻¹)	Densidad Energética Teórica (kWh kg ⁻¹)	Voltaje Operativo Práctico (V)	Reacción	Electrolito para baterías prácticas
Li-aire	3.4	1170	13.0	2.4	$2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O_2$	Aprótico
Zn-aire	1.6	658	1.3	1.0-1.2	$2Zn + O_2 \leftrightarrow 2ZnO$	Alcalino
Mg-aire	3.1	920	6.8	1.2-1.4	$2Mg + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2Mg(OH)_2$	Salino
Na-aire	2.3	687	1.6	2.3	$2Na + O_2 \leftrightarrow Na_2O_2$	Aprótico
Al-aire	2.7	1030	8.1	1.2-1.6	$4Al + 3O_2 + 6H_2O \leftrightarrow 4Al(OH)_3$	Alcalino o salino

Tabla 3. Ventajas y desventajas de las diferentes clases de baterías metal-aire (Goel et al., 2020)

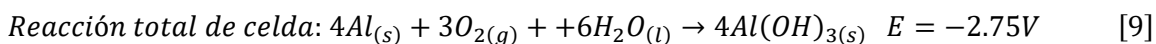
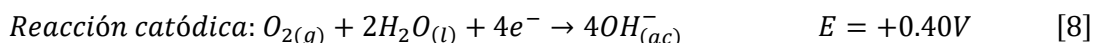
Bateria metal aire	Ventajas	Desventajas
Li-aire	Tienen densidades de energía de alrededor de 5 a 10 veces las de las baterías de iones de litio y muestran la densidad de energía teórica más alta.	<ul style="list-style-type: none"> • Bloqueo del cátodo poroso con los productos de descarga. • La formación de óxido de litio es irreversible. • Li_2O_2 (producto de descarga) descompone el carbono para formar carbonato de litio que bloquea el cátodo poroso. • El sobrepotencial durante la carga-descarga es demasiado grande, lo que resulta en una baja eficiencia de ida y vuelta. • Alto precio del litio metálico (USD \$160,000-180,000/tonelada a partir de mayo de 2017).
Zn-aire	<ul style="list-style-type: none"> • Son recargables, pero con un ciclo de vida limitado. • El zinc es abundante y barato, y por lo tanto el costo material puede ser bastante bajo. 	<ul style="list-style-type: none"> • La formación de dendrita que provoca el cortocircuito. • El cambio de forma del ánodo de Zn que disminuye el área de superficie efectiva y limita el ciclo de vida; • La pasivación del ánodo que disminuye la utilización del electrodo de Zn • La autodescarga produce que la corrosión del ánodo y pérdida de capacidad.
Mg-aire	<ul style="list-style-type: none"> • Los iones de Mg^{2+} no muestran toxicidad hacia el medio ambiente y el cuerpo humano, por lo tanto, pueden usarse en bioelectrónica y campo biomédico como un reemplazo de baterías de zinc. 	<ul style="list-style-type: none"> • El Mg sufre una fuerte auto-corrosión durante la descarga en el electrolito acuoso, • ORR lenta que conduce a un potencial práctico (1,6V) más bajo que el potencial teórico (3,1 V)
Na-aire	<ul style="list-style-type: none"> • La abundancia 2.6% de sodio en peso aproximadamente. • El costo de energía de las baterías recargables de Na-aire es de \$100-150 kWh^{-1} en comparación con \$ 300- \$ 500 kWh^{-1} para baterías de Li-aire. 	<ul style="list-style-type: none"> • Es inestable en electrolitos acuosos.

1.3 Baterías aluminio-aire

Hasta este inciso se ha abordado una serie de información que permite proceder a conocer en detalle la batería que es objeto de estudio en la presente investigación, esta es, la batería aluminio-aire tipo primaria. De inmediato, se detallan las características de la celda unidad pertinentes al trabajo a mostrar en los capítulos subsecuentes.

La celda de aluminio-aire primaria está compuesta de un electrodo negativo de aluminio metálico, un electrodo positivo de aire, y un electrolito adecuado, típicamente soluciones alcalinas que consisten en hidróxido de sodio (NaOH) o potasio (KOH) (Leisegang et al., 2019).

En electrolito alcalino las reacciones de la celda pueden ser descritas como:



La celda Al-aire es una tecnología prometedora, tiene una densidad energética práctica de 4.30 kWh kg⁻¹. Esto es más bajo que solo la batería Li-aire que tiene una densidad de energía práctica de 5.20 kWh kg⁻¹ y es mucho más alta que Zn-aire que tiene una densidad de energía práctica de 1.08 kWh kg⁻¹. En la Figura 4 se muestra como el sistema de aluminio sobresale en comparación con las otras tecnologías. (Goel et al., 2020)

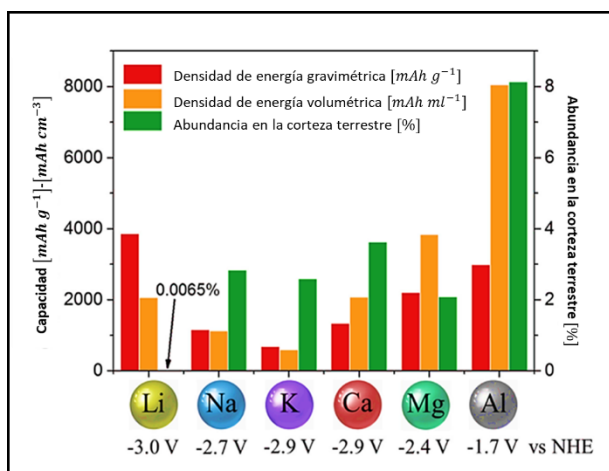


Figura 5. Comparación entre capacidades gravimétricas y volumétricas, potencial de reducción estándar y abundancia de los metales en la corteza terrestre usados o propuestos como electrodos para aplicación en sistemas de almacenamiento

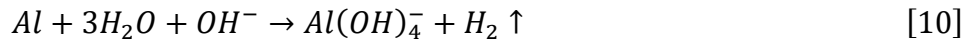
1.3.1 Desafíos de la batería Al-aire

1.3.1.1 Ánodo de Aluminio

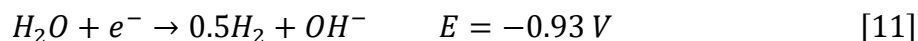
Naturalmente, el aluminio puro ha sido elegido como material anódico para las baterías Al-aire en virtud de sus excelentes propiedades electroquímicas. Termodinámicamente, un ánodo de aluminio puro exhibe un potencial de -2.35 V en solución acuosa, sin embargo, el potencial práctico de circuito abierto del electrodo de aluminio es significativamente menor, lo que se atribuye a la competencia entre los procesos electrolíticos que se producen en la superficie del Al, los cuales incluyen:

- ◆ La formación y/o disolución inicial del Al_2O_3 y la subsecuente capa de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- ◆ El proceso de transferencia de carga de tres electrones que produce las especies Al^{3+} .
- ◆ La formación de los productos de corrosión: $\text{Al}(\text{OH}_4^-)$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- ◆ La reacción de corrosión parásita sobre la superficie del electrodo que libera hidrogeno (Mokhtar et al., 2015).

La reacción parásita tiene lugar entre el ánodo de aluminio y el agua como sigue:



La cual es la reacción de reducción del agua que resulta en la evolución del H_2 :



La reacción parásita causa corrosión y pasivación de la superficie de aluminio y en última instancia lleva a la falla de la batería debido a que en el transcurso de la reacción los iones OH^- se consumen en la interfaz del Al produciendo un exceso de iones $Al(OH)_4^-$ de tal manera que estos iones rebasan su concentración de saturación en solución y una forma cristalina de hidróxido de aluminio precipita regenerando los iones hidroxilo y conduciendo a la pasivación de la superficie del aluminio al formarse una película más gruesa de $Al(OH)_3$:



Este proceso de acumulación se llama ennegrecimiento debido al aspecto negro y poroso de la capa de aluminato (Y. Liu et al., 2017). Por lo anterior, los estudios sobre las celdas Al-aire se han centrado en reducir las tasas de corrosión y evolución del hidrógeno.

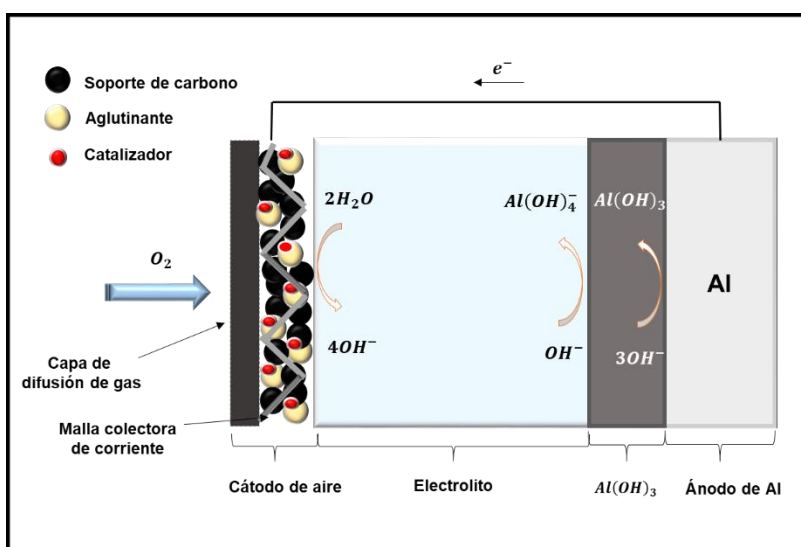


Figura 6. Esquema de la celda Aluminio-aire en funcionamiento

1.3.1.2 Electrolito alcalino

El desarrollo de la batería Al-aire con electrolitos alcalino se remonta a los esfuerzos de Zaromb y Trevethan a principios de la década de 1960*. Los estudios demostraron la viabilidad técnica de las baterías de Al-aire alcalinas. Posteriormente, la mayoría de los estudios de baterías operativas fueron sobre celdas aluminio-aire con electrolitos fuertemente alcalinos.

En condiciones normales de funcionamiento los electrolitos alcalinos pueden disolver la película pasiva de la superficie del ánodo de Al, proporcionando descarga continua. El ámbito de concentración preferencial es alrededor de 3-5 M para evitar la precipitación excesiva del Al(OH)_4^- en Al(OH)_3 (Q. Li & Bjerrum, 2002).

El electrolito alcalino acuoso tiene alta conductividad iónica y permite un rendimiento óptimo del cátodo de aire junto con un bajo nivel de polarización del aluminio.

Sin embargo, los electrolitos líquidos pueden conducir a penetraciones y fugas. También las soluciones alcalinas pueden absorber dióxido de carbono cuando la celda está expuesta al aire. Esto puede resultar en la cristalización de carbonato en el electrodo de aire poroso, que puede impedir el acceso al aire y causar daños mecánicos y un rendimiento de electrodo decreciente (Q. Li & Bjerrum, 2002).

Ambas desventajas del electrolito líquido se suman al problema de auto-corrosión severa de los ánodos de Al intrínseco al uso de electrolitos alcalinos. La auto-corrosión conduce a una grave autodescarga, lo que resulta en una baja utilización del ánodo y ha dificultado la comercialización de las baterías Al-aire (Ren, Ma, Zhang, Fu, & Sun, 2019).

1.3.2 Estrategias para la mejora de la batería Al-aire

Se puede afirmar que el tema por resolver más importante en la batería Al-aire es la autocorrosión del aluminio la cual produce una serie de inconvenientes como una alta tasa de autodescarga, lenta cinética de descarga y corta duración.

Sin embargo, en 2014, Phinergy mostró un vehículo eléctrico (VE) equipado con una combinación entre una batería de Al-aire, con una energía específica de 250–

400 Wh/kg a nivel del sistema, y una batería de ión-litio. Este vehículo podía cubrir un alcance de más de 3.000 km.

De modo tal, que este y otros nuevos conceptos impulsan la búsqueda de estrategias para la mejora y el diseño de sistemas Al-aire comercializables. (Leisegang et al., 2019)

En tal sentido, se ha optado por dos caminos para mejorar el comportamiento del ánodo de Al en celdas Al-aire tipo primaria. El primero es dopar al aluminio con otros elementos y así disminuir su corrosión en electrolito alcalino. El segundo es modificar el electrolito mediante la adición de inhibidores como agentes aditivos o agentes complejantes para que el electrolito sea menos corrosivo.

Aunado a estas rutas de trabajo cada vez suman más los estudios que se inclinan por el uso de electrolitos poliméricos gelificados (GPE) alcalinos como una alternativa que permita abrir las puertas al mundo de aplicaciones de la batería Al-aire.

A continuación, se describirán las características más relevantes de estas tres aproximaciones.

1.3.2.1 Aleaciones de aluminio

La existencia de aleaciones comerciales de aluminio es una ventaja para las celdas Al-aire pues el aluminio puro, cuando se usa como un ánodo en presencia de un electrolito acuoso, se corroe rápidamente y la reacción que produce hidrogeno es vigorosa. Las aleaciones de Al han sido estudiadas para superar las limitaciones del Al puro y también para mejorar la eficiencia electroquímica del ánodo.

No todas las aleaciones están comercialmente disponibles, debido al alto grado de especialización de sus composiciones algunas de ellas deben hacerse por encargo como, por ejemplo, varias de las utilizadas en las investigaciones sobre baterías Al-aire. En estos estudios se ha dopado el aluminio de alta pureza con elementos como Ga, In, Sn, Zn, Mg, Ca, Pb, Hg, Mn y Tl.

Es necesario señalar que el control del comportamiento del ánodo de aluminio mediante la adición de agentes de aleación se conoce como "*activación*". El mecanismo de activación del aluminio está relacionado con moderar el grosor de la película de óxido; reducir la tasa de reducción directa de agua por aluminio y controlar la morfología de la disolución (Q. Li & Bjerrum, 2002).

Un caso particular es el dopado con zinc el cual se usa comúnmente para reducir la corrosión del ánodo al aumentar el potencial de evolución del hidrógeno. Algunos estudios al probar aleaciones de Al – Zn como ánodo reportaron que estas aleaciones dieron un tiempo de estabilización de potencial más corto que el Al puro 4N. También se ha informado que una aleación de Al – Zn – In logró mejorar el rendimiento de la batería al inhibir la formación de películas indeseables en la superficie del metal. Otro ejemplo, es el elemento Pb que al igual que el zinc disminuye la evolución del hidrógeno al aumentar el potencial de evolución del hidrógeno. Una de las aleaciones más prometedoras es la aleación 7075-T7351 depositada con cobre.

El Cu depositado electroquímicamente da como resultado una capa adsorbida homogéneamente que reduce la tasa de evolución de hidrógeno al formar una barrera. Esto no interfiere con la eficiencia del Al como un ánodo. El cobre, de hecho, mejora la actividad de descarga y aumenta el potencial de la batería al disminuir la resistencia anódica.

Es evidente que el diseño de aleaciones de Al no solo proporcionan una mayor potencia a la relación de costo en comparación con Al puro, sino que también disminuyen la evolución de hidrógeno y la tasa de corrosión (Goel et al., 2020). No obstante, también se pueden utilizar aleaciones ya disponibles en el mercado que ofrecen ventajas anódicas parecidas a las diseñadas sin tener que pasar por los tediosos trabajos de generación y optimización de una aleación particular. Además, estas aleaciones poseen varios de los elementos dopantes antes mencionados los cuales, bajo ciertos ajustes en el sistema, pueden tener respuestas similares o mejores dentro de la batería Al-aire.

Para las aleaciones comerciales existen dos clasificaciones principales: aleaciones de fundición y aleaciones forjadas, ambas se subdividen en las categorías de tratadas y no tratadas térmicamente.

Las aleaciones de aluminio también se separan en función de sus elementos de aleación dando como resultado 8 series para aleaciones forjadas y 9 series para aleaciones de fundición. Cada aleación de una serie presenta propiedades mecánicas similares debido a la prevalencia de algunos elementos de aleación. No obstante, las aleaciones de fundición tienen una composición más limitada debido a la necesidad de agregar silicio para garantizar buenas propiedades de fundición.

El Sistema Internacional de Designación de Aleaciones es el esquema de nombres más ampliamente aceptado para aleaciones forjadas. Cada aleación tiene un número de cuatro dígitos, donde el primer dígito indica los principales elementos de aleación, el segundo, si es diferente de 0, indica una variación de la aleación, y los dígitos tercero y cuarto identifican la aleación específica en la serie. Por ejemplo, en la aleación 3105, el número 3 indica que la aleación está en la serie de manganeso, 1 indica la primera modificación de la aleación 3005, y finalmente 05 la identifica en la serie 3000. La siguiente lista detalla la composición de cada serie y las propiedades que las definen.

- ◆ serie 1000: son esencialmente aluminio puro con un mínimo de 99% de aluminio contenido por peso y puede ser endurecido en el trabajo.
- ◆ serie 2000: están aleadas con cobre, pueden ser endurecidas por precipitación a para dar resistencias comparables al acero. Anteriormente conocidos como duralumino, eran las aleaciones aeroespaciales más comunes, pero eran susceptibles al agrietamiento por corrosión bajo tensión y están siendo reemplazados cada vez más por la serie 7000 en nuevos diseños.
- ◆ serie 3000: están aleadas con manganeso y pueden endurecerse en el trabajo. Presentar la mayor relación resistencia/precio.

- ◆ serie 4000: se alea con silicio. Variaciones de aleaciones de Al-Si destinadas a fundición (y por lo tanto no incluido en la serie 4000) también se conocen como silumin.
- ◆ serie 5000: están aleadas con magnesio y ofrecen una excelente resistencia a la corrosión, haciéndolos adecuados para aplicaciones marinas.
- ◆ serie 6000: están aleadas con magnesio y silicio. Son fáciles de mecanizar, son soldables y pueden endurecerse por precipitación, pero no a las altas resistencias que 2000 y 7000 pueden alcanzar.
- ◆ serie 7000: están aleadas con zinc y pueden ser endurecidas por precipitación a mayores resistencias que cualquier aleación de aluminio.
- ◆ serie 8000: se alea con otros elementos que no están cubiertos por otras series. Las aleaciones de Al-Li son un ejemplo (Polmear, 1997).

Investigaciones recientes han probado aleaciones de la serie 2000 y 7000 como materiales anódicos en celdas Al-aire dando resultados interesantes. El proyecto aquí compilado eligió las aleaciones descritas en la Tabla 3 como ánodos para los estudios en monocelda y multiceldas Al-aire.

Tabla 4. Descripción de las aleaciones utilizadas en el trabajo investigativo (Martinez et al., 2015)

Serie de Aleaciones de Al	Elemento Mayoritario	Características Importantes	Usos Principales
5000	Magnesio	<ul style="list-style-type: none"> - Buena resistencia a la corrosión - Fuerza moderada - Buenas propiedades de soldadura 	<ul style="list-style-type: none"> - 5005 equipos alimentarios y químicos. - 5052 partes de barcos - 5086 Soldadura a presión en buques
6000	Silicio + Magnesio	<ul style="list-style-type: none"> - Buena resistencia a la corrosión - Buena maquilabilidad, soldadura y formabilidad - Usado en extrucciones 	<ul style="list-style-type: none"> - 6010 piezas multipropósito - 606X construcción y arquitectura - 6450 aplicaciones automovilísticas
7000	Zinc	<ul style="list-style-type: none"> - Alta fuerza - Buena maquilabilidad - Tratamiento en calor 	<ul style="list-style-type: none"> - 7005 carcasas de dispositivos - 7075 alas de aviones - 7475 fuselaje aeroespacial

1.3.2.2 Aditivos anticorrosivos

Como se ha mencionado la reacción de autocorrosión del aluminio con liberación de hidrógeno provoca una pérdida considerable de material anódico en medios alcalinos. Este problema no se resuelve del todo con el uso de aleaciones de aluminio como ánodos. Por lo tanto, sumar inhibidores de corrosión dentro de los electrolitos se ha convertido en uno de los métodos más efectivos y accesibles para aliviar este problema. El mecanismo de inhibición primaria de la corrosión es la adsorción de moléculas inhibidoras en la superficie de aluminio para efectivamente disminuir la reacción de corrosión (Y. Liu et al., 2017). El grado de adsorción de un inhibidor depende de muchos factores: la naturaleza del metal, el modo de adsorción del inhibidor, y la condición de la superficie metálica (Madram, Shokri, Sovizi, & Kalhor, 2016). En cualquier caso se ha demostrado que ciertos aditivos pueden ser añadidos para hacer que el hidróxido de aluminio se forme como un

polvo cristalino, que cae al fondo de la celda dejando la superficie de reacción en el ánodo clara y activa (Egan et al., 2013).

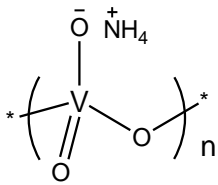
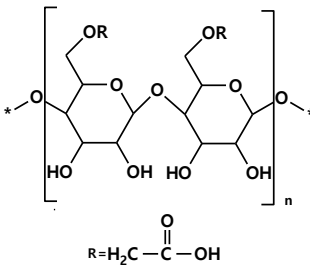

Por ello, varios grupos de investigación han estudiado aditivos inhibidores para corrosión del Al y sus aleaciones en medio alcalino en los últimos años. El uso de aditivos presenta dos ventajas sobresalientes:

- ◆ Los aditivos permiten utilizar aluminio reciclado de bajo costo como ánodos en lugar de costosas aleaciones de aluminio de alta pureza, esto es particularmente positivo para proyectos sobre baterías en países donde el aluminio que se fabrica esta entre las series 2000 y 5000.
- ◆ Los aditivos pueden ser útiles para diferentes aleaciones de aluminio y las cantidades de aditivo usadas son relativamente bajas o pueden ser fácilmente ajustadas.

En condiciones alcalinas el óxido de zinc (ZnO) y estanato de sodio (Na_2SnO_3) son los inhibidores químicos más utilizados. Por otro lado, también se ha probado recientemente los aditivos orgánicos. Varios autores demostraron que algunos ácidos carboxílicos aromáticos son eficaces en la inhibición de la corrosión del aluminio en solución alcalina, algunas de ellos logrando eficiencias superiores al 90%. Se han llevado a cabo estudios del desempeño de baterías Al-aire en 4 M NaOH que contienen inhibidores híbridos de ZnO o ZnO /cetil trimetilo de bromuro de amonio (CTAB).

No obstante, existen inhibidores de la corrosión en aleaciones de aluminio que no han sido probados para la celda Al-aire y que podrían presentar una mejora sustancial en el funcionamiento del sistema. Debe tenerse presente que los estudios de corrosión del aluminio no están ligados directamente a las pruebas de aplicación electroquímica como lo es una batería Al-aire. Por lo tanto, en este estudio se eligieron tres potenciales inhibidores de la corrosión del aluminio para emplearse en una celda Al-aire y se buscó determinar su efectividad en condiciones de monocelda operativa. En la tabla 5 se enlistan los aditivos seleccionados y algunas de sus características.

Tabla 5. Aditivos seleccionados como inhibidores de corrosión para la celda Al-aire (Jameel, Zhu, Chen, & Tong, 2016; Kharitonov et al., 2019; J. Liu, Wang, Zhang, Gao, & Lin, 2016; LOMAKINA, SHATOVA, & KAZANSKY, 2010; LOMAKINA et al., 2010; Martinez, Pilar, Esteban, Enrique, & Lahoz, 2017)

Aditivo	Formula	Estructura	Perfil de uso	Mecanismo conocido
Óxido de zinc	ZnO	$Zn=O$	Inhibidor de referencia comúnmente usado.	El Zn^{2+} se reduce galvánicamente en la superficie de la hoja de aluminio y genera una capa protectora.
Metavanadato de amonio	NH_4VO_3		Probado como inhibidor de la corrosión en las aleaciones de aluminio AA3003, AA6061 y AA7075.	Formación de capas poliméricas sobre la superficie del metal.
Carboximetilcelulosa (CMC)	R_nOCH_2-COOH		Estudiado como anticorrosivo para la aleación de aluminio AA5052.	Sus grupos funcionales polares tales como -COOH y -OH forman complejos con iones metálicos o se adsorben en la superficie del aluminio formando una película protectora.
Heteropoliácidos (HPAs)	$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$		Homologos probados en aleaciones de Al-Ni-Fe y Al-Mg-Si.	Previene la recrystalización y crecimiento de la capa de oxido de aluminio.

1.3.2.3 Hidrogeles Electrolíticos poliméricos (AGEs)

Recientemente, combinar el electrolito acuoso con gel polimérico se ha convertido en un método prometedor para resolver algunos de los problemas relacionados al uso de electrolito fuertemente alcalino. Othman y Mohamad iniciaron esta corriente al usar un gel hidropónico para electrolitos alcalinos en celdas de metal-aire. Desde entonces, se han probado polímeros como el polivinil alcohol (PVA) y el óxido de

polietileno (PEO) para generar electrolitos gelificados poliméricos (GPE) alcalinos (Hatta et al., 2005; Khalid, Ismail, & Mohamad, 2008).

Dentro del grupo de polímeros usados sobresale el poliacrilato (PAA) que exhibe un excelente equilibrio entre conductividad iónica y fuerza mecánica.

Además, se ha mostrado que el PAA es un inhibidor de corrosión para Al en soluciones electrolíticas. Arthur y Umoren indicaron que el polímero adsorbido en la superficie de Al podía suprimir la corrosión en ambos ambientes alcalino y ácido (S. A. Umoren, Li, & Wang, 2011; Saviour A. Umoren, Li, & Wang, 2010). Amin encontró que los polímeros con mayor peso molecular tuvieron un mejor rendimiento debido a una adsorción más fuerte (Amin, El-Rehim, El-Sherbini, Hazzazi, & Abbas, 2009).

En consecuencia, actualmente la investigación y desarrollo de las baterías Al-aire está centrada en electrolitos alcalinos preferiblemente en estado sólido de los cuales se conoce que el hidrogel de PAA de composición de 36% en peso de KOH y 6% en peso de ácido acrílico (AA) produce en las celdas Al-aire altas capacidades y densidades de energía además de prepararse usando un método de polimerización simple (Figura 8). La conductividad iónica de este hidrogel está determinada principalmente por los contenidos de KOH y el agente polimérico. La conductividad final de este electrolito se reportó como 460 mS cm^{-1} (Z. Zhang et al., 2014b). Con base en este historial, el presente estudio utiliza, además de electrolito alcalino líquido, el hidrogel de PAA como electrolito tipo sólido para las pruebas en monoceldas y baterías metal-aire.

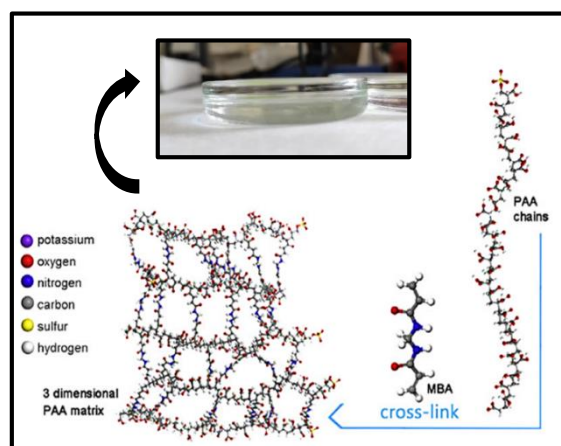


Figura 7. Esquema del entrecruzamiento de las cadenas de poliacrilato y aspecto final del hidrogel de ácido acrílico

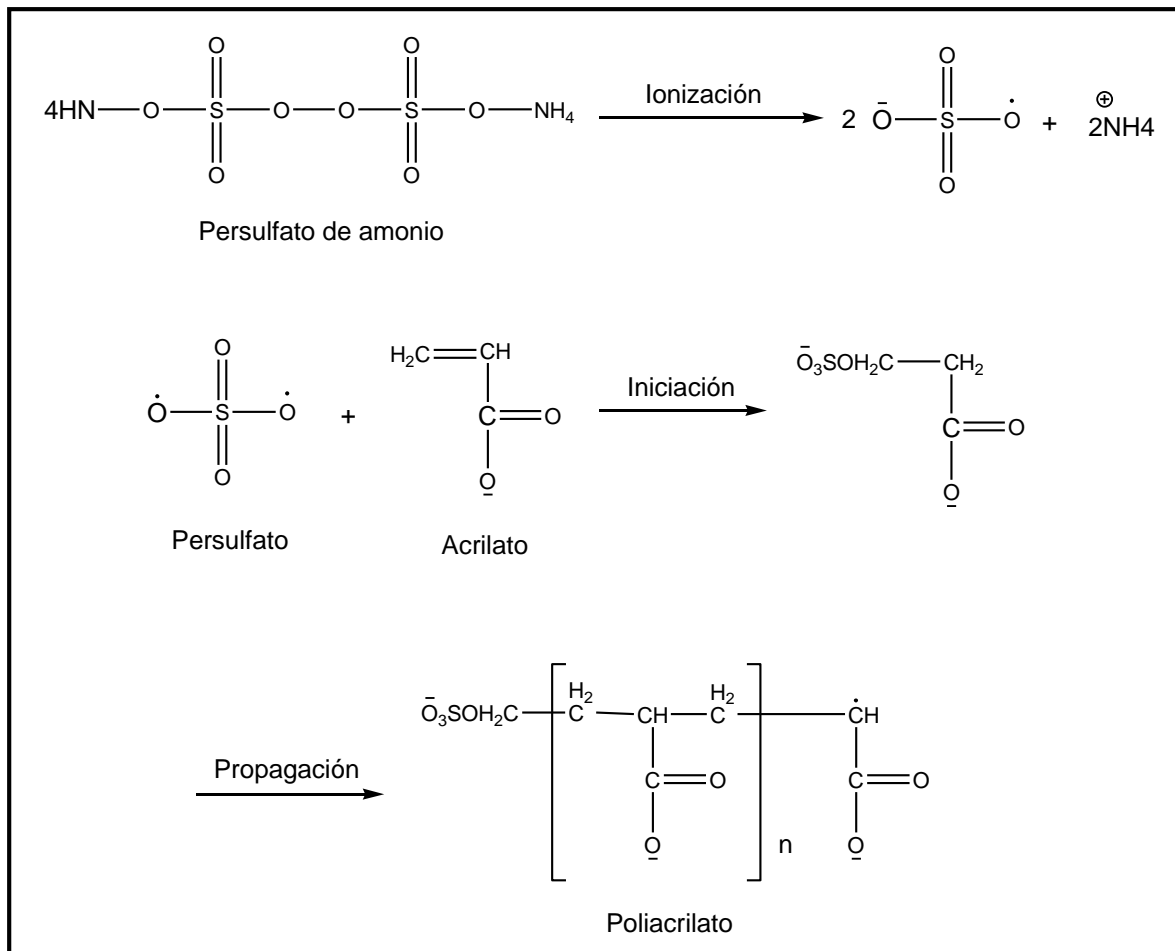


Figura 8. Mecanismo de polimerización de poliacrilato

1.4 Justificación

1.4.1 Baterías en el mercado energético

El continuo crecimiento de la economía mundial ha generado un aumento en la demanda de energética lo cual se ha conjugado con una mayor conciencia sobre el cambio climático facilitando la inevitable transición desde la quema de combustibles fósiles hacia tecnologías de conversión de energía limpias y eficientes. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía renovable es importante para el avance sostenible de la sociedad. (Wang et al., 2019)

1.4.1.1 Demandas del mercado energético

Frente a las tendencias presentes en la sociedad existen una serie de características perseguidas por el mercado energético que se traducen en ciertas ventajas esperadas de parte de los nuevos sistemas de acumulación de energía. A continuación, se detallan algunas de las exigencias de vital importancia.

⇒ Eficiente almacenamiento y liberación de la energía

Se requiere que los sistemas almacenen la energía en las horas no pico y la liberen durante las horas pico para reducir la generación general en las plantas de energía. Para tal fin es necesario el almacenamiento temporal de la energía eléctrica producida de modo que se pueda interceptar tanto la demanda como la oferta insuficiente o excesiva en diferentes momentos desde la escala de milisegundos a semanas y meses. Además, el almacenamiento se puede usar para despachar grandes cantidades de energía para la regulación de frecuencia, evitando potencialmente la propagación de perturbaciones del sistema y proporcionando flexibilidad adicional para gestionar la estabilidad en lugar de la sola respuesta a la demanda o el desprendimiento de carga (Academias Nacionales de Ciencias, 2017, Leisegang et al., 2019).

⇒ Estabilización de las fuentes renovables de energía

El almacenamiento de la energía generada a partir de fuentes de energía renovables, como la solar y la eólica, es un proceso dependiente de la tecnología existente y es crucial para la sostenibilidad energética.

Es un hecho que las energías solar y eólica son adecuadas pero intermitentes, por tanto, urge desarrollar sistemas de almacenamiento de energía para reservar la energía renovable, lo cual es un componente esencial en la futura red de energía que amortigüe la generación y el suministro de energía impredecible (Liu et al., 2020).

En este sentido ya se han llevado a cabo algunas transformaciones. Por ejemplo, en Alemania alrededor del 36.2% de la demanda eléctrica se generó a partir de

energías renovables (solar, hidroeléctrica, eólica y geotérmica) en 2017 (Leisegang et al., 2019).

⇒ Promoción de una economía baja en carbono

En la actualidad se buscan nuevas tecnologías que aceleren la electrificación del transporte, es decir, que lleven a reducir el consumo de combustible y promuevan una economía baja en carbono (Liu, Pan, Wang, An, & Sun, 2020).

En esta última instancia las políticas de Europa y en particular de China con su enorme mercado de automóviles y sus intensos esfuerzos (inversiones de miles de millones de USD) reflejan el avance hacia el cambio. La clave para aumentar la aceptación en el mercado de las tecnologías de vehículos eléctricos (VEs) está en reducir los costos y aumentar el rango de energía eléctrica, lo que requerirá avances continuos en la química de las baterías.

Otra muestra reciente de la transición actual es el parlamento noruego "Decisión 672" donde obliga a todas sus compañías navieras a permitir el ingreso, a las aguas del Patrimonio Mundial de Noruega, de exclusivamente vehículos libres de emisiones desde 2026 en adelante. Esto también dará como resultado un aumento en la demanda por el almacenamiento de energía en el sector marítimo, ya que otros países seguirán su ejemplo.

Las herramientas y dispositivos médicos contribuyen aún más a la creciente necesidad de almacenamiento de energía.

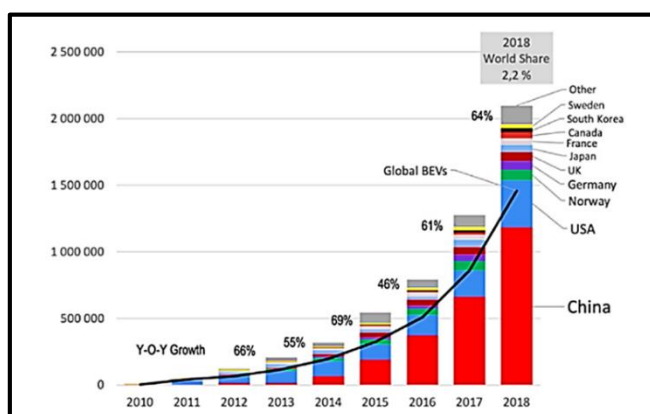


Figura 9. Tendencias en las ventas de vehículos eléctricos para el periodo 2010-2018

1.4.1.2 Baterías la próxima frontera

Las baterías, son un tipo de sistemas de almacenamiento de energía que penetraron en todos los rincones de la vida cotidiana y son reconocidas por su excelencia en la conversión y almacenamiento de energía (Qianfeng Liu et al., 2020). Sin embargo, en el establecimiento de nuevas tecnologías de baterías se debe considerar la cantidad y costo de las materias primas involucradas debido a que la cantidad energía almacenable-liberable (kWh) en estos dispositivos es directamente proporcional a la cantidad de activo material (Leisegang et al., 2019).

En 1991 se informó por primera vez sobre las baterías de iones litio que han sido ampliamente utilizadas en dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos.

Actualmente se prevé, que junto a la tecnología plomo-ácido para el uso en baterías de automóviles (SLI), la tecnología de ion de litio dominará el mercado de almacenamiento secundario en la próxima década debido a su estado maduro. Predominantemente, las grandes compañías electrónicas están impulsando esta tecnología, que también se refleja en el número exponencialmente creciente de patentes. La batería de iones de litio sigue siendo la más atractiva y mejor comercializada con valores objetivo de 150 USD/kWh que pronto se alcanzarán.

No obstante, para satisfacer la demanda de electrificar el transporte y promover el almacenamiento de energía estacionaria a escala de red, la densidad de energía de las baterías de iones de litio debe mejorarse continuamente.

Desafortunadamente, se ha llegado al consenso de que puede producirse un aumento máximo del 30% de la densidad de energía a partir de las baterías de iones de litio, lo que indica que la tecnología de iones de litio convencional basada en la química de intercalación se está acercando a su límite superior de rendimiento. Es decir que, aunque su densidad de energía ha aumentado en casi un factor de cuatro desde su comercialización en 1991, la curva de aprendizaje, ahora es plana y su fisicoquímica pronto alcanzará su límite.

Además, las desventajas de alto costo, especialmente por el suministro insuficiente de litio y cobalto, y los problemas de seguridad imperfectos han frenado las aplicaciones a gran escala de baterías de iones de litio (Qianfeng Liu et al., 2020).

Un inconveniente importante del sistema de iones de litio es el requisito del electrolito líquido aprótico (no acuoso, orgánico) para transferencia iónica. Muchos de los problemas que enfrentan estas baterías son: las preocupaciones de seguridad, la pérdida de capacidad, el envejecimiento, el engorroso proceso de llenado y humectación de electrolitos durante la producción y el extenso procedimiento de formación, contribuye a los altos costos y se deben a este electrolito líquido. Las preocupaciones de seguridad, de hecho, surgen de la inflamabilidad de los solventes y ya han ocurrido numerosos incidentes de quema de baterías. Por ello en Rusia, por ejemplo, se prohibió el transporte de baterías de iones de litio como carga en aviones de pasajeros.

Mientras tanto, la demanda mundial de almacenamiento de energía está en aumento. En 2016, aproximadamente 460 GWh de celdas electroquímicas recargables se produjeron en todo el mundo. En general se espera una tasa de crecimiento anual de aproximadamente 8%.

Por estas razones, nuevas tecnologías disruptivas con mayor seguridad y mayor densidad de energía teórica que las existentes baterías de ión-litio, como las baterías de estado sólido o de alta valencia, son obligatorias. El mapa para las baterías de litio muestra que el uso de electrodos negativos de litio-metal dentro de baterías de estado sólido es la siguiente etapa importante prevista para la aplicación después de 2025 ya que ofrece el potencial para una mejora dramática en la densidad de energía y la seguridad. Esta batería completamente sólida se convertirá en el punto de referencia para todos los próximos conceptos de batería.

Estrechamente conectado a una electroquímica de baterías novedosa y sostenible esta la disponibilidad de materias primas y sus mejores combinaciones. Hacer uso de los metales abundantes en la tierra como electrodos negativos se ha convertido en uno de los temas más candentes en los años recientes, ya que tanto las

empresas como las autoridades públicas están cada vez más preocupadas por el suministro riesgoso de recursos minerales.

Cabe señalar que se utilizan numerosos elementos para todo tipo de negocios como la construcción, la fabricación e incluso el sector de servicios, los cuales pueden competir con el sector de las baterías. De modo que, las industrias que consumen recursos enfrentan una serie de riesgos relacionados con la seguridad del suministro como lo son el aumento y la volatilidad de los precios. Este último se vuelve cada vez más importante en particular, ya que los costos de las baterías disminuyen hacia 100 USD/kWh.

En general, nuestro planeta proporciona suficientes recursos materiales. Sin embargo, es crucial para su uso el cómo se desarrollan los precios de los productos básicos, qué tan accesibles son los mercados, cuánta energía se necesita para la minería y purificación, y qué impacto ambiental (emisiones de CO₂ y residuos, transformación de la naturaleza, demanda de agua, etc.) se espera para que estos recursos estén disponibles para más procesamiento.

Para la batería de ión-litio, por ejemplo, varios análisis se realizaron. Con la creciente demanda de baterías de ión-litio, la demanda de litio, cobalto, fósforo y otros metales usado dentro de esas baterías también aumentará, aunque el cobalto y el fósforo ya está clasificado como "crítico" por la UE.

Por otro lado, para almacenamiento estacionario en particular debe considerarse que la producción de baterías requiere grandes cantidades de metales y otras materias primas.

Debido a la larga duración de la batería y sus múltiples usos finales, estos metales son entonces secuestrados por varias décadas y no pueden ser inmediatamente reciclados para proporcionar un suministro significativo a corto plazo. Además, para los depósitos mineros con concentraciones más bajas de estos metales, la energía renovable se convierte en un factor limitante (más del 10% del consumo energético mundial ya se utiliza para la extracción y el procesamiento de recursos minerales) y plantea un importante riesgo en el mercado de baterías.

Por lo tanto, la industria de producción y aplicación de baterías para existir y continuar de manera sostenible debe explotar los depósitos de manera respetuosa con el medio ambiente y reducir el gasto de energía.

De modo tal que la electroquímica de una nueva batería sostenible debe ser desarrollada bajo las restricciones indicadas por el usuario final, las demandas industriales y sociales, las políticas y el suministro de materias primas. Ciertamente, cualquier nueva electroquímica de baterías puede contribuir a una diversificación del mercado de baterías.

Si una nueva batería exhibe un rendimiento prometedor, su escalado industrial será "*medido*" contra los desafíos anteriormente indicados. Así pues, los elementos químicos altamente abundantes deberían ser el foco de investigación en la química de baterías (Leisegang et al., 2019).

1.4.2 Baterías Al-aire: una propuesta verde

Actualmente, las innovadoras baterías de biocombustibles, supercondensadores y baterías de metal-aire se encuentran entre los candidatos más adecuados para satisfacer la demanda de almacenamiento de energía.

En particular las baterías de metal-aire han recibido un interés investigativo cada vez mayor como una tecnología emergente de almacenamiento de energía en electrónica de consumo, vehículos eléctricos y plantas de energía estacionarias (Qianfeng Liu et al., 2020) por el hecho de poder operar en una atmósfera al aire libre (C. Wang et al., 2019).

Las publicaciones asociadas con las baterías metal-aire muestran un aumento notable de 62 publicaciones en 2011 a 874 publicaciones en 2018, lo que indican el creciente interés que la investigación ha pagado a este campo. Además, China y EE. UU. juegan el papel principal en la dirección esta investigación, con un 44.7% y 17.6% de las publicaciones respectivamente.

Los dos países pioneros son seguidos por Corea del Sur, Japón, Alemania, Australia, Canadá, Singapur, India y Reino Unido, lo que sugiere que la atención mundial ha sido atraída por esta tecnología (Qianfeng Liu et al., 2020).

A diferencia de las baterías convencionales donde los reactivos se almacenan dentro de las celdas, las baterías de metal-aire utilizan oxígeno de la atmósfera en el cátodo, por lo tanto, se consideran como un híbrido entre baterías y celdas de combustible, donde la estructura de respiración de aire descarta una cámara catódica voluminosa y permite altas densidades teóricas de energía (Qianfeng Liu et al., 2020).

Dentro de la serie metal aire sobresale la batería Aluminio-aire con un robusto perfil electroquímico y un realista potencial de mejora. Además, si se observa de cerca esta celda saltan a la vista fuertes ventajas.

En cuando al metal aluminio, su gran abundancia de alrededor del 8% en peso, lo convierte en el metal más abundante en la corteza terrestre y el tercer elemento más abundante después del oxígeno y el silicio.

Según Bardt y la EU, el aluminio no está clasificado como crítico en la relación reservas-producción, ni en los riesgos de suministro porque proviene de diferentes fuentes. Debido a su carácter innoble, ocurre raramente como un metal nativo. Por esta razón, el aluminio puro puede ser producido a partir de minerales o a partir del reciclando de la chatarra. La bauxita es el mineral más importante para la producción de aluminio primario: 1 kg de aluminio puede ser obtenido de 4 kg de bauxita.

Las concentraciones de aluminio en la materia prima respectiva son de más de dos órdenes de una magnitud mayor en comparación con el litio, que es importante con respecto a la cantidad movida de suelo por la minería. Para uso en batería, más del doble de átomos de aluminio pueden extraerse de 1 kg de materia prima en comparación con el litio. Esta es otra ventaja de utilizar aluminio como electrodo metálico negativo en baterías.

Cada continente tiene sus propios sitios de minería, producción y reciclaje de aluminio. La infraestructura de reciclaje de aluminio se estableció en cada lugar como parte del proceso de producción con el fin de disminuir la demanda energética del ciclo productivo. Por lo que hoy en día el 35% de la demanda de aluminio se abastece a través de reciclado, aluminio secundario (Leisegang et al., 2019). Ahora bien, si se piensa en la futura aplicación de baterías Al-aire en vehículos eléctricos. El presente costo del combustible es de 4.2 centavos/km y el proyectado es de 3.2 centavos/km. Esto es comparable a los motores de combustión interna (ICE) que tienen un costo actual de combustible de 3.1 centavos/km como se indica en la Tabla 6. El precio de compra de los VEs Al-aire es alrededor de un 25% más que los ICE a partir de ahora, esto pone el costo del ciclo de vida del ICE y VE de Al-aire a 22.0 centavos/km y 26.8 centavos/km (actual) y 25.0 centavos/km (proyectado).

Además, los ICE han alcanzado madurez desde el punto de vista de la investigación, mientras que las baterías Al-aire todavía tienen potencial de optimización. Teniendo en cuenta una masa similar de 1088 kg para ambos Al-aire e ICE en un vehículo capaz de conducir 400 km, el VE Al-aire, con más investigación, se proyecta que puede ser un reemplazo potencial para el ICE (Goel et al., 2020).

No obstante, para llegar a la versión futura de la batería Al-aire son necesarios avances investigativos en todos los sentidos. Las estrategias para optimizar la batería son muchas sin embargo en la presente investigación se abordan tres aproximaciones cuyos resultados serán piezas en el rompecabezas que se resuelve para construcción de una batería Al-aire comercial.

Tabla 6. Comparación entre el costo de la batería Al-aire y los motores de combustión interna (ICEs) (Goel et al., 2020)

Costo del componente	Al-aire		IECs
	Actual	Proyectado	
Costo de combustible (cents/km)	4.2	3.2	3.1
Precio de compra (US\$)	20.150	20.150	15.000
Costo del ciclo de vida	26.8	25.0	22.0

En la presente investigación se utilizan las aleaciones comerciales Al7475, Al6062 y Al5052 lo que permite estudiar en buena amplitud el espectro de aleaciones rentables para las baterías Al-aire.

Por otra parte, se utilizan una serie de aditivos de fácil adquisición, baja toxicidad y alta solubilidad en medio alcalino lo que les permite ser probados en electrolitos líquidos y sólidos de modo que se obtenga resultados más completos de los modelos de monocelda y multicelda usados. Por último, como electrolito sólido se implementa un AGE pues no se deja de considerar que la batería Al-aire es una candidata que puede llenar los espacios necesarios en macro y micro almacenamiento.

Sin duda, los ánodos de aleaciones de aluminio en combinación con los aditivos electrolíticos, pueden dar buen rendimiento y su combinación propone una reducción del costo de un prototipo de batería de manera significativa (Q. Li & Bjerrum, 2002).

Capítulo 2: Materiales y Métodos

2.1 Prueba de Evolución de hidrogeno

El hidrógeno molecular es uno de los productos de la corrosión en sistemas que contienen soluciones acuosas. Al monitorear la cantidad de hidrógeno producido por la reacción de corrosión se puede calcular la velocidad de evolución de hidrógeno y con ella se puede determinar la capacidad de inhibición de un aditivo.

Este método es antiguo y precede a la implementación de métodos electroquímicos pues la información suministrada por esta técnica se puede concatenar de forma eficiente con la información que los métodos posteriores pueden brindar (Baboian, 2005).

El principio de funcionamiento es sencillo. Se construye un sistema que conecta un recipiente, en donde se encuentra la muestra de metal sumergida en el medio electrolítico, a una bureta o cilindro graduado. La bureta debe estar llena de un líquido con densidad adecuada como para ser desplazado por el gas H_2 , como por ejemplo agua. El sistema debe estar cerrado de forma tal que el gas hidrogeno formado en el primer recipiente viaje a la bureta expeditamente y desplace el contenido en la misma. El desplazamiento del líquido se mide y se traduce a volumen de H_2 producido. El sistema montado se muestra en la Figura 8. En este estudio se realizó la medición de evolución de H_2 por duplicado para cada combinación aleación-electrolito.

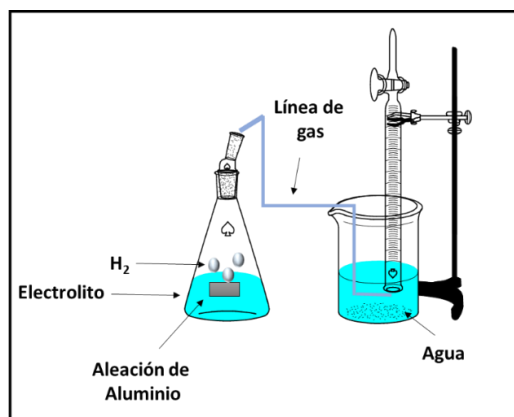


Figura 10. Sistema para la medición de evolución de H_2

2.2 Pruebas electroquímicas de actividad anticorrosiva

Los procesos electroquímicos comprenden el flujo de electrones entre áreas anódicas y catódicas, la velocidad de este flujo corresponde a las velocidades de las reacciones de oxidación y de reducción que ocurren sobre las superficies metálicas. Las técnicas electroquímicas, pueden ser usadas para evaluar el fenómeno de la corrosión y determinar las velocidades de reacción. También permiten identificar y analizar los fenómenos de protección sobre superficies sometidas al efecto de aditivos anticorrosivos. Las pruebas electroquímicas de corrosión ofrecen distintas ventajas sobre la técnica de pérdida de peso y la prueba de observación visual, porque la cinética de la corrosión puede ser cuantitativamente estudiada.

Con las técnicas electroquímicas se pueden estudiar los siguientes tipos de corrosión: uniforme, picadura, galvánica, bajo esfuerzo y hendiduras. Para el desarrollo de estas técnicas se utilizan los siguientes componentes:

- ◆ Electrodo de trabajo: electrodo que está siendo investigado; en este caso particular se utilizan las piezas de aluminio como electrodos de trabajo.
- ◆ Contraelectrodo: permite el paso de corriente a través de la interface que se investiga; se utilizan materiales no contaminantes: carbón, titanio, platino, oro, entre otros.

- ◆ Electrodo de referencia: proporciona una referencia fija de potencial frente a la que se mide el potencial del electrodo de trabajo. Usualmente se utilizan el electrodo de calomelanos caturado (SCE) o el electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl).
- ◆ Fuente de potencial (potenciostato): aplica potenciales determinados al electrodo de trabajo, es decir, se deja pasar una cierta corriente a través del contraelectrodo para fijar la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y referencia. De acuerdo al caso de interés se utiliza como instrumento medidor de la corriente o instrumento medidor del potencial.
- ◆ Celda: recipiente de vidrio en el que se colocan los tres electrodos antes mencionados. (Gómez & Lana-Villarreal, 2008)

A continuación, se describen los principios fundamentales de las dos técnicas electroquímicas utilizadas: curva de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica.

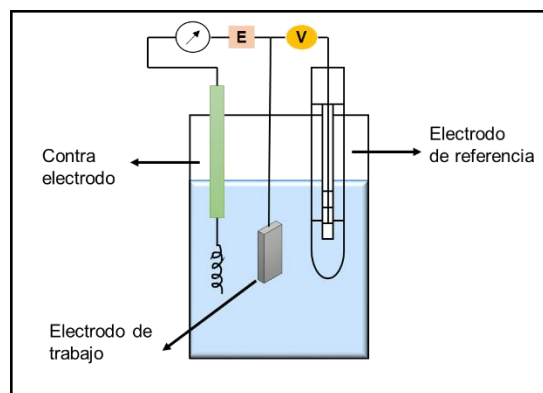


Figura 11. Montaje convencional para celda electroquímica usada en técnicas de corrosión

2.2.1 Polarización lineal

2.2.1.1 Concepto de polarización

Dado que el proceso de corrosión electroquímica corresponde a los procesos que tienen lugar en los electrodos de una celda galvánica, corresponde conocer los potenciales de los mismos cuando a través de ellos circula corriente, es decir

cuando el circuito se ha cerrado (celda cortocircuitada). La determinación de los potenciales de los electrodos de una celda cuando por ellos circula corriente muestra que dichos potenciales varían apreciablemente.

Esta variación en el potencial de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos, se conoce como *polarización*. Es decir que la polarización es el cambio en el potencial de un electrodo a medida que la corriente fluye de o hacia él. Existen diversas causas de la polarización entre ellas consideraremos:

- ◆ Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.
- ◆ Películas de superficie: las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y medio se pongan en contacto, pero también pueden formarse posteriormente como productos de las reacciones de corrosión.

Las sustancias que las constituyen pueden ser sólidas (un producto anódico insoluble, por ejemplo, un óxido) o gaseosas (burbujas de gases como oxígeno o hidrógeno). Estas películas disminuyen o impiden la difusión de iones o sustancias sin carga que forman parte de las reacciones de corrosión (por ejemplo, la llegada de gas oxígeno). Si el electrodo se recubre completamente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y entonces se dice que el metal está pasivado.

- ◆ Existen otras causas de polarización y las cuales suelen actuar simultáneamente y la contribución individual de cada una de ellas no es fácil de estimar. (li, 2003)

2.2.1.2 Curva de Polarización

Las medidas de polarización lineal o resistencia a la polarización, son una forma rápida para medir la velocidad de corrosión uniforme. La técnica de polarización lineal usa los más pequeños intervalos de potencial (con respecto al potencial de corrosión) aplicados a una muestra de metal. Las medidas de polarización lineal

inician en aproximadamente -20 mV con respecto al E_{corr} y terminan en $+20$ mV con respecto al E_{corr} , por esta razón la prueba de polarización lineal es no destructiva.

La pendiente de una línea, es el cambio en sus valores en Y (eje vertical) dividido por el cambio en sus valores en X (eje horizontal). Por lo tanto, la pendiente para una curva de polarización lineal, es el cambio en el potencial dividido por el correspondiente cambio en la densidad de corriente. Esta relación es escrita matemáticamente como:

$$Pendiente = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad [13]$$

La pendiente de esta ecuación tiene unidades de resistencia en ohms cm^{-2} y es llamada resistencia a la polarización denotada por el símbolo R_p , entonces:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad [14]$$

La densidad de corriente está dada por i , y la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , está relacionada con la resistencia a la polarización por medio de la expresión matemática descrita por Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad [15]$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en A cm^{-2} ; R_p es la resistencia a la corrosión en ohms cm^{-2} ; β_a y β_c son las pendientes de Tafel en $V/\text{década}$ o $mV/\text{década}$ de densidad de corriente. La Figura 12 es una gráfica de polarización del potencial (E) contra la densidad de corriente i , de la cual la resistencia a la polarización R_p tiene que ser determinada como la pendiente de la curva en el potencial de corrosión E_{corr} . Es difícil obtener una gráfica lineal para metales o aleaciones que tienen extremadamente bajas velocidades de corrosión (Muñoz, 2008).

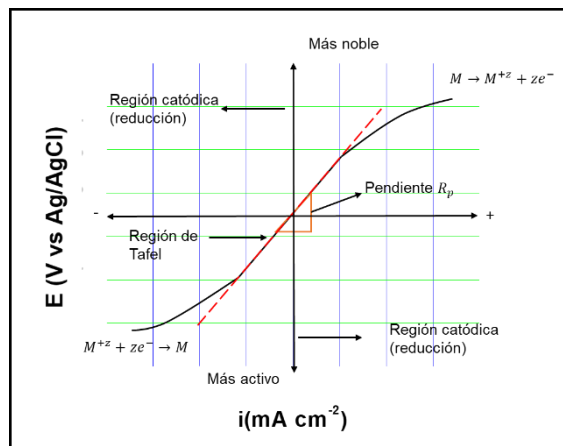


Figura 12. Curva de polarización E vs i

2.2.1.3 Extrapolación de Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel, proporciona otra forma de determinar la velocidad de corrosión de una muestra metálica, de igual forma se puede expresar en unidades de velocidad de penetración o en unidades de velocidad de pérdida de masa. Con las gráficas de Tafel, se puede determinar qué tipo de cinética controla la velocidad de la reacción electroquímica (control por activación o control por difusión). La técnica de extrapolación de Tafel se aplica en un intervalo de -250 mV a $+250$ mV alrededor del E_{corr} . También la aproximación de Tafel puede ser usadas en los datos de polarización lineal cuando se desea mayor precisión en las velocidades de corrosión. La densidad de corriente de corrosión es leída directamente desde una gráfica de Tafel sin la necesidad de calcular las pendientes de Tafel o usar la ecuación de Stern-Geary. La Figura 11 muestra la estructura y las partes principales que componen una gráfica de Tafel.

La dirección positiva del potencial del electrodo de trabajo, indica una condición de oxidación progresiva en dicho electrodo (curva de polarización anódica). La dirección positiva es también llamada dirección noble, porque los potenciales de corrosión de los metales más nobles, tal como el oro, son más positivos que los metales base no pasivos. La dirección negativa del potencial del electrodo de trabajo, a menudo llamada la dirección activa, está asociada con la reducción (curva

de polarización catódica) y consecuentemente con los potenciales de corrosión de metales activos, tales como el magnesio.

La Figura 11 también muestra las pendientes de Tafel β_a y β_c y la extrapolación de las partes lineales de las curvas de polarización (anódica y catódica) para obtener la densidad de corriente de corrosión i_{corr} (Muñoz, 2008).

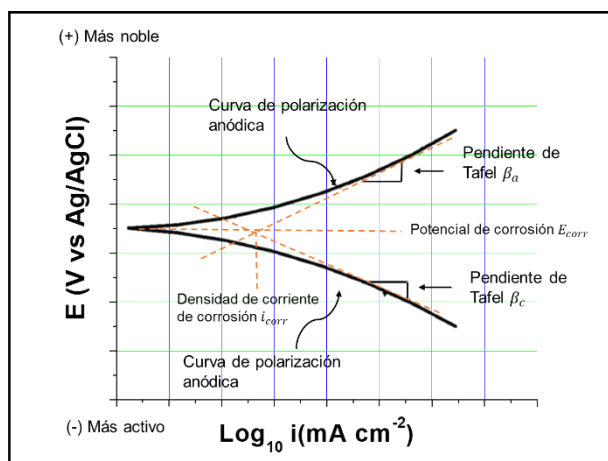


Figura 13. Representación de la aproximación de Tafel

2.2.2 Espectroscopia de Impedancia (EIS)

El método de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es muy útil en la caracterización del comportamiento de corrosión del electrodo. La caracterización del electrodo incluye la determinación de la resistencia a la polarización a la corrosión (R_p), velocidad de corrosión (C_R) y el mecanismo electroquímico. La característica de identidad de este método es que permite el análisis de los datos de impedancia de corriente alterna (CA) de diversos procesos, como por ejemplo la corrosión, que luego se utilizan en el modelado su mecanismo en forma de un circuito eléctrico.

En términos prácticos los métodos de impedancia consisten en aplicar una señal de excitación sinusoidal de pequeña amplitud al sistema bajo investigación y medir la

respuesta, que puede ser corriente, voltaje u otra señal de interés a diferentes frecuencias.

El montaje experimental es prácticamente idéntico al utilizarlo para la medición de las curvas de polarización, pero, a diferencia de este, se mide el decalaje de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias.

Una onda sinusoidal de baja amplitud $\Delta E \cdot \sin(\omega t)$ de una determinada frecuencia ω , se superpone sobre el potencial E_0 de polarización de corriente alterna (AC). Esto da como resultado una respuesta de corriente de onda sinusoidal superpuesta en la corriente alterna $\Delta i \cdot \sin(\omega t + \phi)$. La respuesta de corriente se desplaza con respecto al potencial aplicado (ver Figura 14).

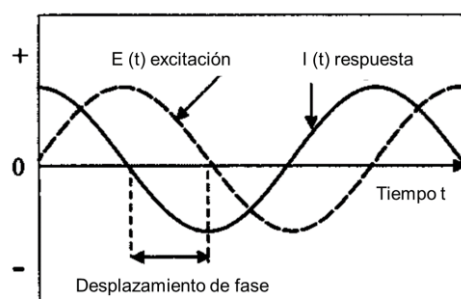


Figura 14. Esquema de la excitación de potencial sinusoidal

La expansión de la serie Taylor para la corriente viene dada por:

$$\Delta i = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E_0 i_0} \cdot \Delta \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 i}{dE^2} \right)_{E_0 i_0} \cdot \Delta E^2 + \dots \quad [16]$$

Si la magnitud de la señal perturbadora ΔE es pequeña, entonces la respuesta puede considerarse lineal en primera aproximación. Entonces se puede suponer que los términos de orden superior en la serie Taylor son insignificantes.

La impedancia del sistema Z_ω puede entonces calcularse usando la ley de Ohm como:

$$Z_\omega(\Omega) = \frac{E_\omega(V)}{i_\omega(A)} \quad [17]$$

La impedancia Z_ω , del sistema es una cantidad compleja con una magnitud y un cambio de fase que depende de la frecuencia de la señal. Por lo tanto, variando la frecuencia de la señal aplicada se puede obtener la impedancia del sistema en función de la frecuencia.

Típicamente en electroquímica, un ámbito de frecuencia de 100 kHz - 0.1 Hz es usado.

Del número complejo pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático apropiado. Además, la impedancia se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares.

En coordenadas polares, la impedancia de los datos es representado por:

$$Z = |Z|e^{j\varphi} \quad [18]$$

Donde $|Z|$ es la magnitud de la impedancia y φ es el cambio de fase. En coordenadas cartesianas la impedancia viene dada por:

$$Z = Z' - j \cdot Z'' \quad [19]$$

Donde Z' es la parte real de la impedancia, Z'' es la parte imaginaria, y $j = \sqrt{-1}$ (Area, 2007).

2.2.2.1 Representación de datos

El gráfico de la parte real de la impedancia contra la parte imaginaria proporciona el llamado *Gráfico de Nyquist*, que se muestra en la Figura 15.

La ventaja del gráfico de Nyquist es que da un rápido resumen de los datos y es posible hacer algunas interpretaciones cualitativas. En el gráfico de Nyquist, el eje real debe ser igual al eje imaginario para no distorsionar la forma de la curva dado que es importante la forma al hacer las interpretaciones cualitativas de los datos. La desventaja del gráfico de Nyquist es que la información de la frecuencia no está presente. Una forma de superar este problema es al etiquetar las frecuencias en la curva.

El módulo de impedancia y el cambio de fase se trazan como una función de frecuencia en dos gráficos diferentes, el *Gráfico de Bode*. Esta es una forma más completa de presentar los datos.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico. Para tal fin existe una amplia variedad de circuitos que modelan diferentes comportamientos electroquímicos.

El análisis de impedancia para cada combinación aleación-electrolito se llevó a cabo durante 8 horas de inmersión de la pieza en la solución. Para cada tiempo registrado se tomaron 3 espectros de impedancia de manera continua.

Las mediciones de polarización e impedancia electroquímica se llevaron a cabo utilizando un potenciostato PGSTAT 302N de Metrohm Autolab.

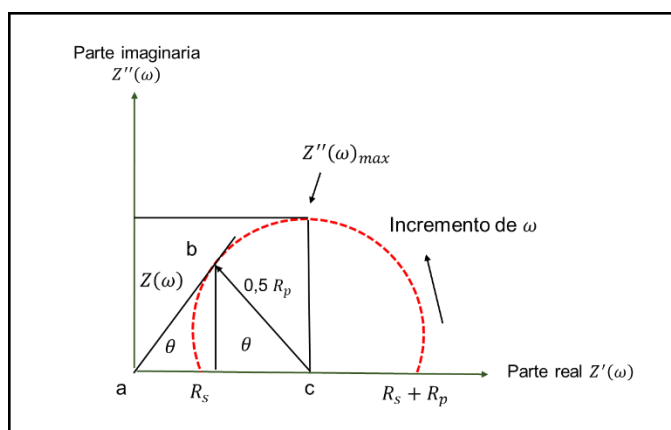


Figura 15. Gráfico de Nyquist ideal

2.3 Pruebas electroquímicas para las baterías

2.3.1 Técnicas de descarga galvanostáticas

Las técnicas galvanostáticas se basan en la aplicación de una densidad de corriente constante a través de la celda durante un tiempo predeterminado. En un experimento

concreto de caracterización electroquímica de los electrodos de una batería, las variaciones en el potencial de la celda se registran y la cantidad de iones insertados

en el electrodo se determinan mediante la ley de Faraday expresada en la ecuación siguiente:

$$x = \frac{i t PM}{nFm} \quad [20]$$

siendo x la fracción molar de producto obtenido, i es la corriente eléctrica que fluye por la batería durante un tiempo t, PM es el peso molecular de la sustancia, n el número de moles, m la masa del electrodo y F la constante de Faraday.

El uso de este método puede realizarse mediante la aplicación de pulsos cortos de corriente, dejando posteriormente relajar el potencial de la celda hasta que se alcancen

valores próximos al equilibrio, o bien dejando pasar la corriente hasta que la celda se

descargue a un valor límite de potencial prefijado. La respuesta de voltaje que se registra en una celda electroquímica cuando es sometida al paso de una corriente constante, sirve para obtener información sobre el sistema electroquímico estudiado. A continuación, se detallan las dos variantes utilizadas (Vélez Santa, 2015).

Todas las técnicas galvanostáticas se realizaron utilizando una estación de trabajo de 12 canales Arbin Instruments BT2143 a temperatura ambiente (25°C). Cada combinación aleación-electrolito se midió por triplicado en ambos tipos de electrolito.

2.3.1.1 Ensamble de monoceldas y baterías

Para realizar las técnicas de descarga galvanostática se utilizaron modelos en 3D de monoceldas y baterías. Para cada combinación aleación-electrolito se probaron tanto monoceldas con electrolito líquido como gel. Las Figuras 16,17 y 18 muestran el detalle del orden de colocación de cada una de las piezas en las monoceldas durante su armado. La forma de armado utilizada para las monoceldas con gel fue

tipo *emparedado*, es decir, la celda se construyó bajo la superposición de sus componentes. El gel utilizado tenía un grosor de 5-7 mm. Por su parte, el modelo de celda líquida tenía capacidad para contener 40 mL de electrolito. En todas las monoceldas se utilizaron piezas de Al de 2 cm² de área. A partir de los resultados obtenidos se diseñaron dos modelos de baterías (4 celdas) tanto con electrolito líquido como gel para una de las combinaciones aleación-electrolito, no obstante, el detalle de estas baterías se discute a profundidad en el capítulo 3.

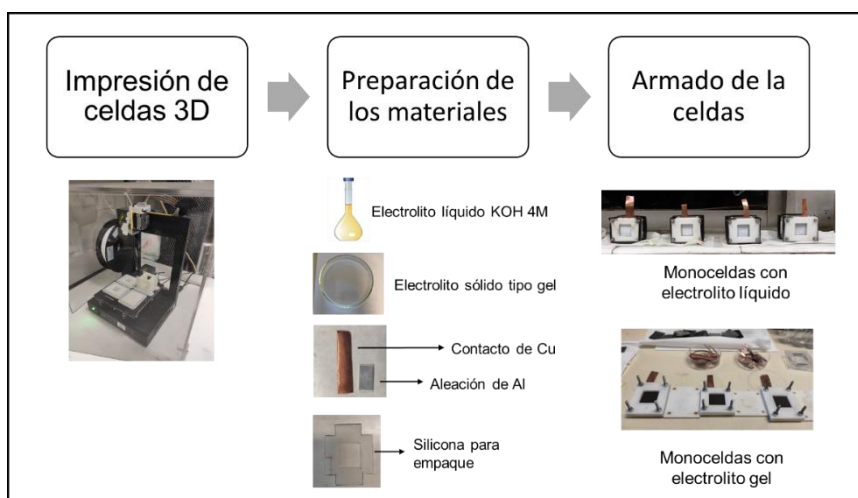


Figura 16. Proceso de trabajo para el ensamble de las monoceldas

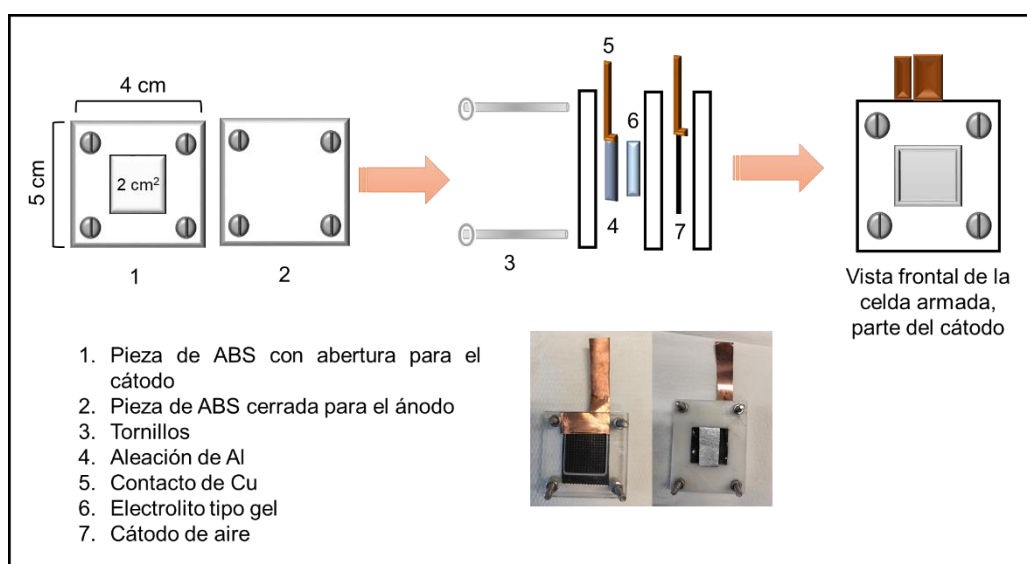


Figura 17. Ensamble de la monocelda para electrolito tipo gel

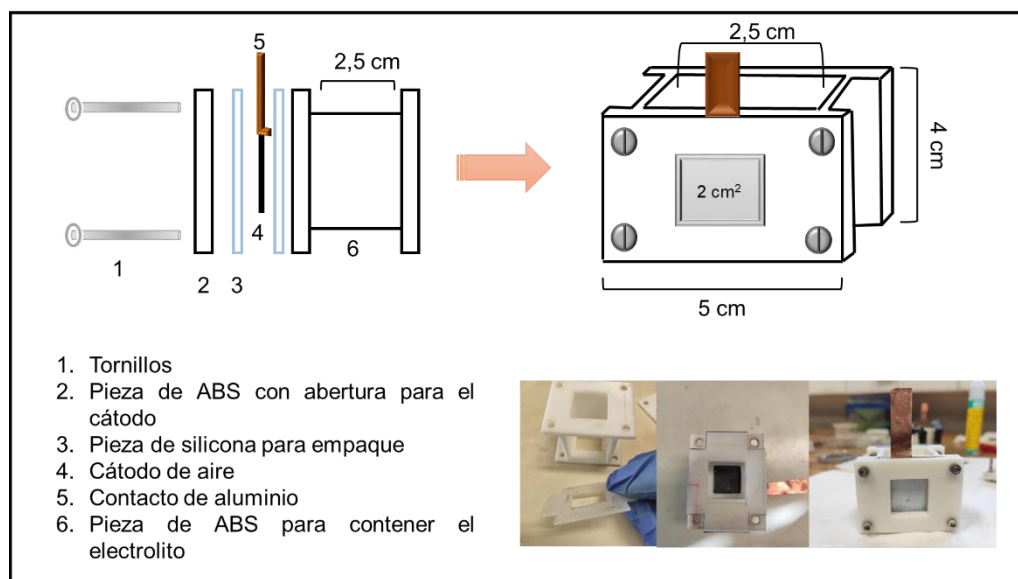


Figura 18. Ensamble de la monocelda para electrolito tipo líquido

2.3.1.2 Desarga galvanostática

La descarga galvanostática de la batería es la técnica más común para la prueba de la batería.

Consiste en la aplicación de una corriente constante (a veces se refieren a corrientes específicas, mA cm^{-2}) mientras se registra el potencial la celda, hasta alcanzar un potencial de corte. Este potencial de corte normalmente se fija con respecto a los requisitos de la aplicación final de la batería (debajo de qué potencial va a resultar fallido).

Los datos de esta medición se registran en una gráfica curva que muestra el cambio del potencial frente a tiempo durante una descarga debido a que cuando una batería se descarga, normalmente se produce una disminución gradual del potencial observado. Una batería completamente cargada generalmente muestra un valor de potencial nominal, que es relativamente plano sobre la curva de descarga. El grado de caída de potencial difiere entre los tipos de batería, variando del 5 al 10% de su

nivel inicial en algunos sistemas y hasta el 50% en otros sistemas. Esta disminución de potencial puede ser causado por una mayor polarización de los electrodos que surge de una relación alterada de reactivos y productos de reacción y/o por una mayor resistencia óhmica. Sin embargo, cuando la batería se descarga hasta aproximadamente el 80% de su capacidad, la caída de potencial se vuelve significativamente mayor y generalmente muestra una fuerte caída caracterizada por un declive en la curva de descarga. La disminución del potencial terminal al final de la descarga puede ser abrupta o gradual.

Por esta razón, se recomienda finalizar la descarga a un cierto potencial de corte, aunque los reactivos aún no se hayan consumido por completo (ver Figura 19) (Kularatna, 2015; Piernas Muñoz & Castillo Martínez, 2018). Para estimar la energía de la celda, es conveniente usar el parámetro de potencial de descarga medio bajo condiciones de descarga dadas, que se define como la integral media o valor aritmético medio del potencial de descarga durante un período de descarga dado τ . También a partir de estos datos se puede obtener el valor de la capacidad de la batería, utilizando la ecuación:

$$C (Ah/g) = \frac{I_d \times t_d}{m_c} \quad [21]$$

Donde, I_d es la corriente de descarga en amperios, t_d es el tiempo de duración de la descarga en horas y m_c es la masa del material anódico consumido durante el proceso de descarga.

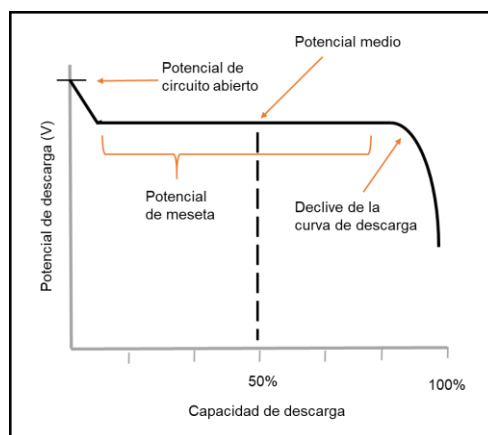


Figura 19. Curva de descarga esperada para el sistema Al-aire

2.3.1.3 Descarga galvanostática OCP-pulsos de corriente

Esta técnica consiste en someter a la batería a una determinada cantidad de ciclos de OCP-pulsos de corriente. En cada ciclo se establecen un tiempo de relajación donde la batería se encuentra en modo de OCP y un tiempo donde la batería es descargada a una corriente determinada,

Este ensayo permite tener un primer vistazo de la recuperación y estabilidad de la batería en condiciones de operación similares a las observadas en aplicaciones reales.

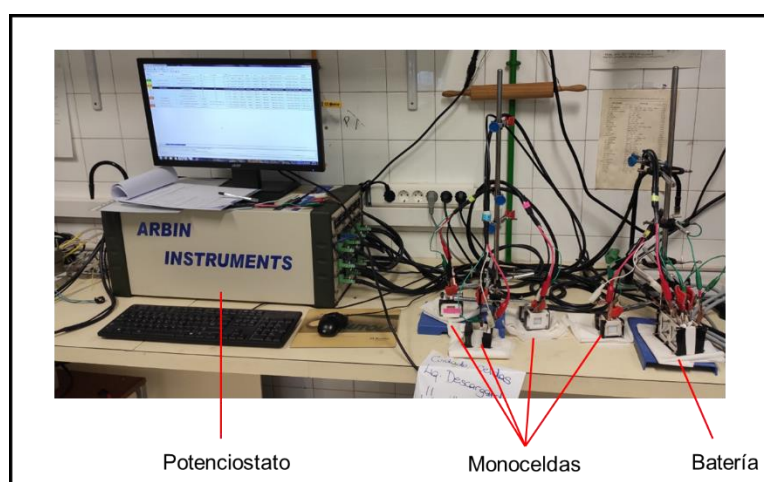


Figura 20. Fotografía del potencióstato durante la medición de descarga de monoceldas y batería

2.4 Análisis de superficie de electrodo

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo, Figura 21) desde unos 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} A hasta unos 10^{-10} - 10^{-12} A. Esta disminución en la intensidad implica una menor

cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} Á supone una emisión de 10^{15} e⁻/seg, mientras que, en la definitiva, de 10^{-12} Á, es de $6 \cdot 10^6$ e⁻/seg (Renau-piqueras & Faura, 1965).

El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen e⁻ secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "*centellador*", donde cada e⁻ dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en aquél, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de e⁻ secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e⁻ secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e⁻.

Los e⁻ secundarios, finalmente, previo paso por un video-amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen.

Concretando, se puede decir que una de las principales características de este instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada, correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubriría a la muestra en series de tiempo, quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que nos informa sobre la apariencia cúbica de material en estudio (Henhapl & Jones, 1971).

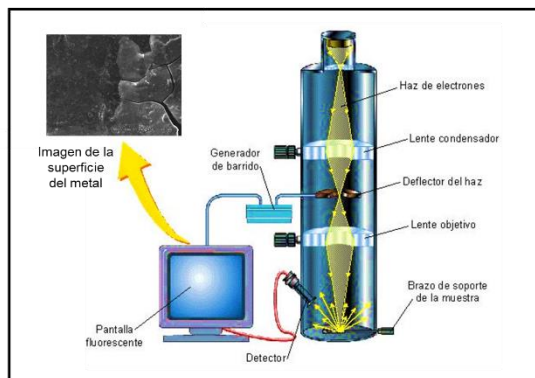


Figura 21. Componentes ópticos y generación de imagen por SEM

2.4.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)

En esta técnica se estimula una respuesta medible de una muestra mediante la incidencia de un haz de electrones o fotones sobre la superficie a analizar. En estado basal un átomo dentro de una muestra contiene electrones sin excitar. Cuando el haz incide se excita un electrón de una capa interna propiciando su expulsión y resultando en la formación de una vacancia de un electrón dentro de la estructura electrónica del átomo. Posteriormente, un átomo de una capa externa de más alta energía llena el hueco en la estructura electrónica del átomo y el exceso de energía de ese electrón es liberada en forma de rayos X. La liberación de rayos X genera líneas espectrales que son altamente específicas de los elementos individuales, por lo tanto, la emisión de rayos X da información que puede ser analizada para caracterizar la muestra.

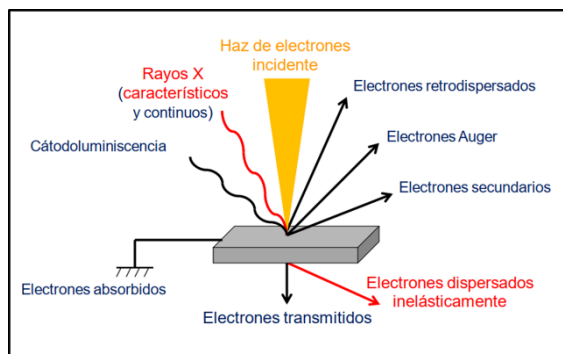


Figura 22. Interacción de los electrones con la materia

Las partes principales este espectrómetro son: el detector, el procesador electrónico y el analizador multicanal. Los cuales trabajan de la siguiente manera: la señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal. El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía del rayo X. Este pulso se convierte en voltaje. La señal se amplifica a través de un transistor (FET), se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un rayo X con una energía específica. De modo que el espectrómetro realiza dos funciones: detecta los rayos X y los separa (dispersa) en un espectro según su energía. El resultado del análisis por EDX es un espectro de “cuentas” vs Energía (STTI, 2012).

Las imágenes de MEB y los espectros de EDS se obtuvieron utilizando un sistema INCAx-sight (Oxford Instruments) equipado con un microscopio electrónico Hitachi S-300 y un espectroscopio de dispersión de energía de rayos X. Las piezas analizadas por MEB y EDX fueron piezas de Al previamente usadas en el ensayo de evolución de H₂.

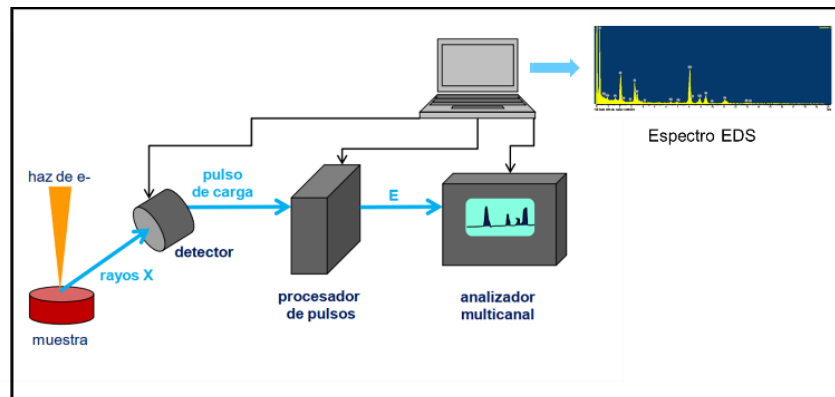


Figura 23.Partes principales del espectrómetro de EDX

2.5 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles

vibracionales en una molécula. Los espectros mostrados en este escrito se llevaron a cabo en el modo ATR (de su acrónimo en inglés “*Attenuated Total Reflectance*” o *Reflectancia total atenuada*). En este método de medida se usa un accesorio consistente en un bloque trapezoidal de diamante transparente al infrarrojo, sobre el cual el haz incide con un ángulo menor al ángulo crítico, sufre reflexión interna hasta emerger por el otro extremo (en este caso en un sólo rebote). A pesar de la reflexión interna, parte de la radiación penetra algo más allá de la superficie del prisma. Si hay un material inmovilizado sobre la superficie, éste absorberá parte de la radiación y la reflexión interna quedará atenuada. La extensión de la penetración de la muestra para radiación infrarroja es del orden de 10^{-4} - 10^{-3} cm, suficiente como para poder observar el espectro de un compuesto absorbido sobre la superficie (Jayasooriya, 1991).

Esta técnica se ha utilizado extensivamente en este trabajo en sólidos como los polvos, geles y reactivos químicos implicados.

La espectroscopía infrarroja proporciona información acerca de la estructura de las moléculas a través de las energías de los movimientos vibracionales de las mismas. La interpretación de los espectros IR se lleva a cabo a través de los parámetros de las bandas: frecuencia, intensidad y anchura (Vélez Santa, 2015).

Los espectros recogidos se llevaron a cabo en un equipo Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 con detector de alta sensibilidad MCT-A.

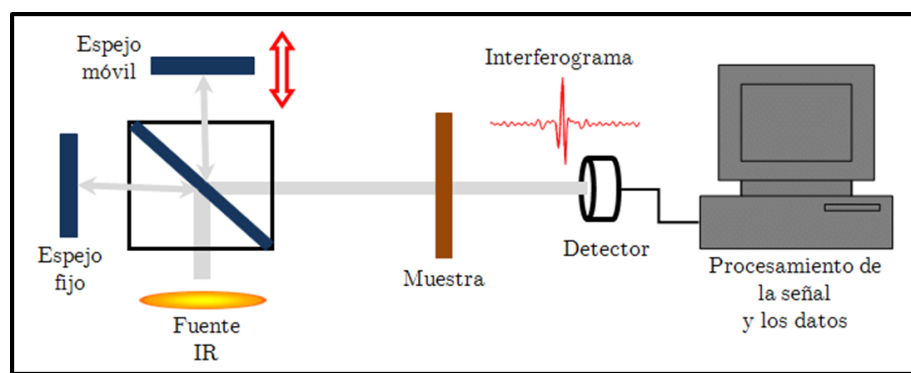


Figura 24. Principio de funcionamiento de la espectroscopía infrarroja

2.6 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no destructiva (Jayasooriya, 1991).

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia.

La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada.

La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente (Vahl et al., 1992).

Las variaciones de frecuencias observadas en el fenómeno de dispersión de Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidas a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno

de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de energía molecular.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- ◆ Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que no el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- ◆ Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
 - El fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes.

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes (Figura 25).

Cada material tendrá un conjunto de valores de ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman (LESLIE et al., 1881).

Debido a los fenómenos antes descritos, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

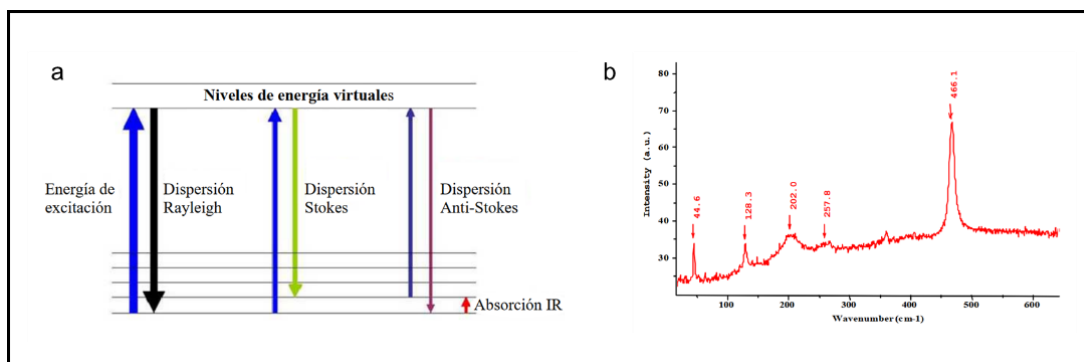


Figura 25. a) Esquema de las diferentes dispersiones del efecto Raman b) espectro de desplazamiento Raman típico

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman; en estos casos, podría resultar de interés medir el espectro anti-Stokes ya que a estas frecuencias, aunque el efecto Raman es más débil, también lo es el efecto de la fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman en la parte anti-Stokes del espectro, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes (Sala, 1996).

En este trabajo se empleó un Microscopio Raman Confocal Alpha-300R (WITec GmbH, Alemania), con una excitación láser de longitud de onda $\lambda = 532$ nm. Se tomaron tres espectros de cada muestra de Al estudiada para obtener un espectro promedio.

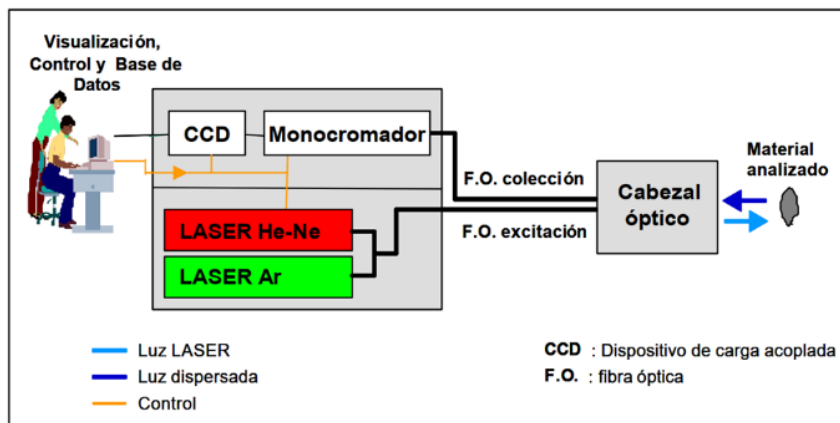


Figura 26. Esquema básico del funcionamiento de la espectroscopía Raman

Capítulo 3: Resultados y Discusión

En esta sección se incluye el análisis de los resultados producidos en la investigación anteriormente descrita. La información se presenta en el formato tipo artículo debido a que será sometida a revisión para ser expuesta en dos publicaciones dentro de una revista de acuerdo al contenido (*Journal of Power Sources*).

Aditivos Anticorrosivos para el Electrolito Alcalino de las Baterías Al-aire: NH₄VO₃ y Polioxometalatos

Esta investigación analiza la actividad anticorrosiva de los aditivos PMo₁₁Al, PMo₁₁AlV_{0.5}, NH₄VO₃, NH₄VO₃ + CMC y ZnO en tres aleaciones de aluminio comercial mediante la aplicación y correlación de una serie de ensayos. Se utilizan la prueba de evolución de gas hidrogeno, las técnicas electroquímicas de medición del circuito abierto (OCP), la medición de curvas de polarización y de espectros de impedancia (EIS). Además, se lleva a cabo la caracterización de las superficies de las aleaciones tratadas con electrolito enriquecido en aditivo anticorrosivo por medio de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia Raman. Las aleaciones de aluminio estudiadas fueron la Al7475, Al6062 y Al5052. Cabe resaltar que el estudio toma un grado de complejidad importante al valorar la conducta electroquímica de las tres aleaciones frente a cinco diferentes combinaciones de electrolito-aditivo.

Para las aleaciones Al7475 y Al6062 la prueba de evolución de H₂ mostró una disminución más pronunciada en la velocidad de evolución de H₂ y la corrosión al emplear NH₄VO₃ y NH₄VO₃ + CMC en el medio electrolítico. Mientras tanto, la aleación Al5052 muestra susceptibilidad al efecto de la mayoría de los aditivos incluyendo el PMo₁₁Al. A través de la medición del potencial de circuito abierto se pudo determinar la reacción química que se ve modificada gracias a la presencia de cada aditivo y con ello clasificarlos como de tipo anódico, catódico o mixto. Esta prueba arrojó el primer indicio del bajo impacto de los aditivos sobre la aleación Al6062.

Por su parte, las curvas de polarización apoyaron los resultados previos y mostraron que la inhibición de la corrosión es significativa para las Al7475 y Al5052 cuando se emplean los aditivos NH₄VO₃ y NH₄VO₃ + CMC. Los espectros de SEM y Raman confirmaron la incorporación de especies de vanadato +5 y +4 en forma de capas poliméricas o agregados como parte de una cubierta protectora sobre la superficie metálica. El establecimiento, estabilización y deterioro de las capas protectoras se siguió empleando espectroscopia de impedancia, las capas más estables fueron observadas en las aleaciones Al6062 y Al5052.

También la formación de otros compuestos intermetálicos a base de silicio y magnesio jugaron un rol dentro de la respuesta electroquímica de cada aleación.

Finalmente, se seleccionaron a el NH_4VO_3 y $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ como los mejores aditivos anticorrosivos con potencial para probar dentro baterías Al-aire.

Anticorrosive Additives for Alkaline Electrolyte in Al-Air Batteries: NH_4VO_3 and Polyoxomethalate

This research analyzes the anticorrosive activity of the PMo_{11}Al , $\text{PMo}_{11}\text{AlV}_{0.5}$, NH_4VO_3 , $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ and ZnO additives in three commercial aluminum alloys through the use of the following electrochemical techniques: open circuit measurement (OCP), polarization curves and impedance spectroscopy (EIS). The obtained results were correlated with the scanning electron microscopy images and Raman spectra of the alloys surface treated with electrolyte containing anticorrosive additives.

The aluminum alloys studied were Al7475, Al6062 and Al5052. It should be noted that the work has a significant difficulty level because it evaluates the electrochemical behavior of the three alloys against five different combinations of additive-electrolyte.

Some of the most outstanding data is that for Al7475 and Al6062 alloys the NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ showed great effect of decreasing the H_2 evolution and corrosion rate in alkaline medium. Meanwhile, Al5052 alloy shows susceptibility to the activity of most additives including PMo_{11}Al .

Moreover, it was possible to determine which chemical reaction was modified by each additive and thereby classify them as anodic, cathodic or mixed through the measurement of the open circuit potential. Also, according to this test the additives had low reactivity over Al6062 surface.

On the other hand, the polarization curves supported the previous results and showed a significant corrosion inhibition for Al7475 and Al5052 when NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additives are used. Besides, it was found the incorporation of +5 and +4 vanadate species in the form of polymeric layers or aggregates as part of a protective film on the metal surface by examining SEM images and Raman spectra. Therefore, it was used impedance spectroscopy to follow the growth, stabilization and deterioration of the protective layers. As a result, the most stable layers were

observed in the Al6062 and Al5052 alloys. Additionally, it was found the formation of intermetallic compounds based on silicon and magnesium which suggests their interference within the electrochemical response of each alloy. Finally, NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ were selected as the best anticorrosive additives with the potential to be implemented in Al-air batteries.

Anticorrosive Additives for Alkaline Electrolyte in Al-Air Batteries: NH_4VO_3 and Polyoxomethalates.

A.P. Atencio^{1,2} J.R. Aviles³, D. Bolaños², R. Urcuyo^{1,2}, M.L. Monter³, D. González-Flore^{1,2} and P. Ocon³*

¹*Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) y Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 11501 2060 Sabanilla de Montes de Oca, San José, Costa Rica*

²*Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales(CICIMA) y Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 11501 2060 Sabanilla de Montes de Oca, San José, Costa Rica*

³*Facultad de Ciencias C/ Tomás y Valiente nº 7. 28049-Madrid Universidad Autónoma de Madrid, España*

e-mail: pilar.ocon@uam.es

Abstract

Aluminum-air batteries are a very promising alternative for portable energy storage due to their high theoretical volumetric capacity. However, one of the major issues to overcome in this technology is the corrosion of aluminum in alkaline electrolytes that limits that capacity. One low cost alternative to solve that problem is the use of anticorrosive additives in the electrolyte. In this study we explored heteropolyacids (HPAs) $\text{H}_5\text{PMo}_{11}\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{AlO}_{40}$ as possible anticorrosive additives in Al7475, Al6062 and Al5052 commercial alloys. We also investigated the anticorrosive properties of NH_4VO_3 to understand better the effect of vanadium alone. We compared the effect of those additives to zinc oxide (ZnO), an additive that has been used more broadly used in the context of Aluminum-air batteries. We observed that from the HPAs, only $\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{AlO}_{40}$ in combination with Al5052 showed anticorrosive activity. ZnO did not present anticorrosive properties for Al6062 alloy, meanwhile NH_4VO_3 presented anticorrosive properties for all three alloys showing to be a more versatile anticorrosive. Combination of NH_4VO_3 with

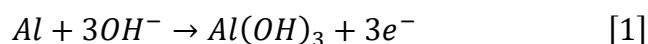
carboximethyl cellulose (CMC) showed to improve the stability of the protective layer over the electrode while keeping the anticorrosive properties. By 2D Raman imaging we observed formation of polymeric forms of tetrahedric vandates with vanadium in +5 oxidation state over the surface of three alloys suggesting that those species are important for the anticorrosive properties. We concluded that NH_4VO_3 and combined with CMC is a promising alternative for anticorrosive in the alkaline electrolyte of Aluminum-air batteries.

Introduction

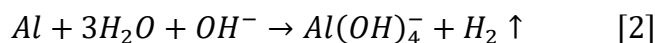
The rising of renewable energy around the globe requires of new methodologies of energy conversion and storage. Batteries will definitively play a key role in energy handling paradigm for the next decades (C. Wang et al., 2019). In that context, lithium batteries have been positioned as the front runner of all battery technologies, especially for portable applications such as electronic devices and electric vehicles (Elia et al., 2016). However, in the last decade, commercial lithium batteries have not appreciably increased their capacity (Leisegang et al., 2019). For that reason, the search for post lithium technologies with improved capacity have become key for future energy applications.

Aluminum-air batteries have a series of outstanding characteristics (cell voltage of 2.4 V in an alkaline electrolyte, high theoretical energy density of 8076 Wh kg^{-1}) which makes them suitable candidates for post lithium technological applications such as their use in electrical vehicles (EVs) (Pino, Chacón, Fatás, & Ocón, 2015). Aluminum has four times more volumetric capacity than lithium (8.0 versus 2.0 Ah/cm^3) meanwhile the mass capacity is similar (3.0 and 3.8 mAh/g for Al and Li respectively) (Ren et al., 2019). This means that with the same volume, a car with a battery based on aluminum could have from two to six times more travel range. Aluminum has other praises such as its recyclability, abundance and price that makes it a very interesting candidate to substitute lithium. In aqueous medium and neutral pH, aluminum suffers passivation of the surface which usually goes in detriment of the potential and current of the battery (Q. Li & Bjerrum, 2002). For that

reason, it is usually preferable to use alkaline electrolytes. In general, the net anodic reaction of the battery in alkaline solution is considered to be:



However, one of the major challenges to overcome in this batteries is corrosion of the aluminum anode. In alkaline medium, aluminum-air batteries lose much of their useful energy in a parasitic corrosion reaction that consists in the reduction of water over the Al anode that leads to the evolution of H₂:



To avoid this phenomenon, two approaches have been used, the first is to use pure aluminum with minimal amounts of other elements such as: Ga, In, Pb, Mg, Ca, Sn, Zn, Mn, Hg and Cd. These alloying elements have high hydrogen overpotential and help to reduce hydrogen evolution and self-corrosion. The second method is to modify the electrolyte by adding inhibitors, additives, or compound agents. (Moghadam, Shabani-nooshabadi, & Behpour, 2017) Nevertheless, it is very expensive to use high purity aluminum, therefore and for practical purposes it is better option to implement commercially available aluminum alloys. (Pino et al., 2015). To improve the capacity on those alloys, the use of anticorrosive additives has been thoroughly studied by placing them as a versatile and low-cost alternative.

One of the most used anticorrosive in the context of alkaline electrolytes for aluminum air batteries is zinc oxide (Ma et al., 2018). It has been proposed that the mechanism of inhibition involves formation of zincate and metallic zinc species. It is well-known that ZnO is usually used as an anticorrosive additive for Al7475 and Al5052 alloys (Pino, Chacón, Fatás, & Ocón, 2015a; Zhu et al., 2019). Zinc oxide has low solubility in alkaline electrolytes and tends to form a thick spongy layer over the electrode that can go in detriment of the current stability of the battery and limits its applications in gel and liquid electrolytes.

The most effective inhibitors of corrosion for aluminum alloys are hexavalent chromates compounds. However, since chromate is very polluting for the environment chromate-like oxoanions such as molybdates, permanganates,

tungstates and vanadates are currently being studied. (Aluminumlegierung, 2017, Kharitonov et al., 2018) In order to find new more versatile anticorrosive additives in the context of applications in aluminum-air batteries, in this study we decided to test the anticorrosive activity of two heteropoly acids (HPAs): $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$, that contains aluminum and vanadium and we will call ($PMo_{11}AlV_{0.5}$) and the version of it without vanadium $H_6PMo_{11}AlO_{40}$ that we will call ($PMo_{11}Al$). We also studied the compound NH_4VO_3 to study the effect of vanadium alone. HPAs are being explored and used in multiple fields and even some similar compounds have already been tested as additives in redox flow batteries (Chen, Symes, & Cronin, 2018). However, to the best of our knowledge there are no studies. using them as anticorrosive additives in aluminum alloys. On the other hand, there are several studies using NH_4VO_3 as anticorrosive additive at near neutral pH in different aluminum alloys. But not many studies have approached using it as anticorrosive in alkaline electrolytes used in aluminum air batteries. NH_4VO_3 for example has been tested in AA7075 and AA16061 alloys were it showed very interesting anticorrosive properties (Ralston & Buchheit, 2013).

In order to test the anticorrosive activity of the additives in this study we used three commercial alloys: Al7475, Al6062 and Al5052, whose major alloy elements are zinc, silicon-magnesium and magnesium respectively. We used different corrosion studies such a hydrogen evolution, corrosion rate, polarization plots, impedance and 2D Raman imaging to determine the best combinations of additive-alloy with promising properties to be implemented in aluminum-air battery prototypes.

Experimental

Reagents

It was used carboxymethylcellulose sodium salt, low viscosity from Sigma Aldrich. Also aluminum chloride hexahydrate, molybdenum oxide, ammonium metavanadate, zinc oxide and sodium hydroxide all of them were >99% purity from Sigma Aldrich.

Table 1. Chemical compositions of the different grades of commercial aluminum alloys (wt. %)

Alloy	Zn	Mg	Si	Cr	Fe	Mn	Cu
7475	6,20	2,60	0,10	0,25	0,12	0,06	1,90
6062	0,25	1,2	0,80	0,14	0,70	0,15	0,40
5052	0,10	2.80	0,25	0,35	0,40	0,10	0,10

Preparation of heteropolycompounds

Synthesis of the Keggin type heteropolyacid $H_6PMo_{11}AlO_{40}$

The $H_6PMo_{11}AlO_{40}$ was synthesized according to Romanelli (Romanelli, Bennardi, Palermo, & Vázquez, 2007). A mixture of H_3PO_4 85% (0.58 g (0.01 mol)), $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (1.21 g (0.005 mol)) and MoO_3 (14.4 g (0.11 mol)) was suspended in 150 ml of distilled water. The mixture was stirred for 6 h at 80°C. After cooling down to room temperature and removal of insoluble polymolybdates, the heteropolyacid solution was evaporated and dried at 85°C for 24 h. After that, yellow crystals of $H_6PMo_{11}AlO_{40}$ were obtained.

Synthesis of the Keggin type heteropolyacid $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$

The $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$ was synthesized according to Romanelli (Romanelli et al., 2007). A stoichiometric mixture of 0.58 g (0.01 mol) of H_3PO_4 85%, 0.6 g (0.0025 mol) of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 0.22 g (0.0012 mol) of V_2O_5 and 14.4 g (0.11 mol) of MoO_3 was suspended in 150 ml of distilled water. The mixture was stirred for 6 h at 80°C. After cooling down to room temperature and removal of insoluble molybdates and vanadates, the heteropolyacid solution was evaporated and dried at 85°C for 24 h. After that, yellow orange crystals of $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$ were obtained.

Infrared and Raman Spectroscopic Analyses

The main IR bands of $H_6PMo_{11}AlO_{40}$ were 1060 (P-Oa), 866 (Mo-Ob-Mo), 787 (Mo-Oc-Mo) cm^{-1} and the Raman peak were 945, 469, 1456 and 1766 cm^{-1} . For the $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$ the main IR bands were 1047 (P-Oa), 947 (Mo=Od), 879 (Mo-Ob-Mo), 736 (Mo-Oc-Mo) cm^{-1} and the Raman peak were 488, 928, 1464, 1515 and 1764 cm^{-1} . Spectra are shown in the supporting information (Figures S1).

Preparation of materials

Ammonium vanadate 0.5 M, zinc oxide 0.025M, the heteropolyacid $H_6PMO_{11}AlO_{40}$, and $H_5PMO_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$ 10 mM were evaluated as anticorrosive for three commercial aluminum alloys with different metal compositions Al7475, Al6062 and Al5052 in 2 M KOH solution. All experiments were carried out with aluminum samples previously polished. The size of the samples was 20 mm x 10 mm.

Hydrogen evolution test

Concentrations of additives in alkaline solutions were NH_4VO_3 0.5M, ZnO 0.025M, $PMO_{11}AlV_{0.5}$ 10 Mm, $PMO_{11}AlV_{0.5}$ 10Mm, NH_4VO_3 0.5 M + CMC 10 g L⁻¹. The hydrogen produced by each alloy in 25 mL of 2 M KOH solution with different additive was measured by the method of collecting hydrogen gas. The aluminum samples (area: 4 cm²) were placed in an airtight container connected to a burette (Figures S2 of SS). The total immersion time was 30 minutes and the displaced volume of water was read every 5 minutes. This measurement was repeated twice for each additive with the three alloys.

The hydrogen evolution rate (E_r) over the immersion period was calculated according to Equation (1):

$$E_r = \frac{V_{H_2}}{A \times T} \quad [3]$$

where E_r is in mL cm⁻² min⁻¹, A is specimen area (in cm²), V_{H_2} is the volume of hydrogen gas collected (in mL), and T is the immersion period (in min). The corrosion rate (C_r) was calculated as follows:

$$C_r = \frac{m_{Al}}{A \times T} \quad [4]$$

where C_r is in mg cm⁻² min⁻¹, A is specimen area (in cm²), m_{Al} is the aluminum weight lost during the test (in mg), and T is the immersion period (in min). Con las mismas muestras son dos cálculos diferentes a partir de los resultados.

Electrochemical measurements

The electrochemical experiments consisted in electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarisation curves were carried out at 25°C with three electrodes system in a PGSTAT 302N from Metrohm Autolab. The reference electrode was the Ag/AgCl electrode, the counter electrode was a Pt wire and the working electrode were each of the alloys (exposure area: 0.5 cm²). As mentioned before the electrolyte was 2 M KOH solution with different additives.

The polarisation curves were measured in the potentials from ± 400 mV around the corrosion potential at a sweep rate of 0,5 mV s⁻¹. The alloys pieces (exposure area: 0.5 cm²) were immersed in the 2M KOH-additive solution for 30 minutes. During this period the E_{OCP} was measured and subsequently the respective polarization curve was carried out. EIS measurements were carried out under frequency range from 0.01 Hz to 100 kHz at open circuit potential after 30 min immersion and the sinusoidal voltage amplitude was 0,01 mA.

Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

The alloys samples resulting from the H₂ evolution test were used in the microscopy studies to observe surface morphology and determined the composition of the Al surface after immersion in the electrolytic solution with additives. A Hitachi S-300 scanning electron microscope (SEM) and an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) system equipped with an INCAx-sight (Oxford Instruments) were used.

Raman spectroscopic experiments

All Raman spectra in this work were acquired on a WITec Alpha 300R Raman microprobe system. Each of the alloys were immersed in KOH 2M-NH₄VO₃ 0.5M for 30 minutes (area: 4 cm²). After drying the pieces single raman spectras were acquired with 532 nm excitation at a power of 20 mW and an integration time of 5 s with 100 accumulations. Raman measurements were replicated on three different areas of samples. Also an 2D area mapping was carried out twice for each piece (points per line: 50x50, area: 2500 μm²).

Results

Hydrogen evolution test

The evolution rate of hydrogen and corrosion data for the different alloys exposed to 2M KOH solutions containing the different additives are shown in [Figure 1](#).

In general, for all HPAs solutions used, there was no corrosion inhibition in Al7475, Al6062 and Al5052 alloys, except for PMo₁₁Al that showed a significant decrease in the rate of corrosion and evolution of hydrogen for Al5052 alloy.

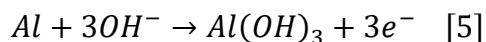
Al7475: the NH₄VO₃ + CMC solution produces a greater decrease in the evolution of H₂ compared with the rest of the additives followed by the ZnO and the NH₄VO₃.

Al6062: the evolution of H₂ and corrosion rate are clearly reduced when the additive used is NH₄VO₃, its effectiveness is only comparable with the combined action of NH₄VO₃ + CMC. Interestingly, ZnO does not appreciably decrease the H₂ production rate.

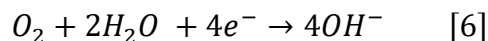
Al5052: this alloy, is more susceptible to the additives, again NH₄VO₃ and NH₄VO₃ + CMC lead to an appreciable decrease in the evolution of H₂. ZnO also decreases the H₂ generation reaction.

Open circuit potencial

According to (Kharitonov et al., 2018) the changes in the open circuit potential (E_{OCP}) of alloys in solutions with additives show the way in which the anticorrosive is working to decrease the corrosion current density (i_{corr}). This decrease can be generated through a decrease in the kinetics of the cathodic or anodic reaction in the electrode which results in a change of 85 mV in the E_{OCP} towards one or the other direction; however, if the change does not exceed this value then the inhibitor is mixed type. In our system the reactions that can be affected are the anodic dissolution of Al:



And the cathodic reaction is the reduction of O₂:



The open circuit potentials for each alloy-additive combination were tabulated in [Table S1](#).

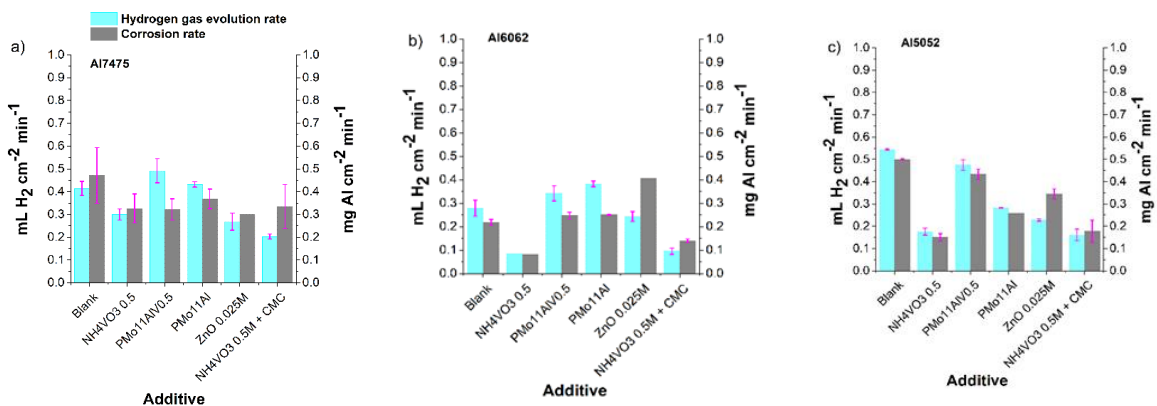


Figure 27: Hydrogen production and corrosion rate measurements in 2 M KOH for aluminum alloys: a) 7475 b) 6062 c) 5052. The corresponding raw measurements are shown in the supporting information ([Tables S2-S4](#))

Al7475: this alloy in the blank solution had an E_{OCP} $-1,4043 V_{vsAg/AgCl}$ which moved to more positive values (E_{OCP} $-1,3037V$ and $-1.3018 V$) in the solutions of HPAs and NH_4VO_3 so these three additives modify the dissolution mechanism of aluminum. Regarding ZnO and $NH_4VO_3 + CMC$ the change was towards more negative E_{OCP} values, that is to say, that the anticorrosive effect of both additives consists in suppressing cathodic kinetics in the electrode.

Al6062: This case is particularly interesting because none additive changes the E_{OCP} beyond the reference value (85 mV). So the additives affect both reactions to some extent. In detail it can be said that both NH_4VO_3 and $NH_4VO_3 + CMC$ slightly change the OCP in the cathodic direction while the rest of the additives do so in the anodic direction.

Al5052: NH_4VO_3 , $NH_4VO_3 + CMC$ and ZnO are cathodic inhibitors (E_{OCP} $-1,6123V$, $1,5635V$ and $-1,6123V$) while HPAs are mixed type, which change the potential towards the cathodic direction.

Table 2. Corrosion parameters for Al7475 alloy

Additive	Corrosion rate (mg cm ⁻² min ⁻¹)	E _{corr} /V _{vsAg/AgCl}	i _{corr} /mA cm ⁻²
Blank	0.471	-1.320	25.22
NH ₄ VO ₃ 0.5M	0.326	-1.303	11.89
PMo ₁₁ AlV _{0.5}	0.322	-1.292	28.84
PMo ₁₁ Al	0.368	-1.299	21.36
ZnO 0.025M	0.300	-1.481	11.32
NH ₄ VO ₃ 0.5M + CMC 10g/L	0.335	-1.526	5.29

Polarization curve measurements

The values of corrosion current density (i_{cor}) for each alloy-additive set are summarized in [Table S2-S4 of SS](#). The values calculated for the anodic (β_a) and cathodic Tafel slopes (β_c) as well as the percentage of inhibition ($\eta_a\%$) found for each additive are detailed in [Table S2-S4 of SS](#)

Al7475: the highest $\eta_a\%$ was 72% corresponding to the solution containing NH₄VO₃ + CMC followed by ZnO and NH₄VO₃ with values of 49 and 29% respectively, which is in agreement with the data found in the H₂ evolution test.

The β_a and β_c of the solutions with NH₄VO₃ has a decrease (β_c Blank: -289mV/ β_c NH₄VO₃: -273 mV, β_a Blank: 337 mV/ β_a NH₄VO₃: 374 mV) revealing that vanadate cannot be classified as a single type of inhibitor, because it has a strong combined effect that suppresses the cathodic reaction and slows the dissolution of aluminum. The effect of NH₄VO₃ + CMC on Tafel slopes also suggests a complex synergistic combination.

Al6062: the NH₄VO₃ + CMC has a $\eta_a\%$ of 20% followed by NH₄VO₃ (11%), ZnO and PMo₁₁Al have similar percentages. The polarization curves of Al6062 supports the mixed effect of NH₄VO₃ and NH₄VO₃ + CMC inhibitors for this alloy, partially tending to suppress the cathodic reaction. (J. Liu et al., 2016)

Al5052: the $\eta_a\%$ for solutions with NH₄VO₃ and NH₄VO₃ + CMC are 19 and 48% followed by PMo₁₁Al (17%) and finally ZnO (15%).

In the Al5052 alloy, NH₄VO₃, NH₄VO₃ + CMC and ZnO showed a strong inhibition of cathodic kinetics (β_c Blank: -304 mV, β_c NH₄VO₃: -246 mV, β_c NH₄VO₃+cmc: -292

mV β c ZnO: -238 mV), only NH_4VO_3 and PMo_{11}Al showed a decrease in the anodic slope.

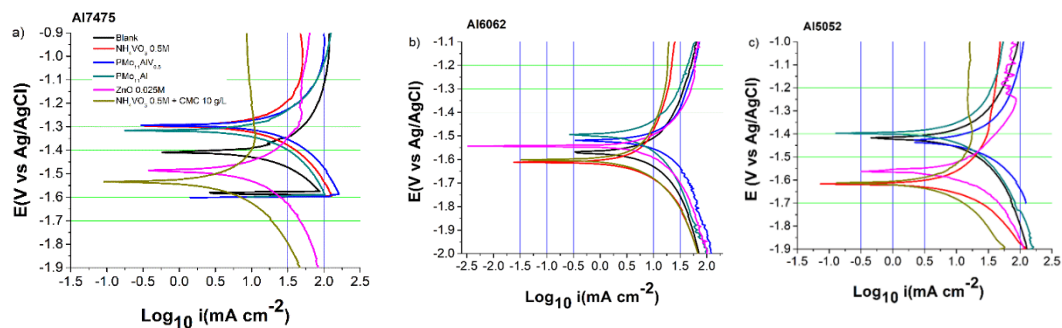


Figure 28. Polarization plots in 2 M KOH and scan rate 1 mV s^{-1} for aluminum alloys a) 7475, b) 6062 and c) 5052

EIS measurements

The Nyquist plots for Al7475, Al6062 y Al5052 using ZnO, NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ combinations are shown in Figure 3. The Nyquist plot for the blank solutions containing only KOH 2M remains quite constant within the noise for Al6062 and Al5052 alloys. Meanwhile for Al7475 alloy the behaviour seems to be more complex with variations throughout time.

Al7475: For NH_4VO_3 additive there is a decrease in the amplitude of the semicircle with time, which suggests the possibility of an unstable layer on the surface or a dynamic dissolution process involved. While the $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ shows a traditional Nyquist plot for an anticorrosive that forms a stable film over the alloy. The ZnO additive shows a constant behavior since the first measurement that suggests a stable layer that is formed since the beginning.

Al6062: NH_4VO_3 additive shows a slight increase in the semicircle amplitude that suggests formation of protective layer over the surface of the alloy. A similar behavior is observed for $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additive. The ZnO additive on the other hand shows more noisy measurements, but within the noise the measurements it remains roughly constant, suggesting again the formation of a stable layer on the surface.

AI5052: NH_4VO_3 additive initially shows two semicircles that are transformed into one with time. This suggests a dynamic process of formation of the anticorrosive layer over the electrode. NH_4VO_3 + CMC shows a stable layer since the beginning of the measurements. Moreover, impedance measurements for ZnO additive remains constant throughout time, but in this case there seems to be a diffusion limitation. This limitation could come from formation of a more compact layer over the electrode that limits the mass diffusion.

Surface analysis

SEM images for the main alloy-additive couples are shown in [Figure 4](#).

AI7475: The blank sample shows the formation of a thick layer upon corrosion which is composed of flakes. In general, the surface of the blank after corrosion contains Mn, Cu, Zn and Fe intermetallic elements. The sample treated with the NH_4VO_3 additive shows a very similar structure to the blank sample but it has incorporated vanadium on its composition. The structure in the sample treated with ZnO additive is different. In this case the zinc oxide recovers the surface of the alloy, which is observed as a layer with spongier consistency. [Figure S48-S53 of SS](#).

AI6062: The blank samples show formation of a smoother surface than in the case of the AI7475 alloy. The EDX analysis showed mostly traces of Mn and Fe intermetallic elements. The sample treated with the NH_4VO_3 additive shows incorporation of vanadium on the surface of the alloy, that also contains flakes in the structure but of much smaller size than in the case of the AI7475 alloy. Meanwhile, the sample treated with ZnO additive shows formation of a porous zinc oxide layer over the alloy. [Figure S54-S63 of SS](#).

AI5052: The blank sample also shows the formation of a smoother oxide surface than in the case of the AI7475 alloy. This layer contains Fe and Pb intermetallic elements. The sample treated with NH_4VO_3 additive shows an even smoother surface that contains vanadium in its composition. On the other hand, the samples treated with ZnO additive shows the formation of a zinc oxide layer. However, in this

case the zinc oxide layer has a more compact appearance than in the case of the other two alloys.

In the three alloys the HPAs solutions produce the addition of Mo and V on the surface and the grains especially in the Al5052 ([see supporting information: figure S64-S73](#)).

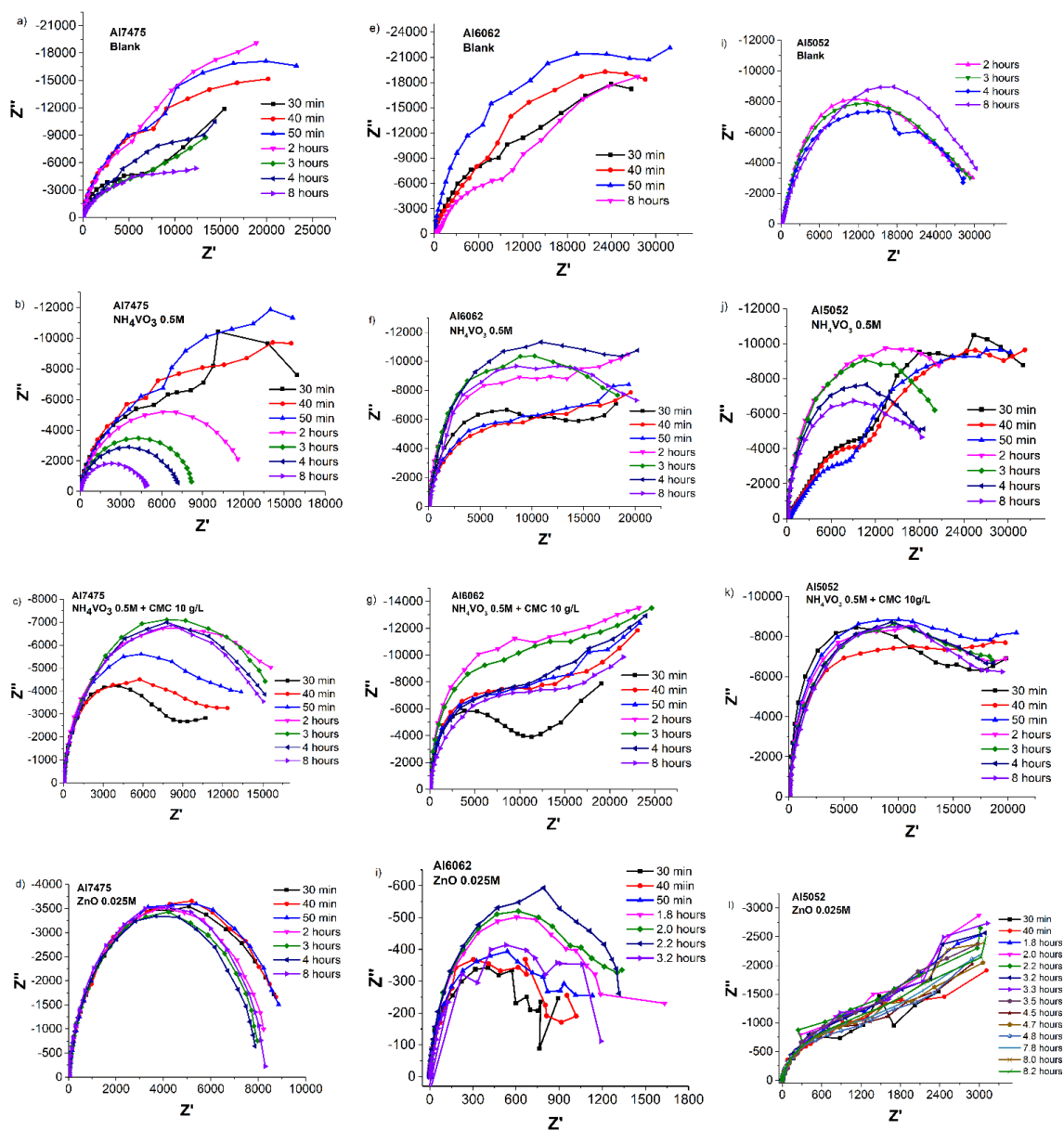


Figure 3. Nyquist plots of the alloys in the corresponding solutions for 7475 alloy a) blank in 2M KOH b) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , c) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 + CMC 10 g/L and d) 2M KOH and 0.2 M ZnO, for 6062 alloy e) blank in 2M KOH f) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , g) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 + CMC 10 g/L and h) 2M KOH and 0.2 M ZnO, for 5052 alloy i) blank in 2M KOH j) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , k) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 + CMC 10 g/L and l) 2M KOH and 0.2 M ZnO

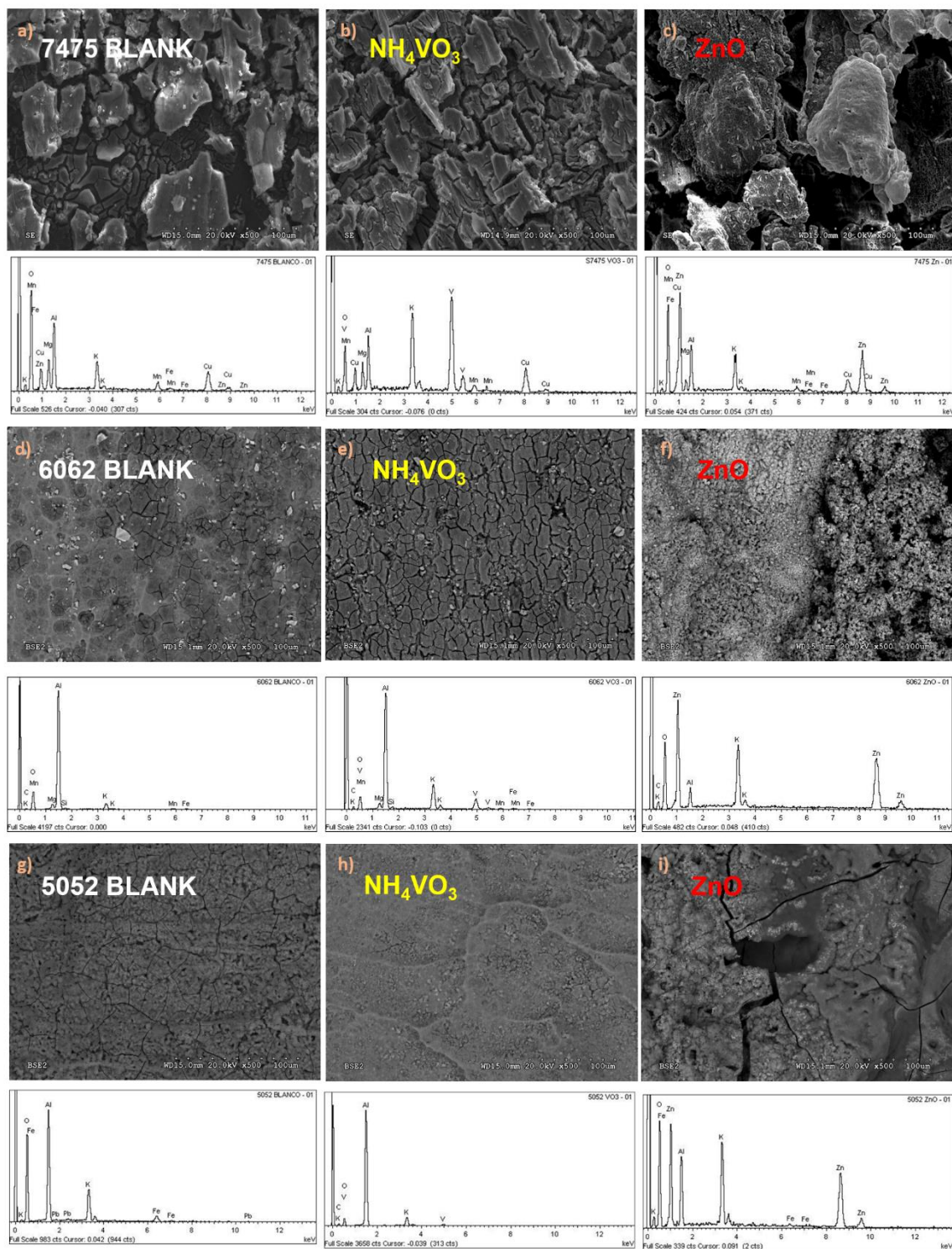


Figure 4. SEM images at 500 magnification after treatment for 30 minutes in the corresponding solutions for 7475 alloy a) blank in 2M KOH b) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , and c) 2M KOH and 0.2 M ZnO , for 6062 alloy d) blank in 2M KOH e) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , and f) 2M KOH and 0.2 M ZnO for for 5052 alloy g) blank in 2M KOH h) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , and i) 2M KOH and 0.2 M ZnO

Discussion

The hydrogen evolution measurements showed that POMs did not help with the anticorrosive activity except for one combination PMo₁₁Al with Al5052 alloy, which showed a mixed inhibitory effect in the OCP of the polarization plots. We still do not understand the mechanism for this inhibitory effect. However, from the practical point of view we decided to focus in studying the inhibitory effect of NH₄VO₃ additive, which would have more possibilities of commercial use in batteries as it is cheaper and can be easily bought.

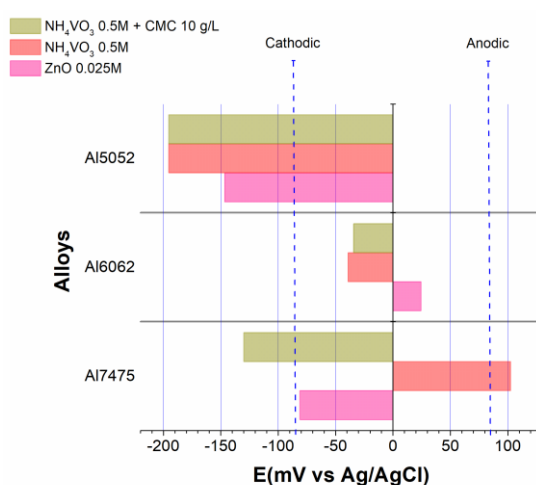


Figure 5. displacement of E_{corr} in the cathodic or anodic direction for alloys in solutions with additives. Dashed lines indicate ± 85 mV

The hydrogen evolution and corrosion rate experiments for the other additives show a differentiated inhibition effect for the different combinations alloy-additive. In order to more easily correlate those observations with the OCP measurements we prepared [Figure 5](#), where we plot the shift in the OCP potential for each alloy-additive mixture respect to the OCP potential of the blank sample. Normally, if the shift is over +85 mV is considered to be anodic, if it is -85 mV is considered cathodic and if it is in between it being considered mixed.

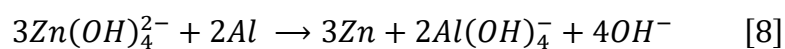
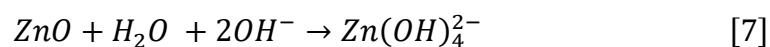
In general, we observed that the response of the Al7475 alloy to the additives was more complex than for the other alloys, as it can be seen in [Figure 5](#). The shift in OCP was anodic for NH₄VO₃, cathodic for ZnO and mixed for NH₄VO₃+CMC. We also measured the OCP for solutions with only CMC as inhibitor and observed a

similar shift in the OCP as in $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$, suggesting that CMC dominates the inhibitory effect over the NH_4VO_3 additive ([Table S2 of SS](#)).

The corrosion inhibition of aluminum through the use of organic compounds is well established. Polar groups with nitrogen, oxygen and sulfur atoms are responsible for the inhibitory effect by forming strong coordination bonds. So that, the water molecules on the metal surface are replaced by organic molecules that can interfere with the anodic and cathodic reactions on the metal. It has been predicted that factors such as electron density at the donor site, molecular weight and steric hindrance are some of the characteristics that influence inhibitor performance. (Wang et al., 2015) However, the exact operating mechanisms for this type of additives are still debated.

Previous studies showed the synergistic effects that CMC can have in conjugation with another inhibitory additive. For example, the use of $\text{ZnO} + \text{CMC}$ for Al5052 alloy in alkaline medium resulted in a considerable decrease in the evolution of H_2 . The CMC causes Zn deposit on the metal surface, improving the resistance and porosity of the formed zinc hydroxide film. (Wang et al., 2015)

The inhibitory properties of ZnO could be explained by the fact that the ZnO in the highly alkaline solution takes its zincate form and then forms the Zn by the following reactions:



The layer formed by ZnO is made up of hydroxides in addition to the Zn deposit that forms a galvanic pair with Al. The characteristic porous layer is shown in [Figure S52-S53 from SS](#).

The impedance behavior over time in **Al7475** alloy with ZnO and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additives can be explained as the formation of a protective layer over the alloy. For the case of the blank and the NH_4VO_3 samples, the behavior is more complex and it is possible related to the structure of the oxide layer formed over the electrode.

The corrosion process forms a thick layer over the electrode that can fall and regrow. The process becomes even more complex when NH_4VO_3 is added in the solution because an inhibitory layer based on the vanadium species also has to grow over the alloy. All these processes mixed together result in the complex non-expected behavior observed in [Figure 3b](#).

The **Al6062** alloy has the most negative OCP in 2 M KOH from the three alloys ([Figure 2b](#)), which results in the alloy with lower intrinsic corrosion. This highly negative OCP value also makes the alloy less susceptible to the effect of the different additives. As it can be seen in [Figure 5](#), all additives produce a shift lower than 85 mV in the OCP, which accounts for a mixed inhibitory effect in all of them. Surprisingly, for the ZnO additive, this mixed-anodic shift actually results in no corrosion inhibition. The impedance measurements for ZnO, NH_4VO_3 and NH_4VO_3 +CMC is consistent in all cases with formation of a protective layer over the electrode as we also observed in the SEM images.

Finally, we have the **Al5052** alloy, which is the one that initially has the highest hydrogen evolution rate and corresponds to the lower quality alloy in terms of corrosion resistance.

We can observe that for the three main additives: ZnO, NH_4VO_3 and NH_4VO_3 +CMC all result in strong corrosion inhibition with a strong cathodic shift in the OCP ([Figure 5](#)). It is important to notice that the use of vanadate inhibitors allows the leveling of alloys like Al5052 with less resistance towards corrosion and make them more similar to more corrosion resistant alloys such as the Al6062 alloy.

The impedance measurements with NH_4VO_3 +CMC additive show the expected shape for formation of a protective layer over the electrode. The same occurs for ZnO additive ([Figure 3i](#)); however, in this last case we observed a diffusion limitation behavior. This might be related to the denser appearance of the zinc oxide layer that we observed in [Figure 4l](#).

The impedance behavior of this alloy with the NH_4VO_3 additive is again more intricate. It is very difficult trying to interpret the impedance measurements for this additive if we do not understand what is the identity of the anticorrosive species and what is their formation and protection mechanism. To try to understand better the anticorrosive effect of vanadate in this alloys we performed 2D Raman mapping of the samples of the three alloys that were treated with solution of 2M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 .

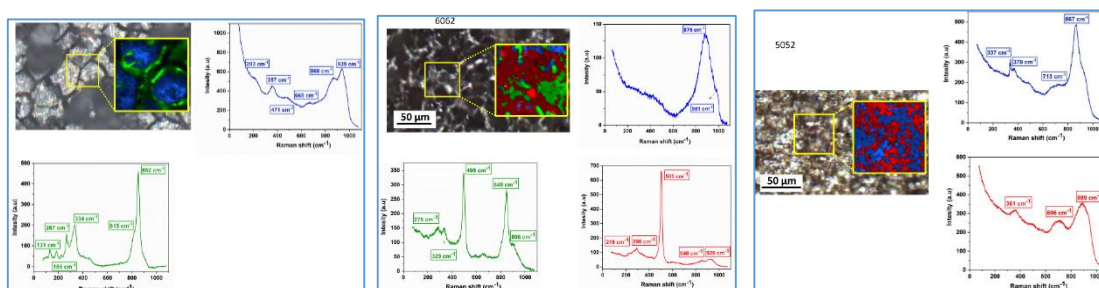


Figure 6. Raman 2D imaging of alloys after exposure for 1.5 h to a KOH 2 M solution with 0.5 M NH_4VO_3 for a) Al7475, b) Al6062 and c) Al5052. Every color in the Raman image corresponds to the Raman spectrum of the same color and represents the distribution of that specie on the surface of the alloy

It is known that in alkaline medium vanadate is present as V^{+5} species tetrahedrally coordinated (VO_4^{3-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ y $(\text{VO}_3)_n^{n-}$). However, if local acidification of anodic sites is carried out on the metal surface, hydrolysis of dissolved metal ions occurs, which leads to polymerization of polyvanadate ions. (Kharitonov et al., 2019). Therefore, its mixed mechanism of inhibition consisted of the adsorption and reduction of V^{+5} species on the surface of large cathodic intermetallic particles, then the species oxidized and polymerized resulting in an amorphous film that decayed to crystalline structure, however, the crystalline structure was easily detached from the surface so that the inhibition decreased over time. (Kharitonov et al., 2019)

The analysis of the Raman peaks for vanadium species is complicated since their shape or position can change due to several factors:

- The ionic strength: that can increase or decrease the number of oligomers and as a result affect the number of frequencies observed.
- The oxidation state: vanadium +4 species have lower bond strength compared to vanadium +5 species.

- Mixture of polymeric and crystalline species: that can make different peaks overlap and shift.

In general, polymeric peaks are more broad and round meanwhile crystalline peaks are sharp and narrow.

The **Al7475** alloy shows the formation of flakes that we also observed in [Figure 3](#). The broad band at 868 cm^{-1} in the blue spectrum corresponds to tetrahedral polymeric species of vanadium that usually contain a mixture of V^{+5} with a smaller portion of V^{+4} ; meanwhile the band at 939 cm^{-1} corresponds to the distorted $V^{+4}=O$ stretching mode (Went, Oyama, & Bell, 1990). The green spectrum shows sharp peaks at 852 cm^{-1} , 815 cm^{-1} , 334 cm^{-1} and 274 cm^{-1} which are common to some polymeric V^{+5} -Mg species such as $Mg_4V_2O_9$ or $Mg_3(VO_4)_2$ phases (Kharlamova, Sushchenko, Izaak, & Vodyankina, 2016). This data suggests that vanadium has to penetrate through the boundary of the flakes where it forms intermetallic species with magnesium but also polymerizes to the interior of the structure of the flakes.

The **Al6062** alloy in the blue spectrum also shows a broad bands at 876 cm^{-1} that corresponds to tetrahedral polymeric species of V^{+5} . The green spectrum shows band at 896 cm^{-1} and 848 cm^{-1} that correspond to $V^{+4/+5}=O$ symmetric and asymmetric modes in crystalline polymeric species. The band at 505 cm^{-1} in the red spectrum is typical of aluminosilicates. This aluminosilicates usually have the formula $Al_{4.01}XSi_{0.74}$, where X can be Mn or Na (Anderson, 1992; Freeman, Wang, Kuebler, Jolliff, & Haskin, 2008). This kind of aluminosilicates are known to form an anticorrosive protective layer over aluminum alloys (Firment, Bergna, Swartzfager, Bierstedt, & Van Kavelaar, 1989; Gaggiano, Moriamé, Biesemans, De Graeve, & Terry, 2011; Mccune, 1982).

The blue spectrum in the **Al5052** alloy also shows peaks at 867 and 337 cm^{-1} which are observed in some polymeric V^{+5} -Mg species and suggest the presence of $Mg_4V_2O_9$ or $Mg_3(VO_4)_2$ intermetallic phases over the Al5052 alloy, but more

amorphous that in the case of the Al7475 alloy. It also shows a broad band at 889 cm^{-1} that corresponds to tetrahedric polymeric species of V^{+5} . Both species are homogenously distributed over the surface of the alloy.

In the case of the Al6062 alloy, the formation of an anticorrosive aluminosilicate layer over the electrode seems to be intrinsic to the nature of the alloy that contains a high amount of silicon. The formation of this protective layer could explain why this alloy is more resistant to the corrosion and also less sensitive to the effect of other anticorrosive additives.

We in general observed that tetrahedric polymeric species of V^{+5} were common to the three alloys and probably play a fundamental role in the anticorrosive activity. However, it is clear that depending on the alloy there is formation of other species like intermetallic compounds with magnesium (or aluminosilicates in Al6062). This adds complexity to the analysis of the anticorrosive activity since there are other factors that might play an important role like the morphology. For example, in the case of the Al7475 we observed in the impedance measurements a decrease in the amplitude of the semicircle with time. This behavior could be related to the nature of protective layer over the electrode and how mechanically stable it is. It is quite likely that the flakes formed over the electrode can peel of and affect the impedance measurements. For that reason, the combination of NH_4VO_3 with CMC seems like a good match to combine the anticorrosive properties with the formations of a more stable protective layer over the electrode which is evidenced by the impedance measurements.

Conclusions

POMs did not show anticorrosive activity, except from PMo_{11}Al mixed with Al5052 alloy. The polarization measurements showed a mixed anodic-cathodic mechanism. Understanding more this additive will be interesting from a fundamental point of view, but it is possibly too expensive to be used in aluminum air batteries.

The effect of ZnO anticorrosive additive in Al alloys for battery applications have been more extensively studied. For that reason, in this study our main focus was the

effect of NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3+\text{CMC}$ and use the ZnO additive more like a point of comparison. However, when we performed the corrosion experiments, we observed that the effect of the three additives is highly dependent on the alloy and can vary from cathodic to mix and anodic. In this experiments we observed for example that the ZnO additive in Al6062 had no anticorrosive effect. On the other hand, the additives NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3+\text{CMC}$ showed anticorrosive activity in all three alloys which make them more versatile. NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3+\text{CMC}$ are also highly soluble in alkaline medium which make them interesting to be used in liquid or gel electrolytes for aluminum air batteries and give them an advantage over ZnO that has a more limited solubility. Another important aspect, is that NH_4VO_3 based additives helped to make alloys with bad anticorrosive properties like Al5052 comparable to better alloys like Al6062.

For the three alloys, the anticorrosive layer formed from NH_4VO_3 electrolyte is composed by polymeric forms of tetrahedric vandates with vanadium in +5 oxidation state. However, in some of the alloys intermetallic compounds of magnesium with vanadium +5 and polymeric forms of tetrahedric vandates with +4 oxidation state can also be formed. In the impedance measurements we observed that adding CMC to the NH_4VO_3 additive might help to form a more stable protective layer over the alloy.

All these results in general show that NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3+\text{CMC}$ additives are very promising anticorrosive candidates to be used in aluminum air batteries which is a concept that we will be demonstrating in a follow up publication.

References

1. Anderson, A. E. (1992). ASM Handbook, Friction, Lubrication and Wear Technology. *Technology*, 18, 3470. <https://doi.org/10.1361/asmhba00>
2. Chen, J. J., Symes, M. D., & Cronin, L. (2018). Highly reduced and protonated aqueous solutions of $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ for on-demand hydrogen generation and energy storage. *Nature Chemistry*, 10(10), 1042–1047. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0109-5>
3. Elia, G. A., Marquardt, K., Hoepfner, K., Fantini, S., Lin, R., Knipping, E., ... Hahn, R. (2016). An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Advanced*

- Materials*, 28(35), 7564–7579. <https://doi.org/10.1002/adma.201601357>
4. Firment, L. E., Bergna, H. E., Swartzfager, D. G., Bierstedt, P. E., & Van Kavelaar, M. L. (1989). Silica coatings on α -alumina particles: Analysis and deposition mechanism. *Surface and Interface Analysis*, 14(1–2), 46–52. <https://doi.org/10.1002/sia.740140111>
 5. Freeman, J. J., Wang, A., Kuebler, K. E., Jolliff, B. L., & Haskin, L. A. (2008). Characterization of natural feldspars by raman spectroscopy for future planetary exploration. *Canadian Mineralogist*, 46(6), 1477–1500. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.6.1477>
 6. Gaggiano, R., Moriamé, P., Biesemans, M., De Graeve, I., & Terryn, H. (2011). Influence of SiO₂/Na₂O ratio and temperature on the mechanism of interaction of soluble sodium silicates with porous anodic alumina. *Surface and Coatings Technology*, 206(6), 1269–1276. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.043>
 7. Kharlamova, T., Sushchenko, E., Izaak, T., & Vodyankina, O. (2016). Phase composition, structural peculiarities and catalytic properties of supported MgO-V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Insight into formation of surface Mg-V-O phase. *Catalysis Today*, 278, 174–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.006>
 8. Leisegang, T., Meutzner, F., Zschornak, M., Münchgesang, W., Schmid, R., Nestler, T., ... Meyer, D. C. (2019). The Aluminum-Ion Battery : A Sustainable and Seminal Concept ?, 7(May), 1–21. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00268>
 9. Li, Q., & Bjerrum, N. J. (2002). Aluminum as anode for energy storage and conversion : a review, 110(October 2001), 1–10.
 10. Liu, J., Wang, D., Zhang, D., Gao, L., & Lin, T. (2016). Synergistic effects of carboxymethyl cellulose and ZnO as alkaline electrolyte additives for aluminium anodes with a view towards Al-air batteries. *Journal of Power Sources*, 335, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.060>
 11. Ma, J., Li, W., Wang, G., Xiong, Y., Li, Y., & Ren, F. (2018). Influences of L-Cysteine / Zinc Oxide Additive on the Electrochemical Behavior of Pure Aluminum in Alkaline Solution, 165(2), 266–272. <https://doi.org/10.1149/2.1071802jes>
 12. Mccune, R. C. (1982). A study of film formation on aluminum in aqueous solutions using Rutherford backscattering spectroscopy, 22(11), 1049–1065.
 13. Pino, M., Chacón, J., Fatás, E., & Ocón, P. (2015). Performance of commercial aluminium alloys as anodes in gelled electrolyte aluminium-air batteries. *Journal of*

- Power Sources*, 299, 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.088>
14. Ralston, K. D., & Buchheit, R. G. (2013). An Initial Exploration of Corrosion Inhibition of AA6061 and AA7075 by Aqueous Vanadates, 2(9), 35–38. <https://doi.org/10.1149/2.005309eel>
 15. Ren, J., Ma, J., Zhang, J., Fu, C., & Sun, B. (2019). Electrochemical performance of pure Al, Al e Sn, Al e Mg and Al e Mg e Sn anodes for Al-air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 808, 151708. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151708>
 16. Romanelli, G. P., Bennardi, D. O., Palermo, V., & Vázquez, P. G. (2007). Vanadium-Substituted Keggin Type Heteropolyacid are Used for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones Using Hydrogen Peroxide, 544–549. <https://doi.org/10.2174/157017807782795592>
 17. Wang, C., Yu, Y., Niu, J., Liu, Y., Bridges, D., Liu, X., ... Hu, A. (2019). applied sciences Recent Progress of Metal – Air Batteries — A Mini Review, 1–22.
 18. Went, G. T., Oyama, S. T., & Bell, A. T. (1990). Journal of Physical Chemistry Volume 94 issue 10 1990 [doi 10.1021_j100373a067] Went, Gregory T.; Oyama, S. Ted.; Bell, Alexis T. -- Laser Raman spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts.pdf, (18), 4240–4246.
 19. Zhu, C., Yang, H., Wu, A., Zhang, D., Gao, L., & Lin, T. (2019). Modified alkaline electrolyte with 8-hydroxyquinoline and ZnO complex additives to improve Al-air battery. *Journal of Power Sources*, 432(May), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.077>

Supporting information

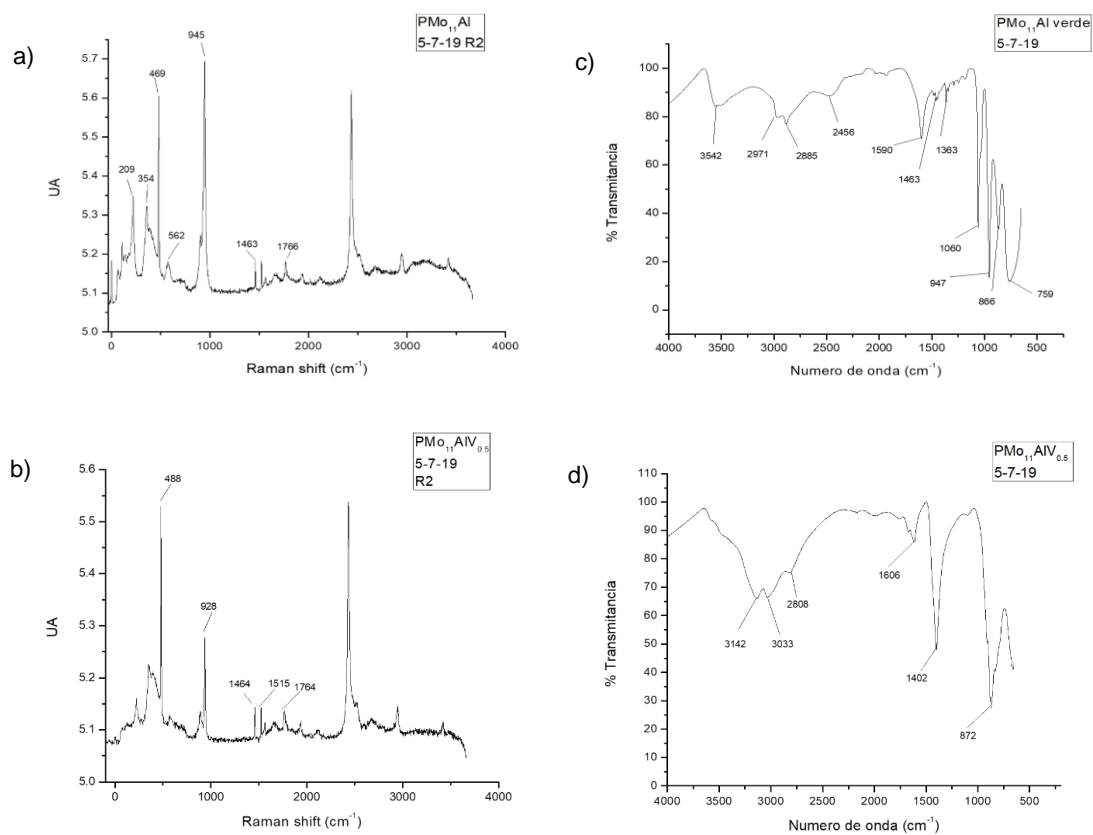


Figure S1. Spectroscopic Analyses for HPA synthesized a) Raman spectra for PMo_{11}Al b) Raman spectra for $\text{PMo}_{11}\text{AlV}_{0.5}$ c) IR spectra for PMo_{11}Al d) IR spectra for $\text{PMo}_{11}\text{AlV}_{0.5}$



Figure S2. Set up for hydrogen production measurements

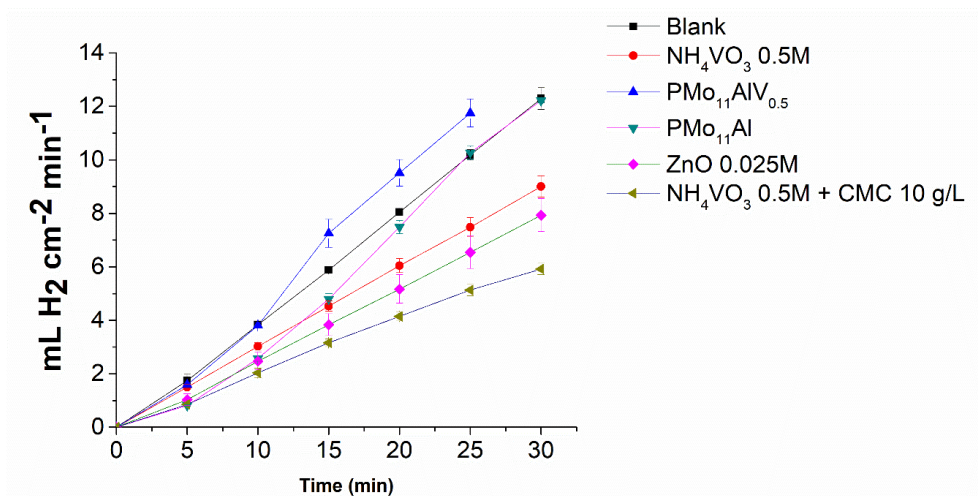


Figure S3. Hydrogen production measurements in 2 M KOH for Al7475 alloy

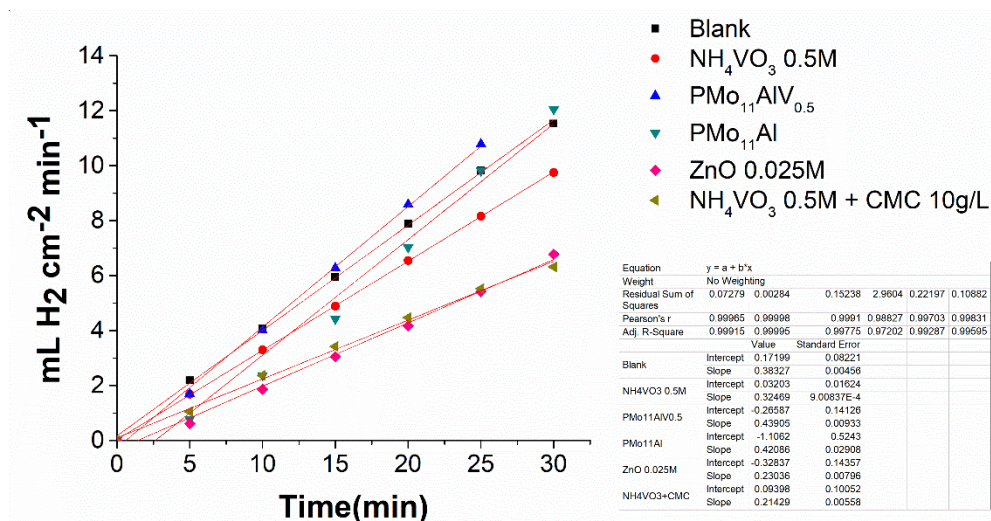


Figure S4. Hydrogen production measurement in 2 M KOH for Al7475 alloy test 1

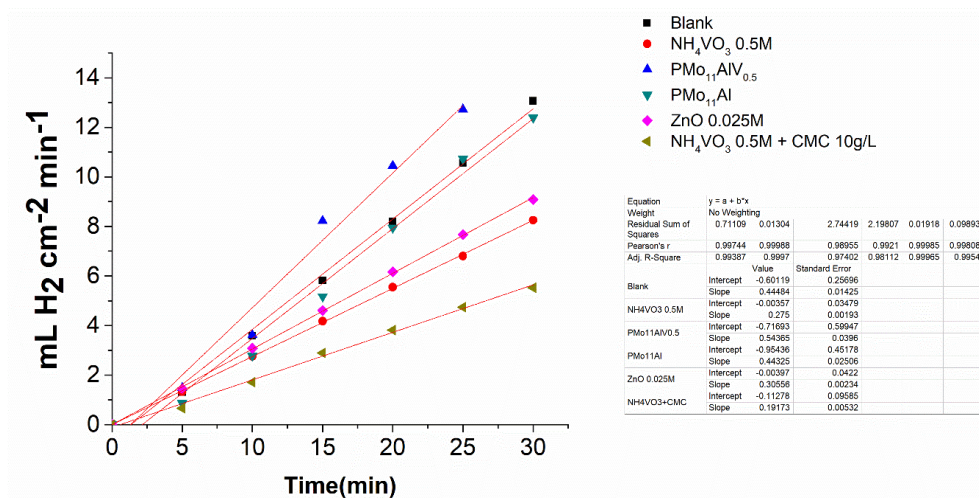


Figure S5. Hydrogen production measurement in 2 M KOH for Al7475 test 2

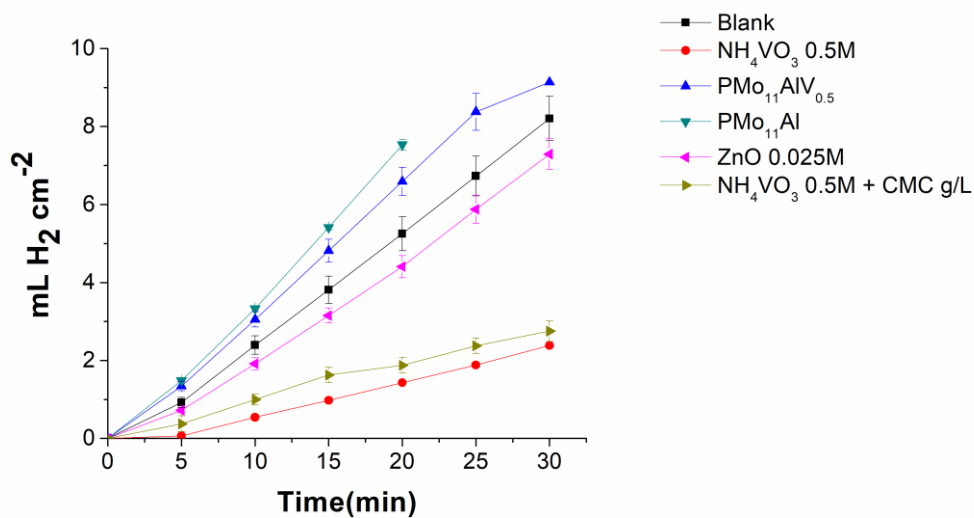


Figure S6. Hydrogen production measurements in 2 M KOH for Al6062 alloy

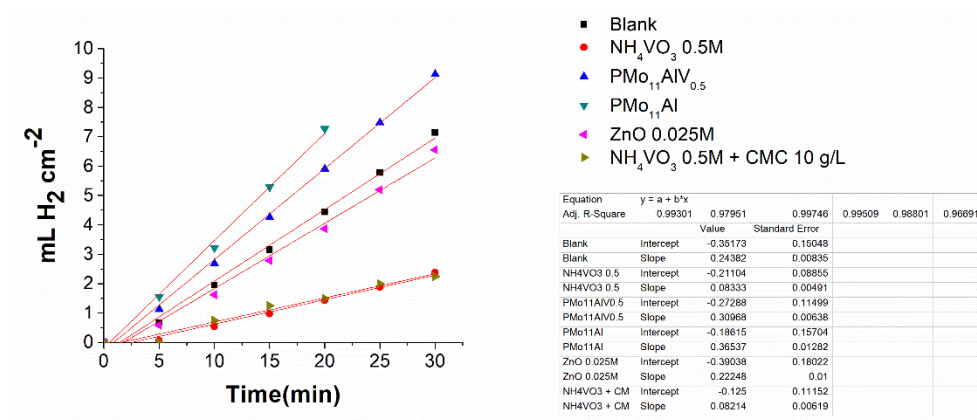


Figure S7. Hydrogen production measurement in 2 M KOH for Al6062 alloy test 1

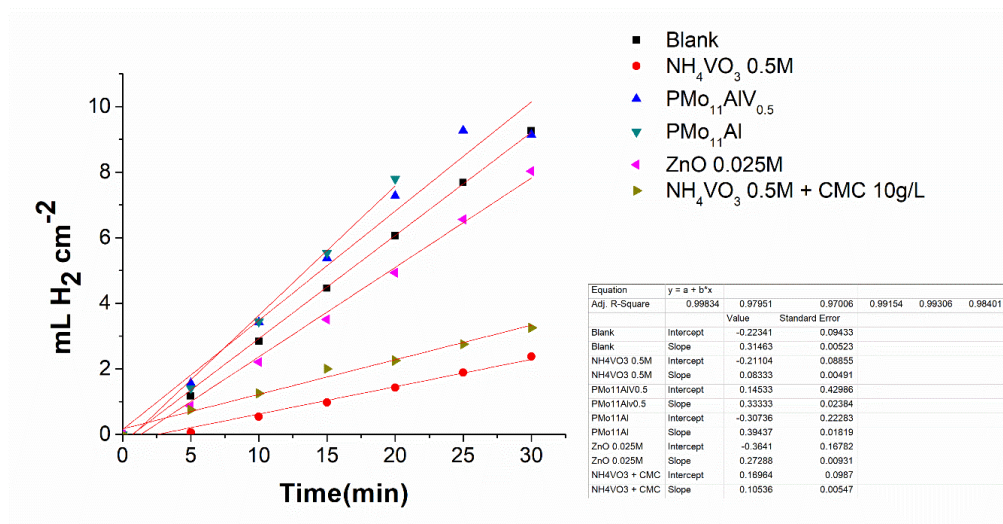


Figure S8. Hydrogen production measurement in 2 M KOH for Al6062 test 2

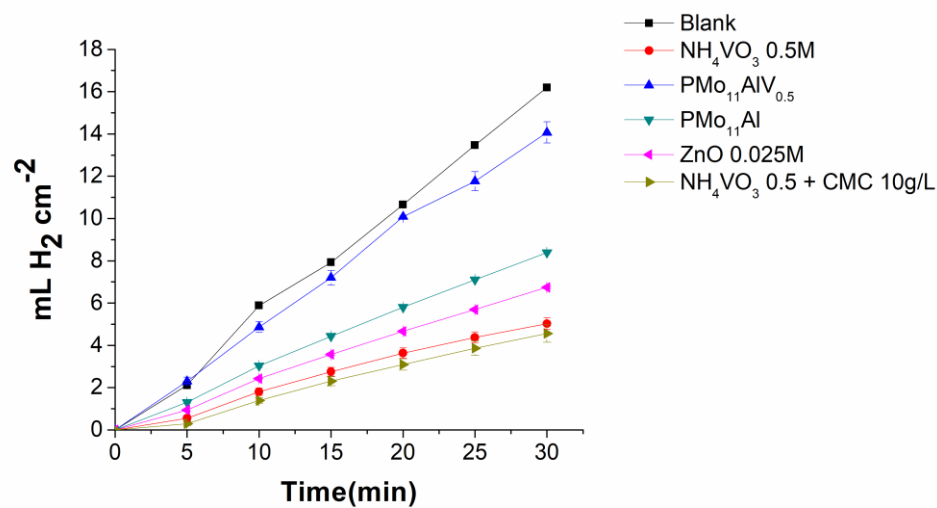


Figure S9. Hydrogen production measurements in 2 M KOH for Al5052 alloy

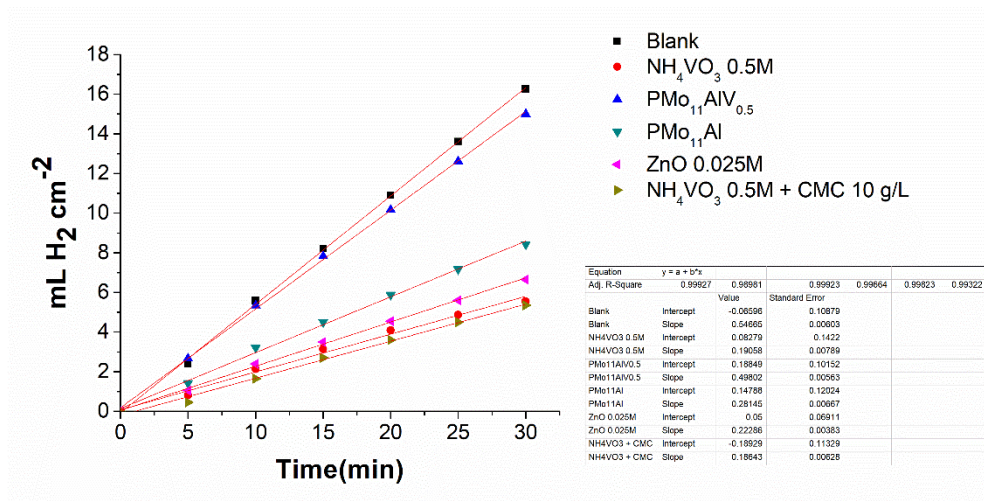


Figure S10. Hydrogen production measurement in 2 M KOH for Al5052 alloy test 1

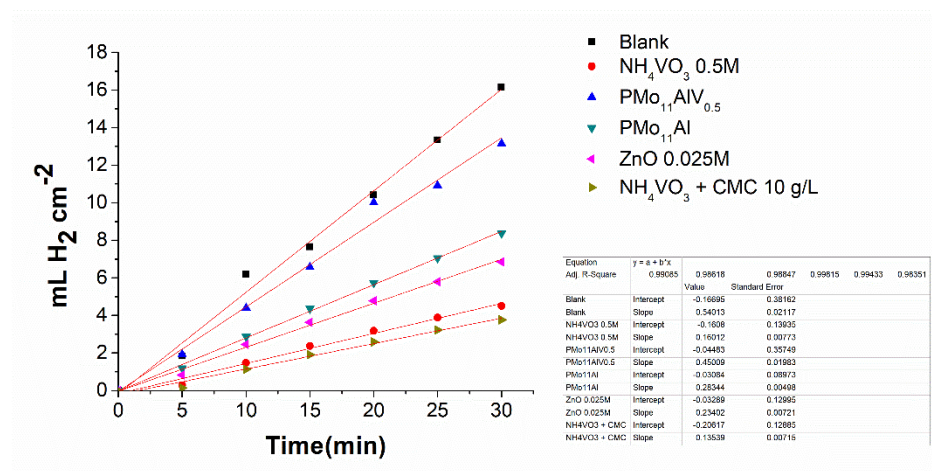


Figure S11. Hydrogen production measurement in 2 M KOH for Al5052 test 2

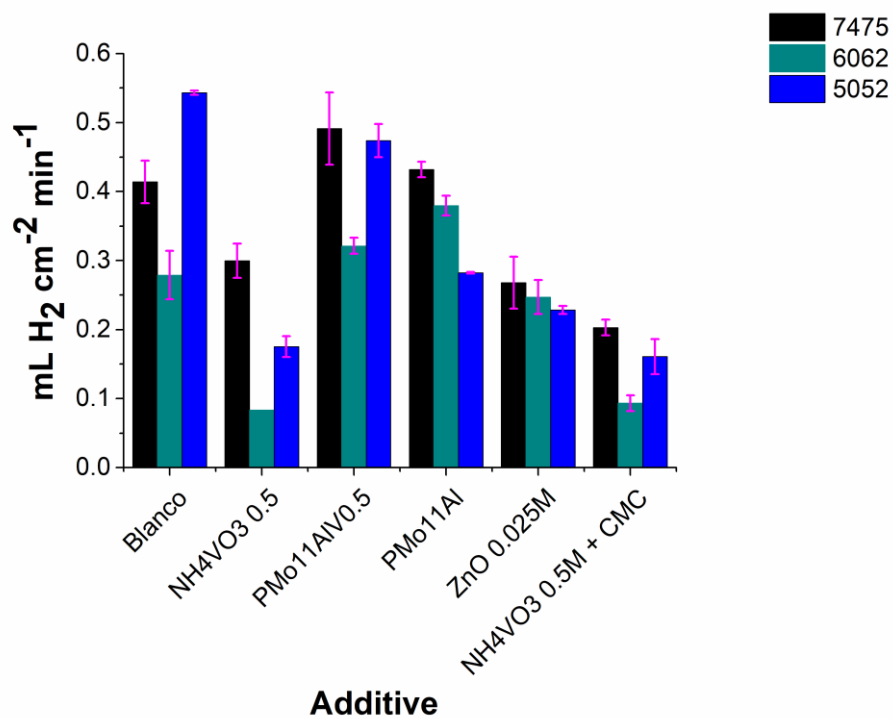


Figure S12. Hydrogen gas production comparison between the alloys

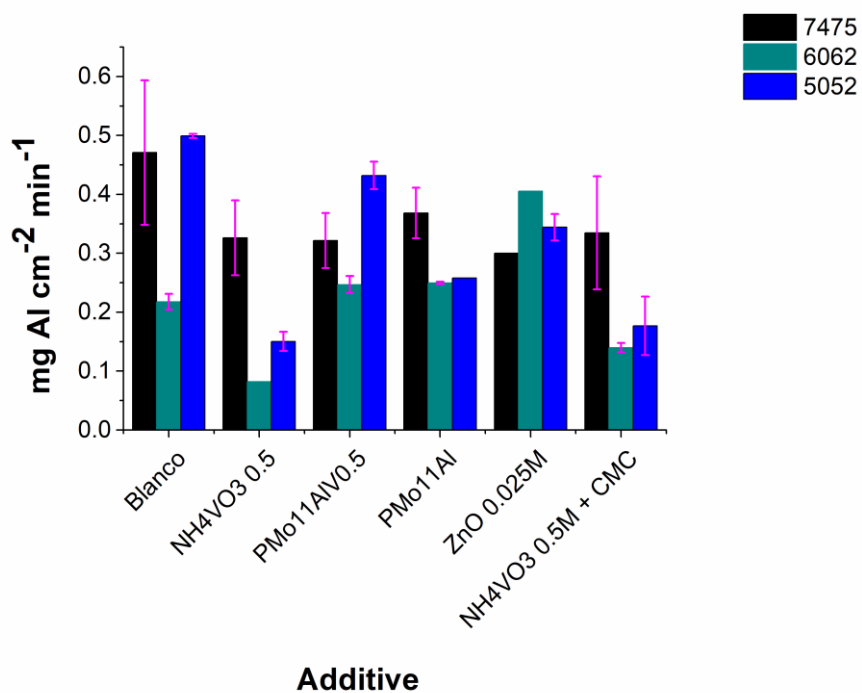


Figure S13. Corrosion rate comparison between the alloys

Table S1. Open circuit potentials for each alloy-additive combination ($E_{OCP}/V_{vsAg/AgCl}$)

Additive	Al7475	Al6062	Al5052
Blank	-1.4043	-1.5674	-1.4141
NH_4VO_3 0.5M	-1.3018	-1.6064	-1.6123
$PMo_{11}AlV_{0.5}$	-1.3037	-1.5186	-1.4316
$PMo_{11}Al$	-1.3213	-1.4941	-1.3926
ZnO 0.025M	-1.4824	-1.5430	-1.5635
NH_4VO_3 0.5M + CMC 10g/L	-1.5342	-1.6016	-1.6123

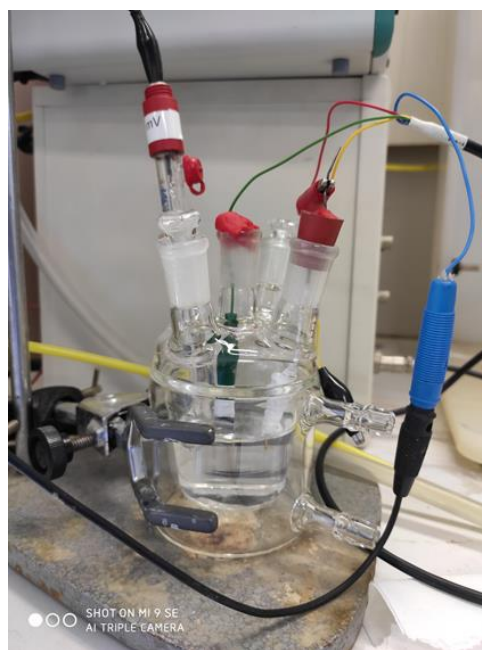


Figure S14. Set up for polarization plot measurements

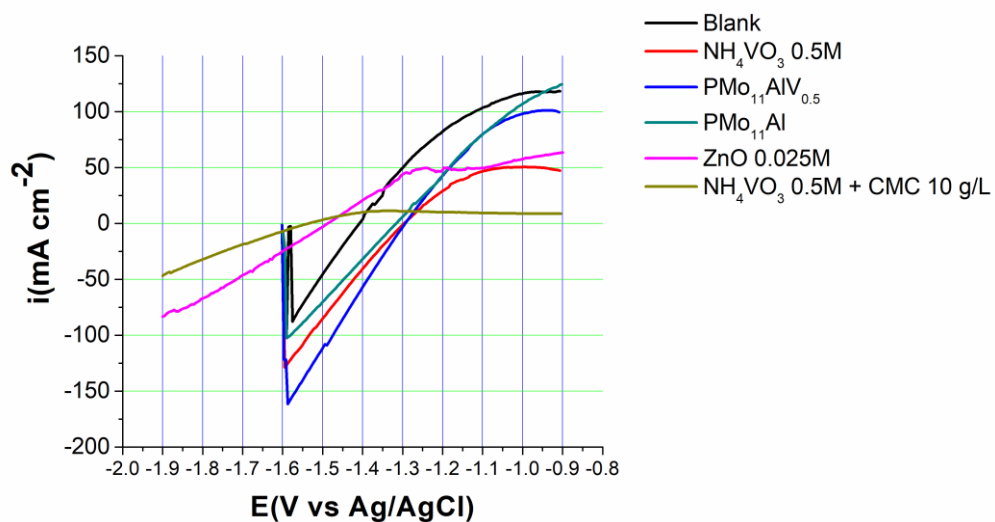


Figure S15. Polarization curves in 2 M KOH with different additives for Al7475 alloy

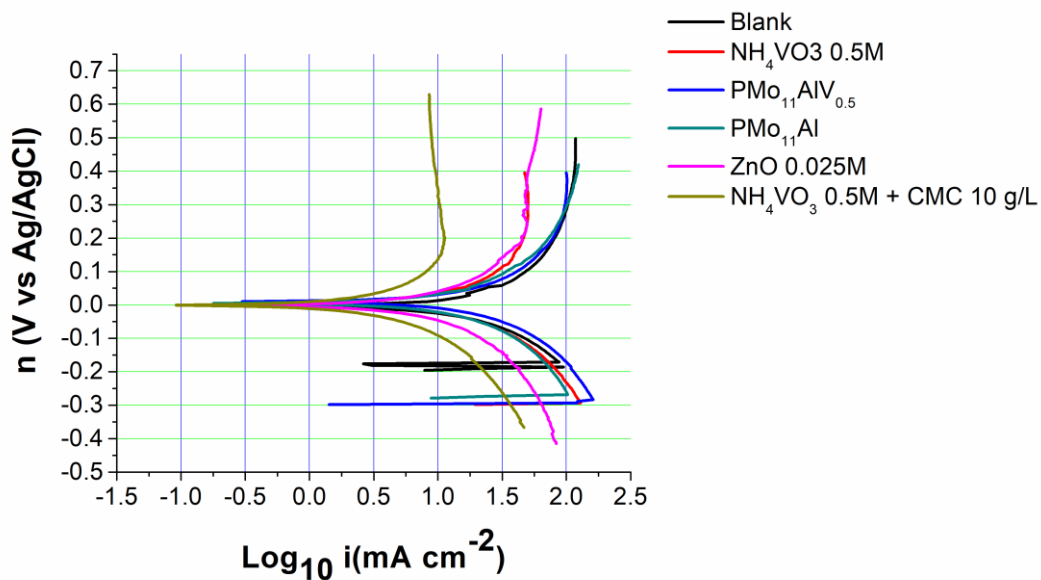


Figure S16. Tafel curves in 2 M KOH with different additives for Al7475 alloy

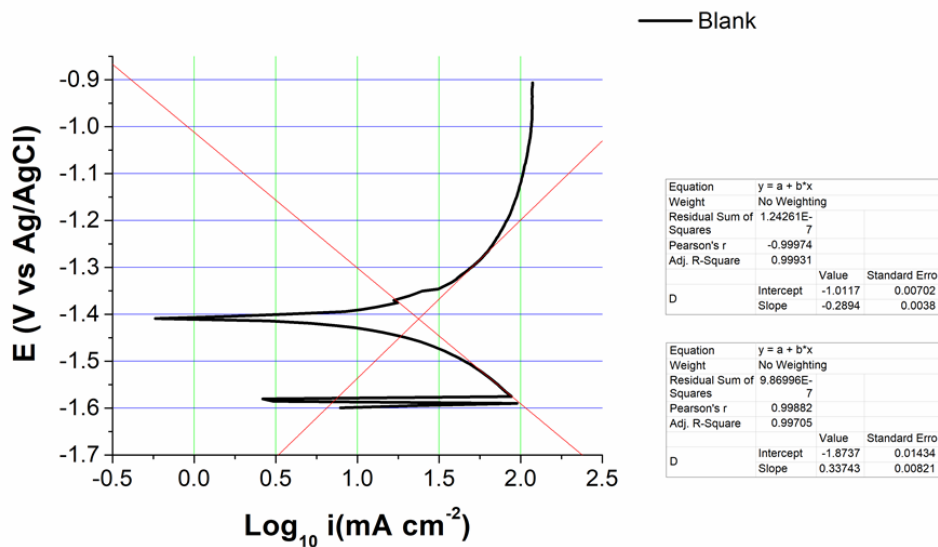


Figure S17. Polarization curve in 2 M KOH for Al7475 alloy

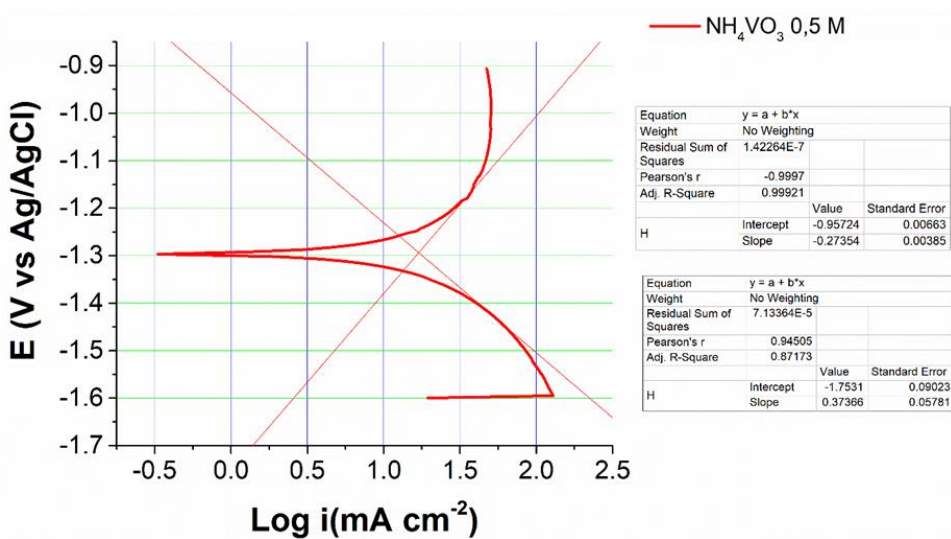


Figure S18. Polarization curve in 2 M KOH with NH₄VO₃ 0.5M for Al7475 alloy

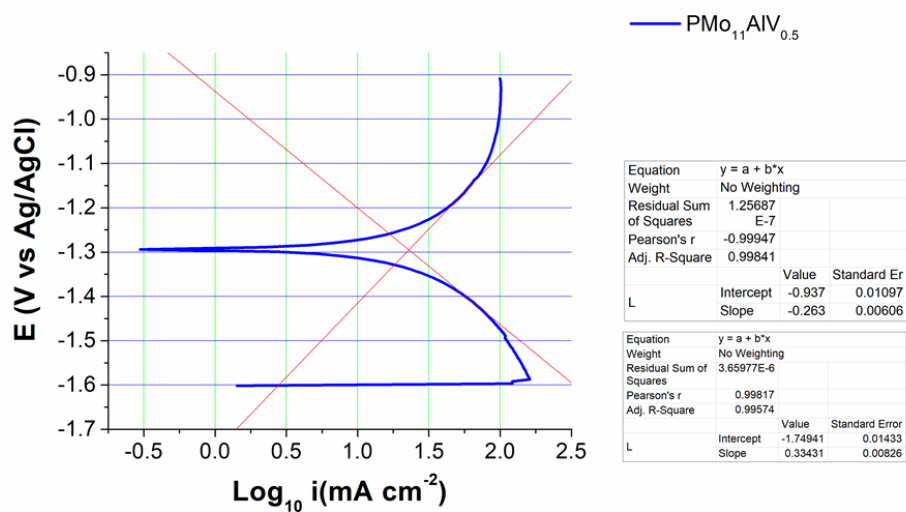


Figure S19. Polarization curve in 2 M KOH with PMo₁₁AlV_{0.5} for Al7475 alloy

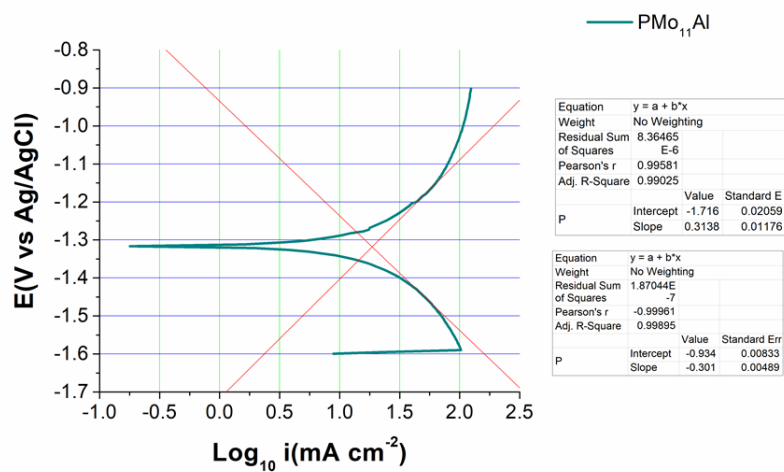


Figure S20. Polarization curve in 2 M KOH with PMo₁₁Al for Al7475 alloy

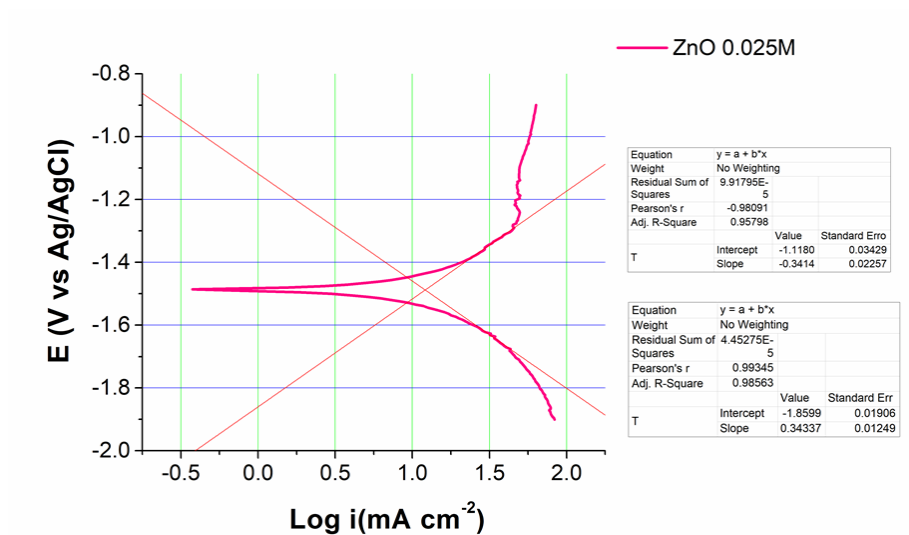


Figure S21. Polarization curve in 2 M KOH with ZnO 0.025M for Al7475 alloy

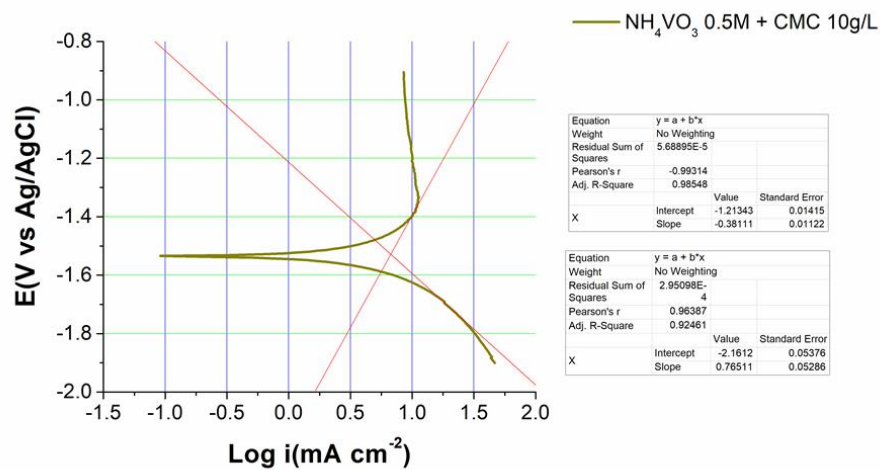
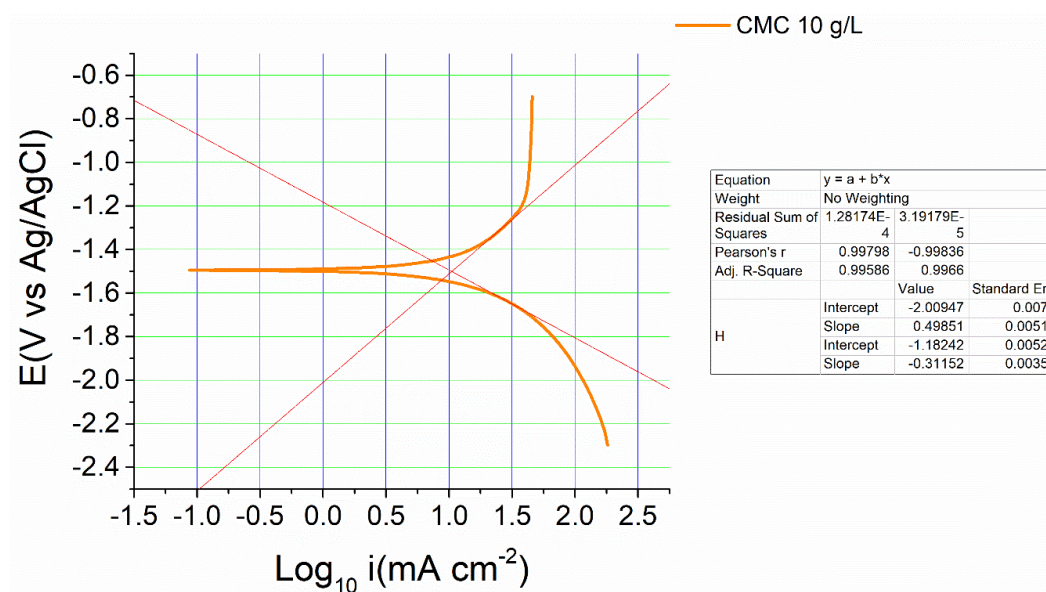


Figure S22. Polarization curve in 2 M KOH with NH₄VO₃ 0.5M + CMC 10 g/L for Al7475 alloy

Table S2. Potentiodynamic polarization parameters for Al7475 alloy in 2M KOH 2M + additive

Additive	Hydrogen gas evolution rate (mL cm ⁻² min ⁻¹)	Corrosion rate (mg cm ⁻² min ⁻¹)	E _{corr} /V _{vsAg/AgCl}	β _c /mV	β _a /mV	log ₁₀ i _{corr}	i _{corr} /mA cm ⁻²	η _a %
Blank	0.414	0.471	-1.409	-289.4	337.4	1.379	23.94	
NH ₄ VO ₃ 0.5M	0.300	0.326	-1.293	-273.5	373.7	1.229	16.95	29.21
PMo ₁₁ AlV _{0.5}	0.491	0.322	-1.294	-263.0	334.3	1.364	23.14	3.35
PMo ₁₁ Al	0.432	0.368	-1.317	-301.0	313.8	1.272	18.69	21.95
ZnO 0.025M	0.268	0.300	-1.488	-341.5	343.3	1.086	12.18	49.11
NH ₄ VO ₃ 0.5M + CMC 10g/L	0.203	0.335	-1.528	-381.1	765.1	0.828	6.73	71.89

**Figure S23.** Polarization curve in 2 M KOH with CMC 10 g/L for Al7475 alloy

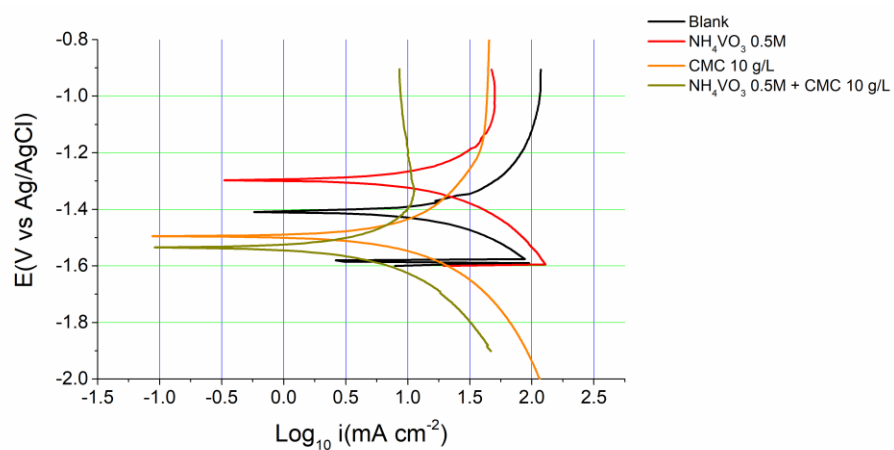


Figure S24. Polarization curves in 2 M KOH with NH_4VO_3 0.5M, CMC 10 g/L and NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L for Al7475

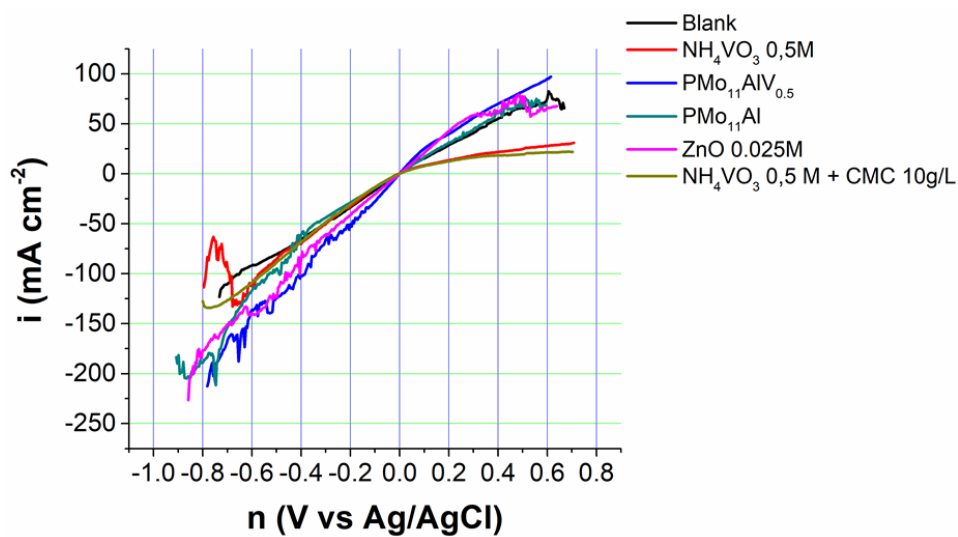


Figure S25. Polarization curves in 2 M KOH with different additives for Al6062 alloy

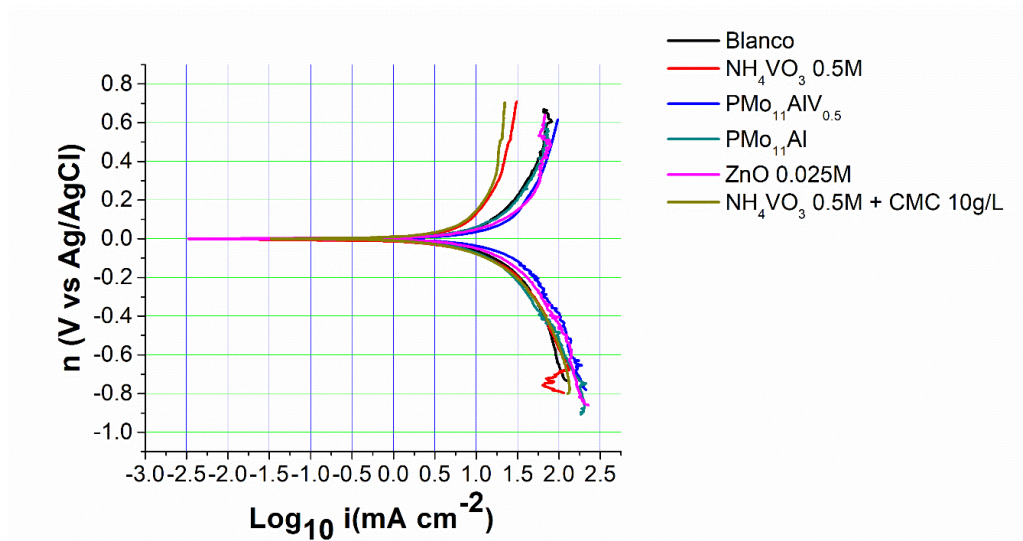


Figure S26. Tafel curves in 2 M KOH with different additives for Al6062 alloy

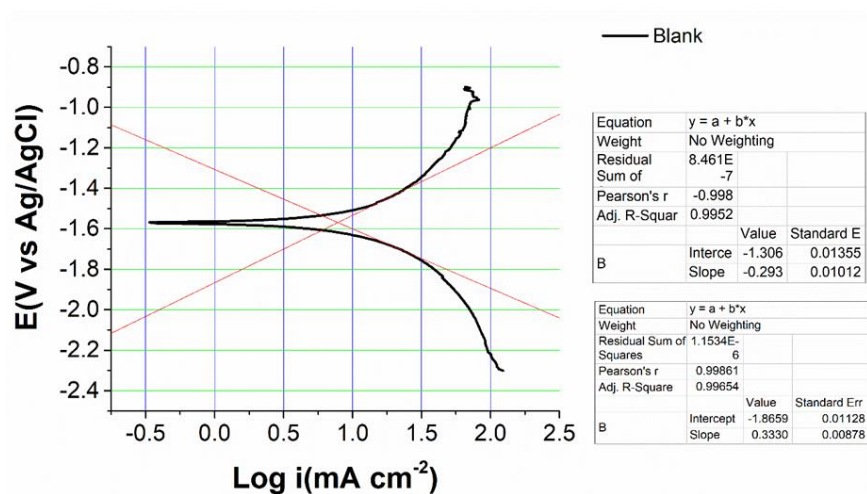


Figure S27. Polarization curve in 2 M KOH for Al6062 alloy

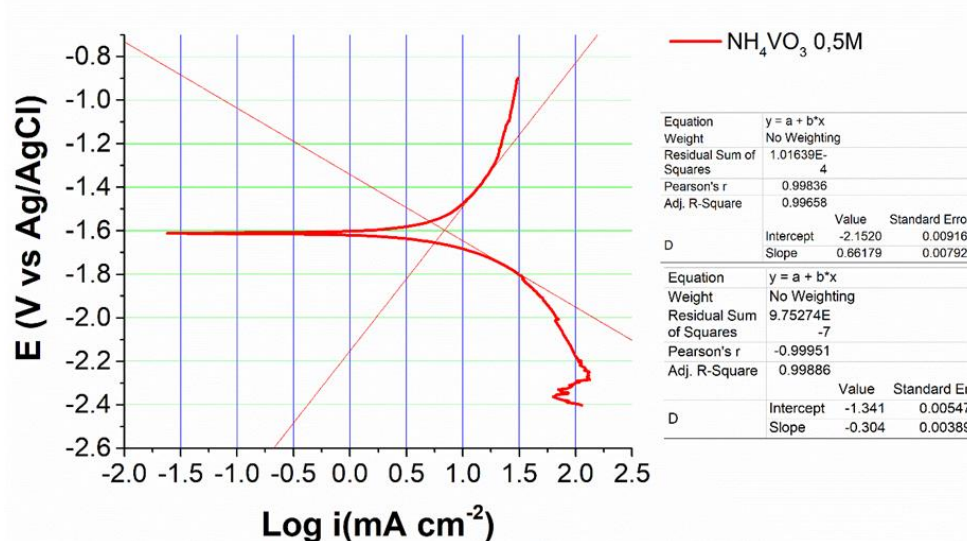


Figure S28. Polarization curve in 2 M KOH with NH₄VO₃ 0.5M for Al6062 alloy

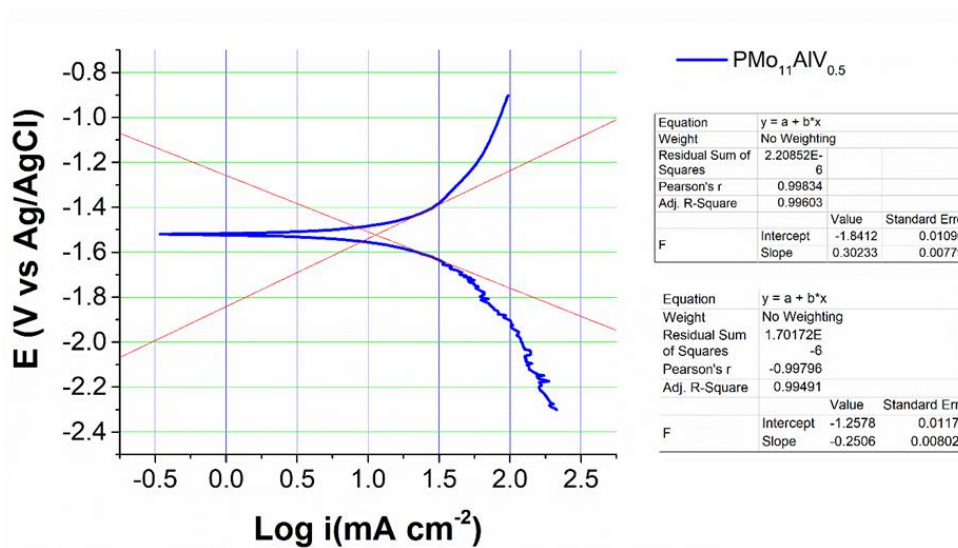


Figure S29. Polarization curve in 2 M KOH with PMo₁₁AIV_{0,5} for Al6062 alloy

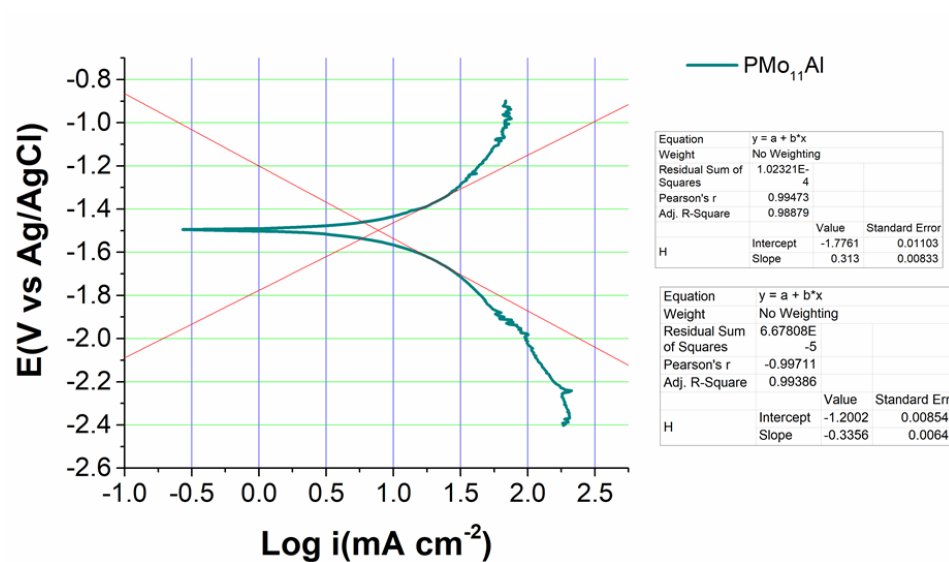


Figure S30. Polarization curve in 2 M KOH with PMo₁₁Al for Al6062 alloy

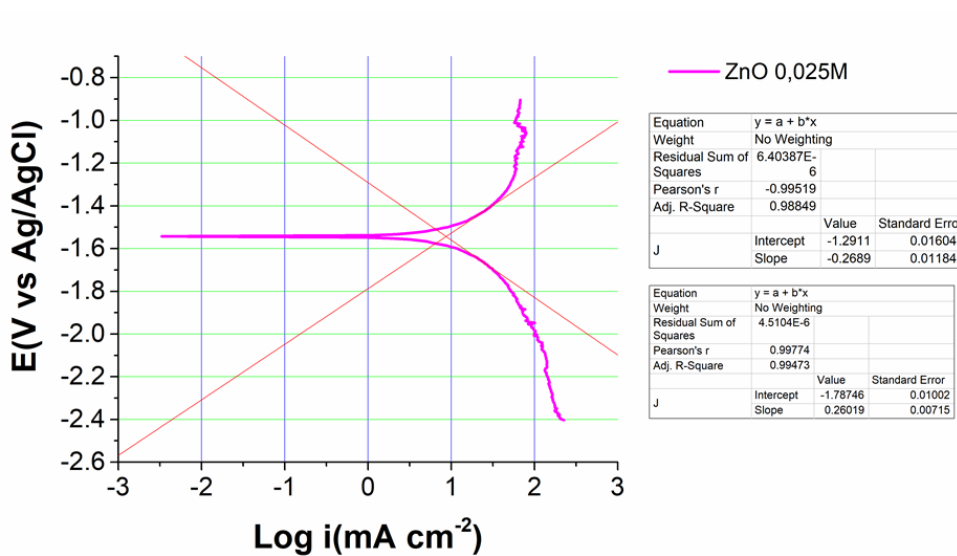


Figure S31. Polarization curve in 2 M KOH with ZnO 0.025M for Al6062 alloy

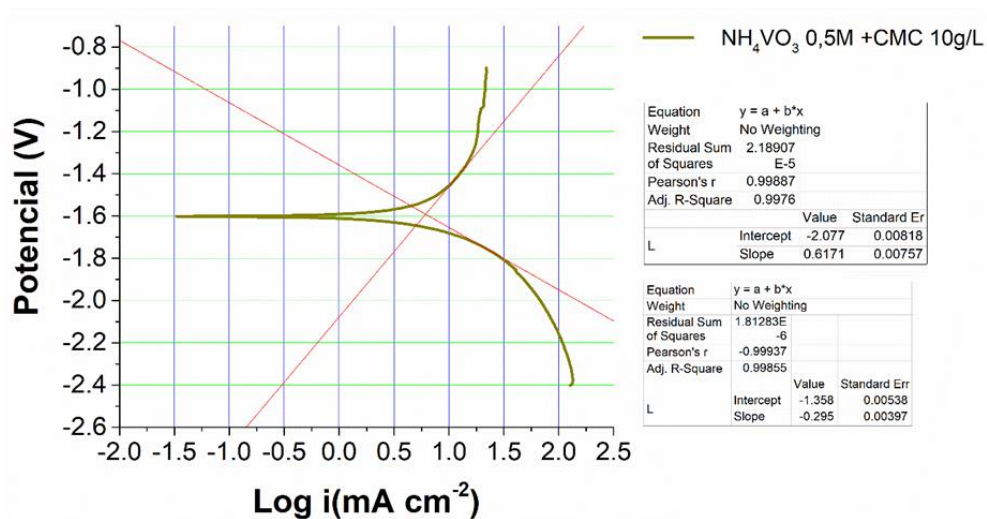


Figure S32. Polarization curve in 2 M KOH with NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L for Al6062 alloy

Table S3. Potentiodynamic polarization parameters for Al6062 alloy in 2M KOH 2M + additive

Additive	Hydrogen gas evolution rate (mL $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$)	Corrosion rate (mg $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$)	$E_{\text{corr}}/V_{\text{vsAg/A}} / \text{gCl}$	β_c/mV	β_a/mV	$\log_{10} i_{\text{corr}}$	$i_{\text{corr}}/\text{mA cm}^{-2}$	η_a %
Blank	0.279	0.218	-1.567	-293.0	333.0	0.893	7.82	
NH_4VO_3 0.5M	0.083	0.082	-1.595	-304.0	661.8	0.842	6.96	11.08
$\text{PMo}_{11}\text{AlV}_{0.5}$	0.321	0.247	-1.520	-250.6	302.3	1.060	11.49	-46.86
PMo_{11}Al	0.380	0.250	1.498	-276.0	251.3	0.894	7.83	-0.07
ZnO 0.025M	0.247	0.405	-1.528	-268.9	260.2	0.950	8.91	-13.87
NH_4VO_3 0.5M + CMC 10g/L	0.094	0.140	-1.588	-295.1	617.1	0.796	6.26	20.02

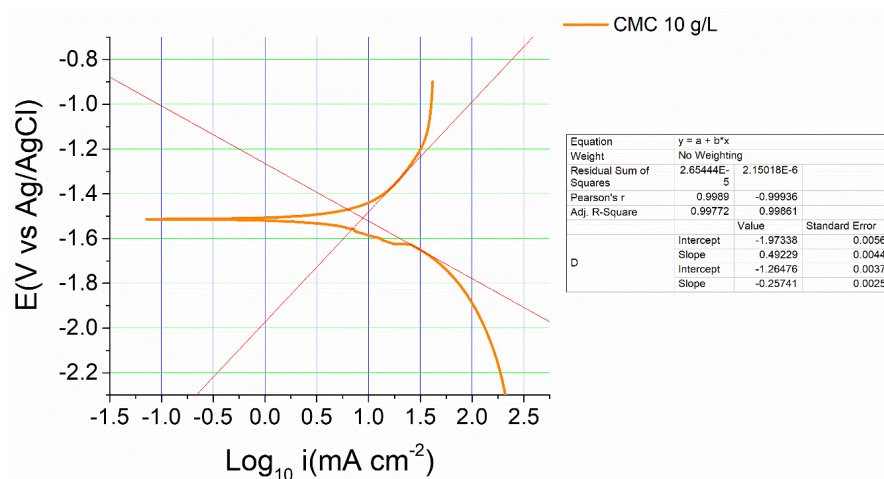


Figure S33. Polarization curve in 2 M KOH with CMC 10 g/L for Al6062 alloy

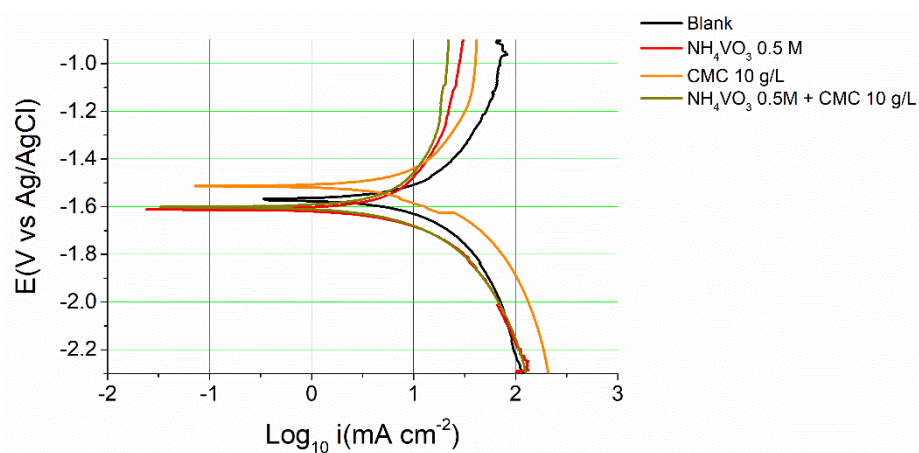


Figure S34. Polarization curves in 2 M KOH with NH_4VO_3 0.5M, CMC 10 g/L and NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L for Al6062

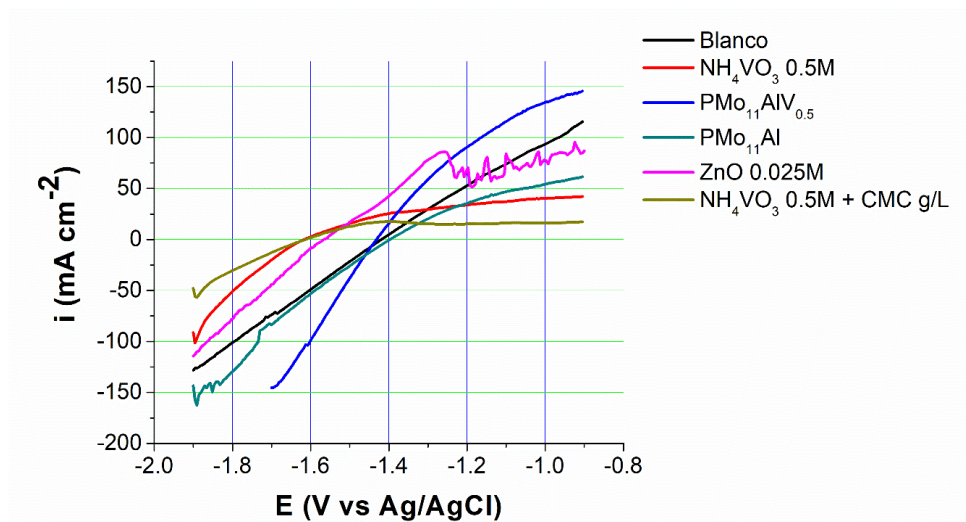


Figure S35. Polarization curves in 2 M KOH with different additives for Al5052 alloy

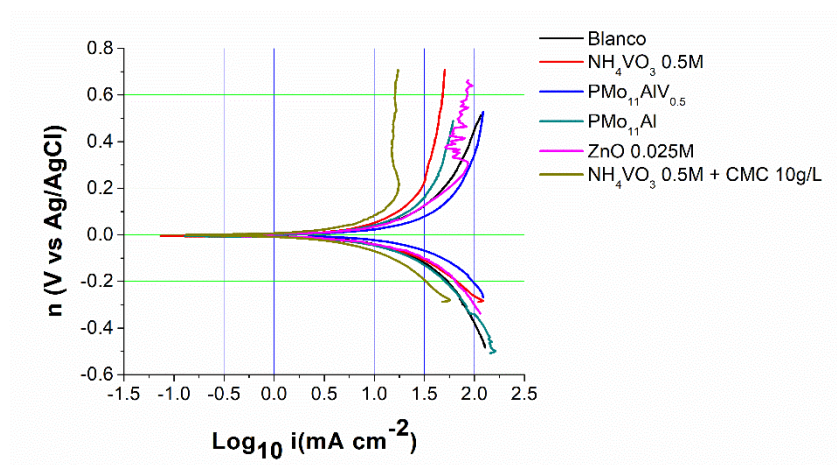


Figure S36. Tafel curves in 2 M KOH with different additives for Al5052 alloy

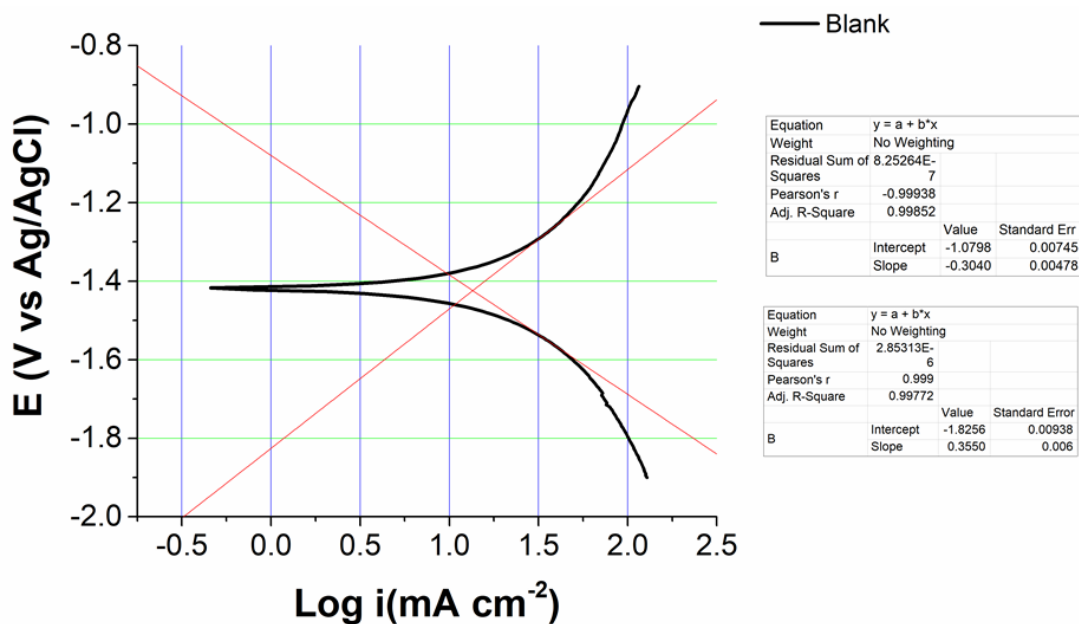


Figure S37. Polarization curve in 2 M KOH for Al5052 alloy

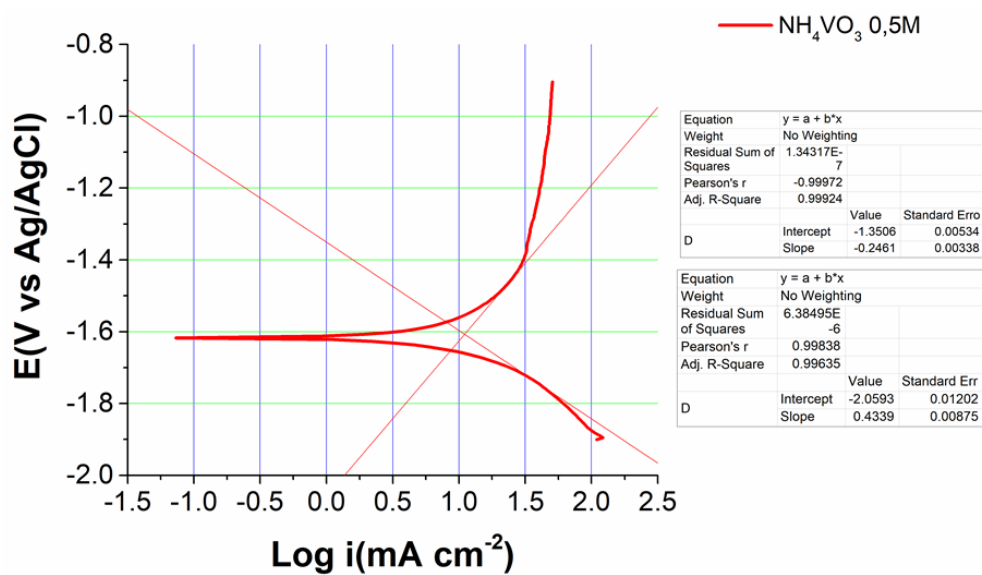


Figure S38. Polarization curve in 2 M KOH with NH₄VO₃ 0.5M for Al5052 alloy

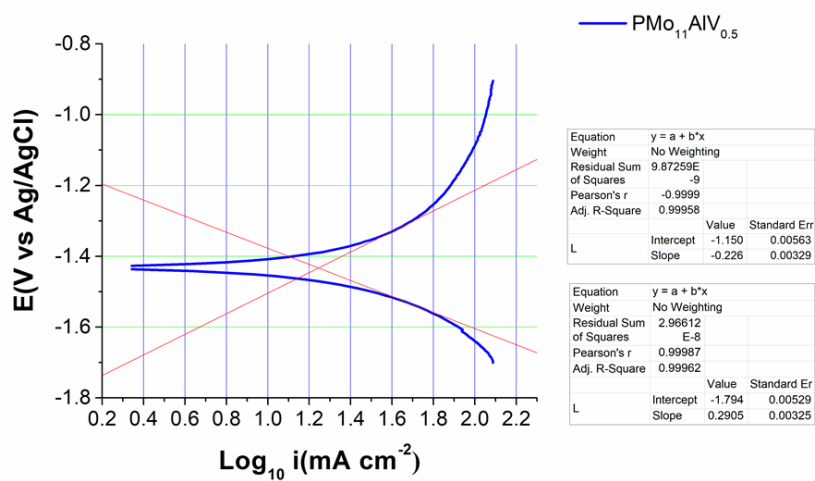


Figure S39. Polarization curve in 2 M KOH with PMo₁₁AlV_{0.5} for Al5052 alloy

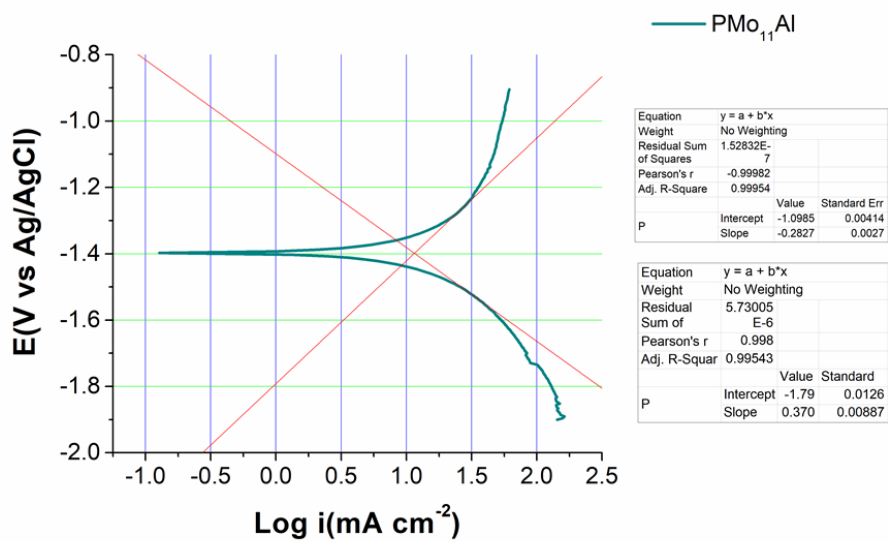


Figure S40. Polarization curve in 2 M KOH with PMo₁₁Al for Al5052 alloy

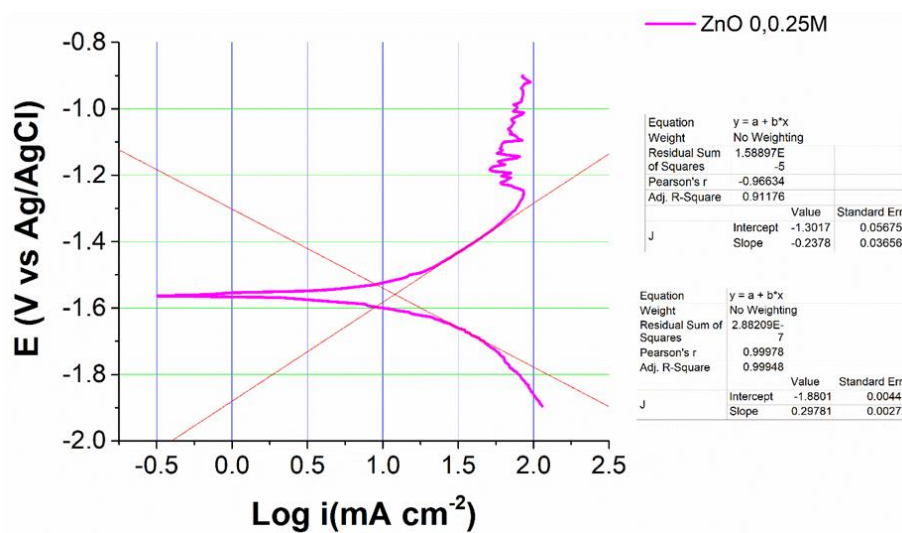


Figure S41. Polarization curve in 2 M KOH with ZnO 0.025M for Al5052 alloy

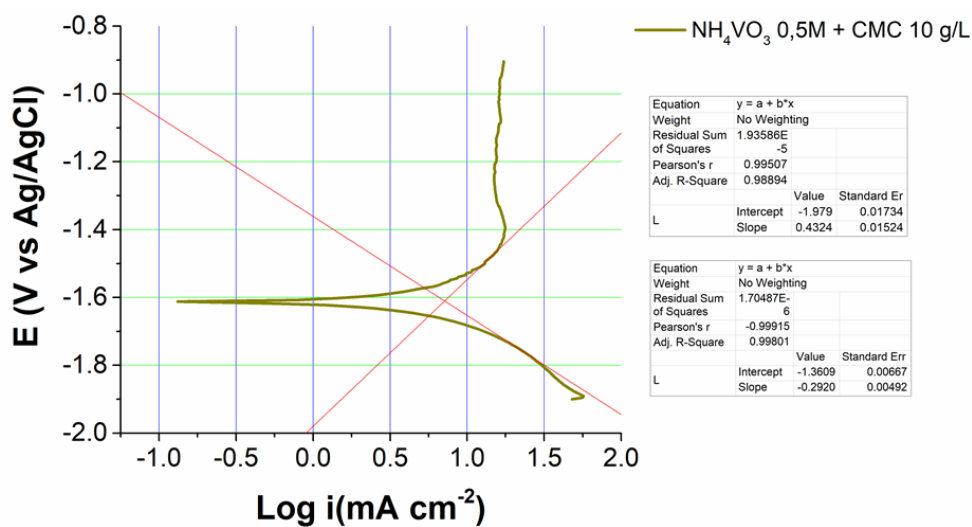
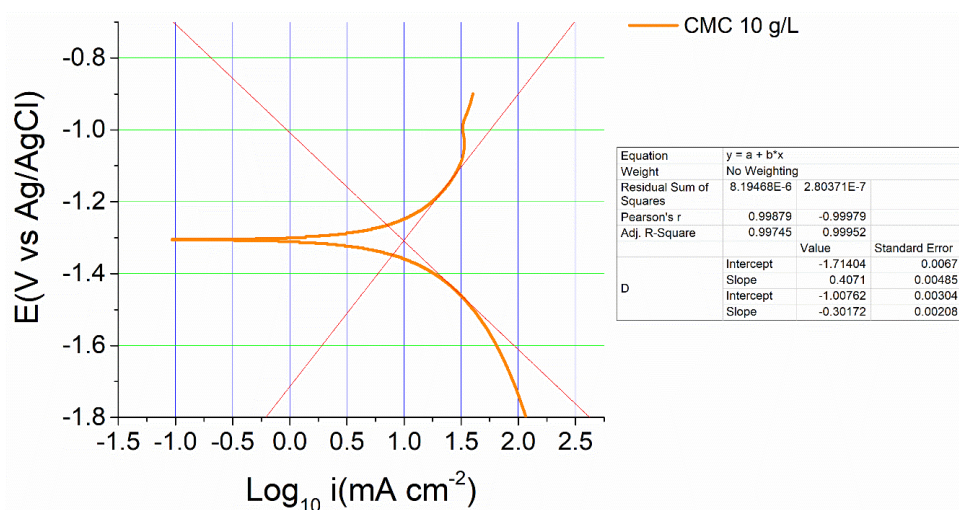


Figure S42. Polarization curve in 2 M KOH with NH₄VO₃ 0.5M + CMC 10 g/L for Al5052 alloy

Table S4. Potentiodynamic polarization parameters for Al5052 alloy in 2M KOH 2M + additive

Additive	Hydrogen gas evolution rate (mL cm ⁻² min ⁻¹)	Corrosion rate (mg cm ⁻² min ⁻¹)	$E_{\text{corr}}/V_{\text{vsAg/AgCl}}$	β_c/mV	β_a/mV	$\log_{10} i_{\text{corr}}$	$i_{\text{corr}}/\text{mA cm}^{-2}$	$\eta_a \%$
Blank	0.543	0.499	-1.423	-304.1	355.0	1.136	13.69	
NH ₄ VO ₃ 0.5M	0.175	0.150	-1.607	-246.1	433.9	1.044	11.07	19.09
PMo ₁₁ AlV _{0.5}	0.474	0.432	-1.432	-226.0	290.5	1.243	17.51	27.91
PMo ₁₁ Al	0.282	0.570	-1.398	-282.7	370.0	1.056	11.37	16.90
ZnO 0.025M	0.228	0.344	-1.559	-237.8	297.8	1.079	11.99	12.38
NH ₄ VO ₃ 0.5M + CMC 10g/L	0.161	0.177	-1.6099	-292.0	432.4	0.855	7.16	47.70

**Figure S43.** Polarization curve in 2 M KOH with CMC 10 g/L for Al5052 alloy

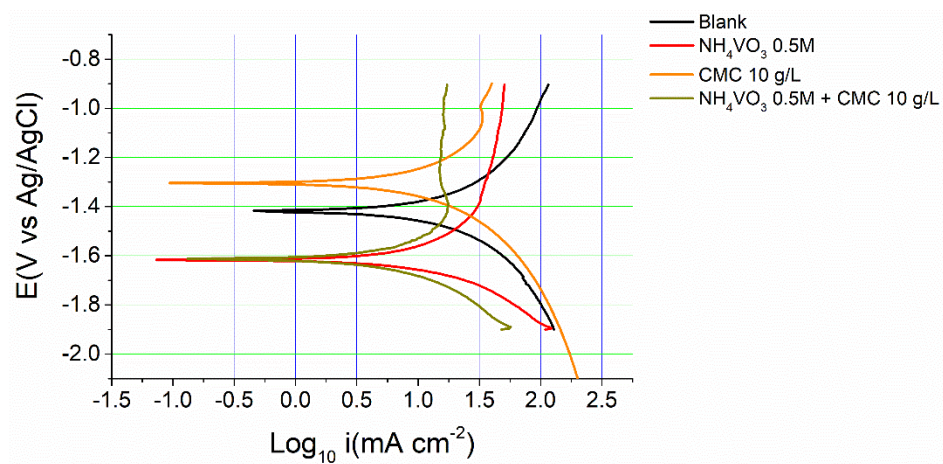


Figure S44. Polarization curves in 2 M KOH with NH_4VO_3 0.5M, CMC 10 g/L and NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L for Al5052

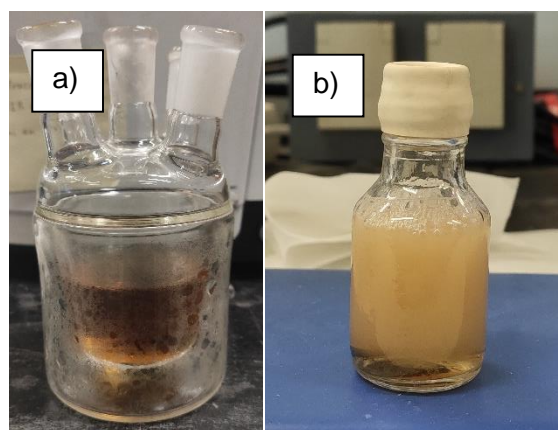


Figure S45: Vanadate solutions a) after polarization test b) after hydrogen evolution test

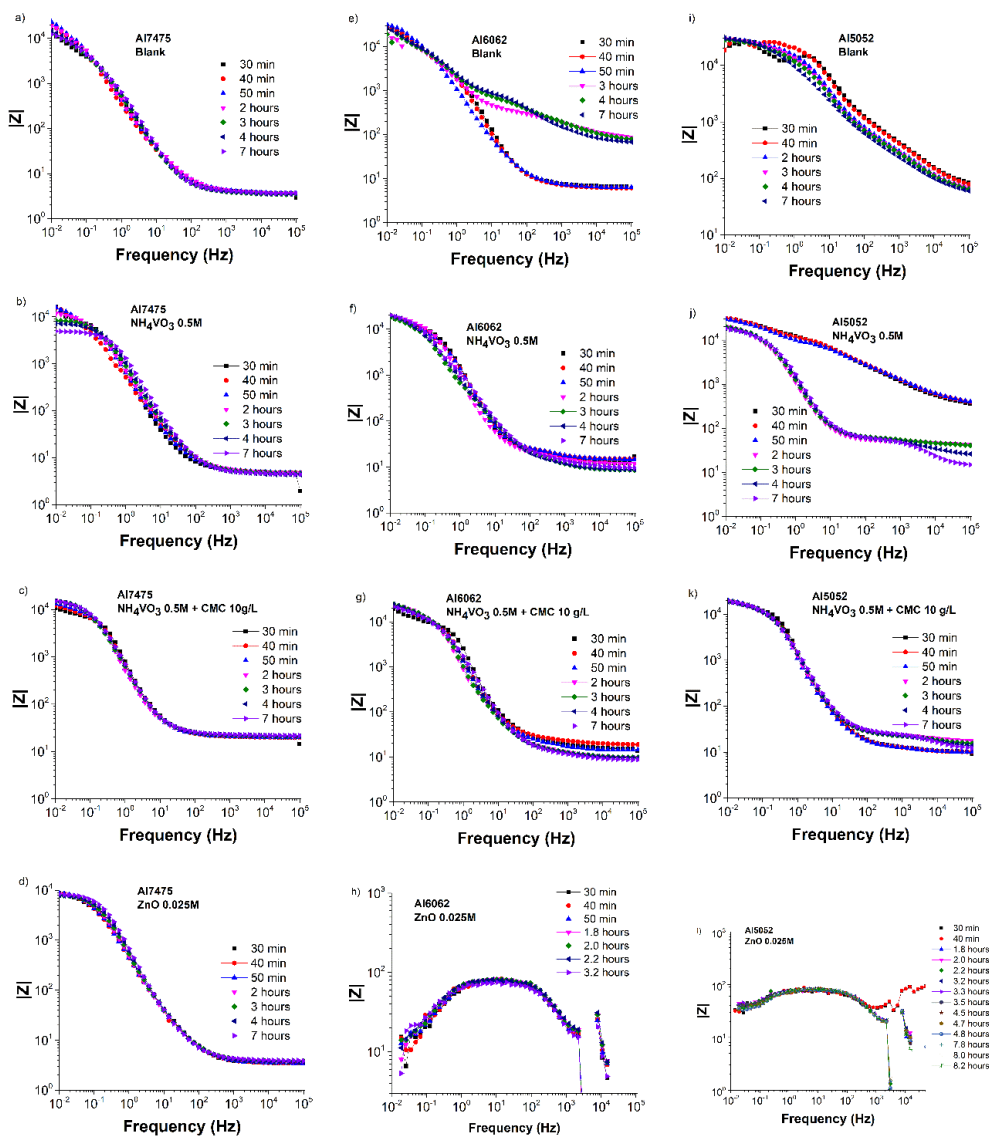


Figure S46. Bode plots of the alloys in the corresponding solutions for 7475 alloy a) blank in 2M KOH b) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , c) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 + CMC 10 g/L and d) 2M KOH and 0.2 M ZnO, for 6062 alloy e) blank in 2M KOH f) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , g) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 + CMC 10 g/L and h) 2M KOH and 0.2 M ZnO, for 5052 alloy i) blank in 2M KOH j) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 , k) 2 M KOH and 0.5 M NH_4VO_3 + CMC 10 g/L and l) 2M KOH and 0.2 M ZnO



Figure S47. Samples of the Al5052 after hydrogen evolution test

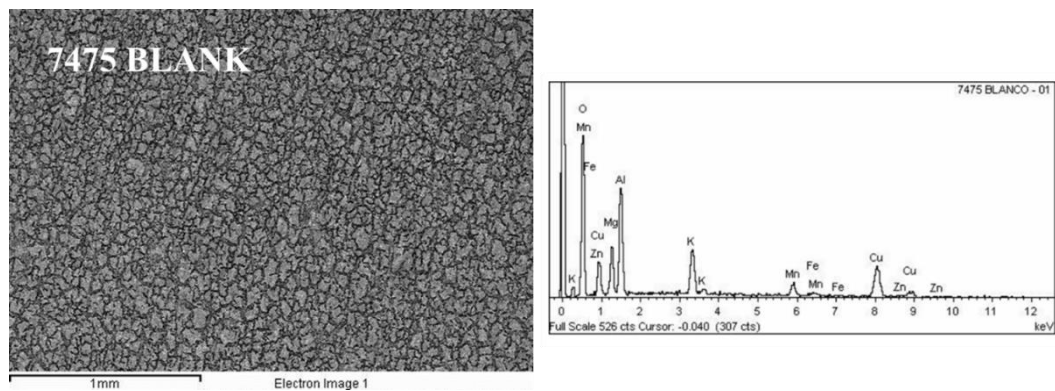


Figure S48. SEM image of the Al7475 after hydrogen evolution test

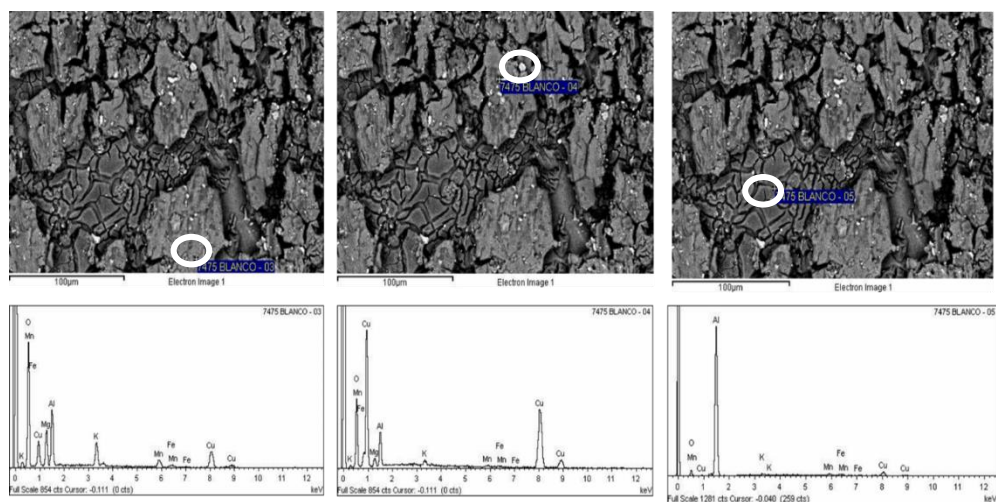


Figure S49. SEM image of the Al7475 after hydrogen evolution test. The composition is indicated at different points on the surface

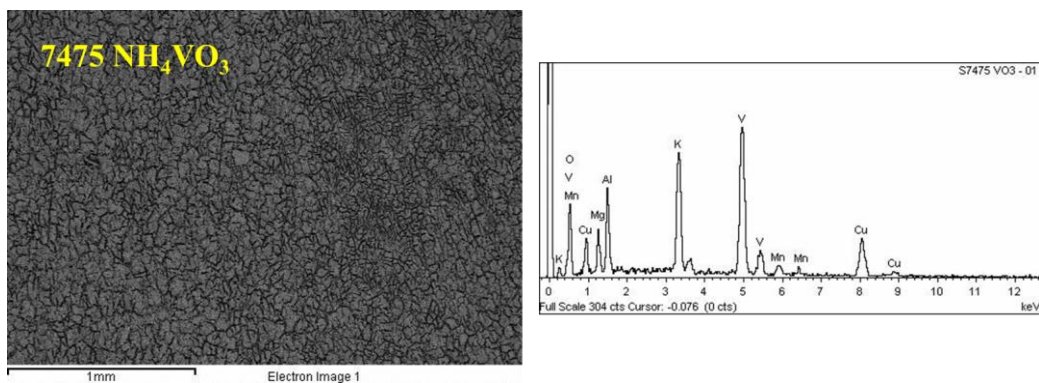


Figure S50. SEM image of the Al7475 after hydrogen evolution test in KOH 2M with NH₄VO₃ 0.5M

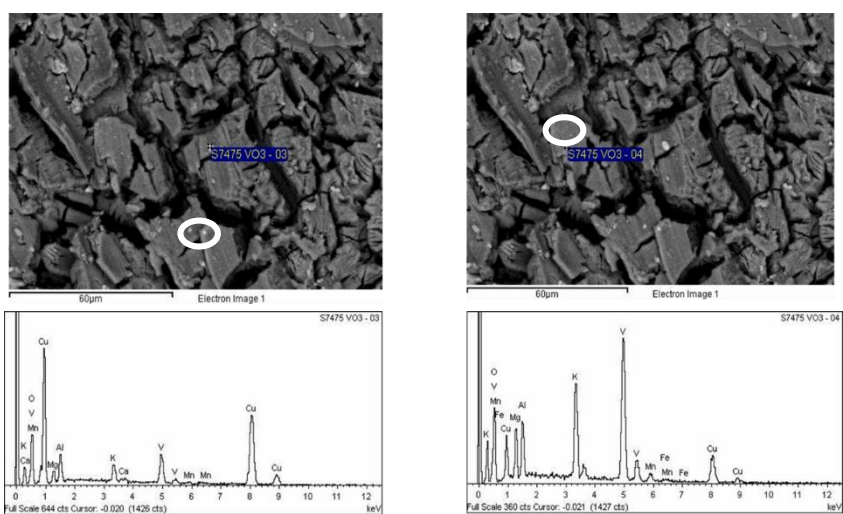


Figure S51. SEM image of the Al7475 after hydrogen evolution test in KOH 2M with NH₄VO₃ 0.5M. The composition is indicated at different points on the surface

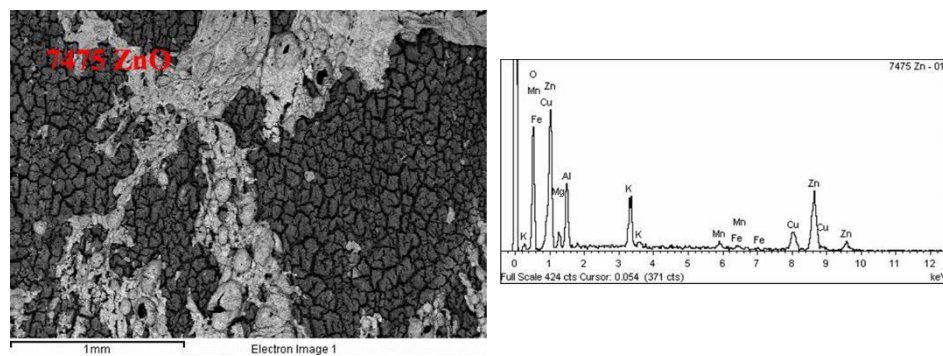


Figure S52. SEM image of the Al7475 after hydrogen evolution test in KOH 2M with ZnO 0.025M

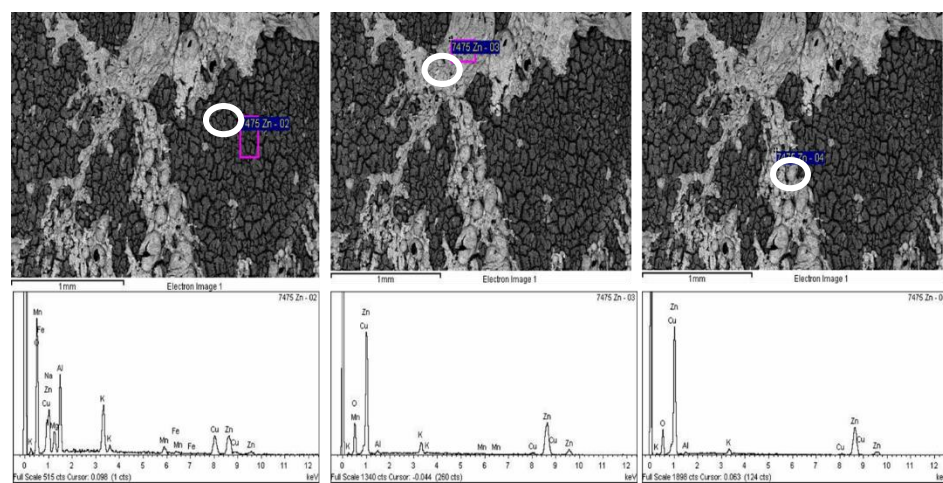


Figure S53. SEM image of the Al7475 after hydrogen evolution test in KOH 2M with ZnO 0.025M. The composition is indicated at different points on the surface

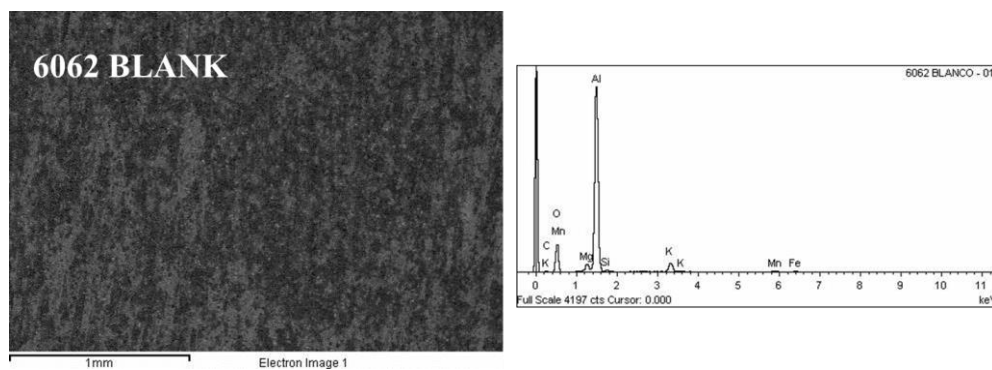


Figure S54. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test

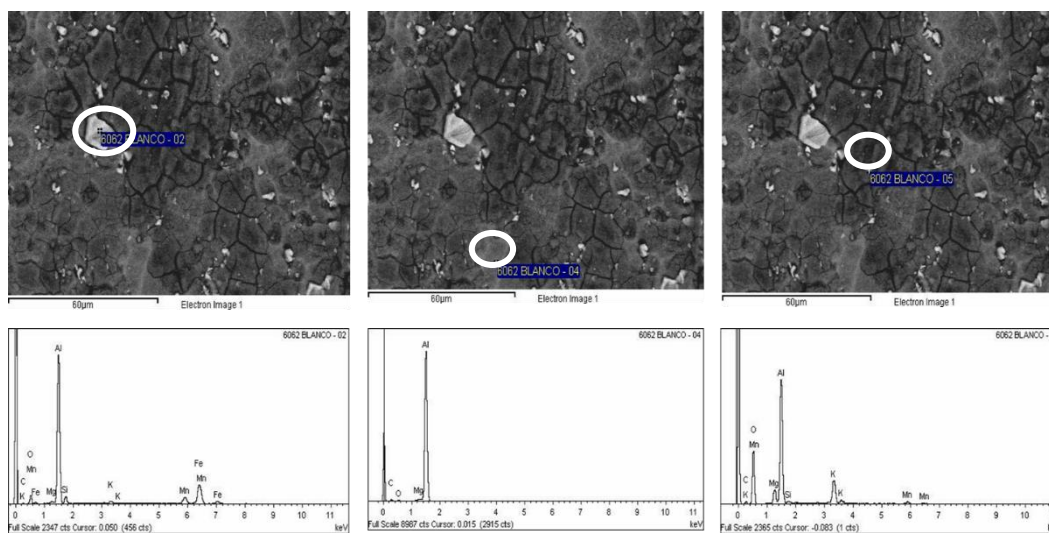


Figure S55. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test. The composition is indicated at different points on the surface

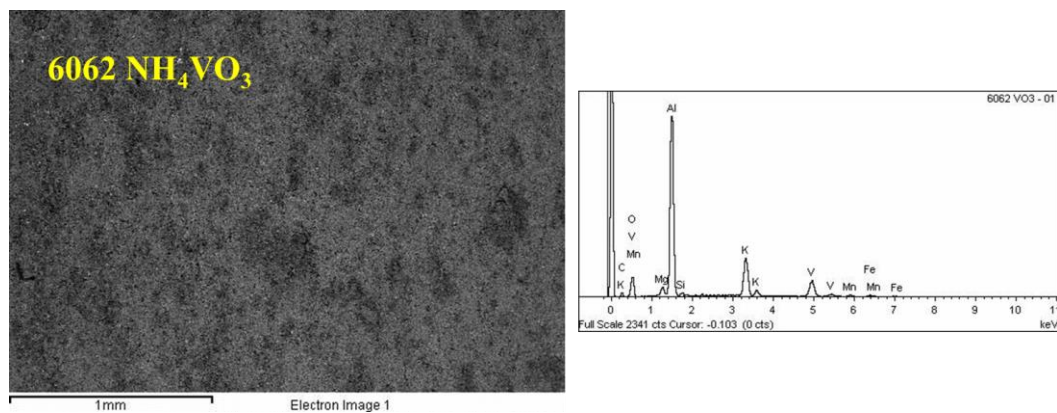


Figure S56. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test in KOH 2M with NH₄VO₃ 0.5M

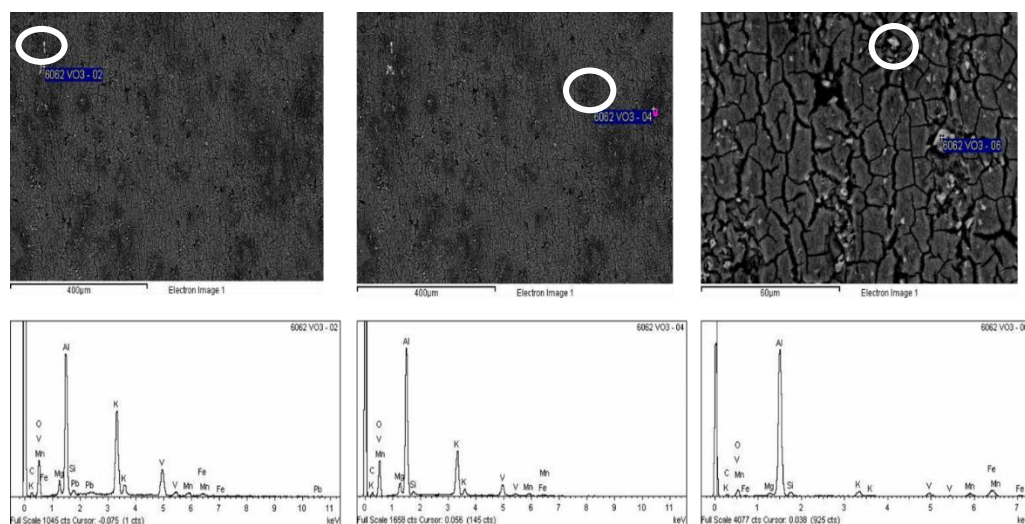


Figure S57. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test in KOH 2M with NH₄VO₃ 0.5M. The composition is indicated at different points on the surface

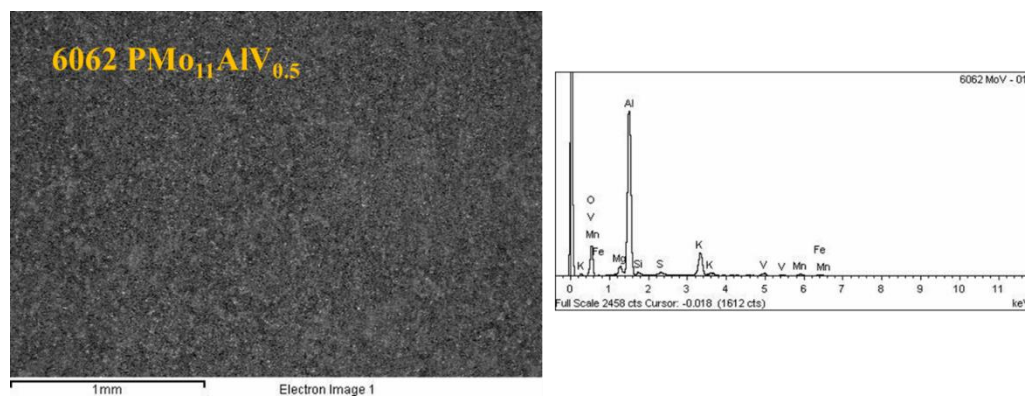


Figure S58. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test in KOH 2M with P_{Mo}₁₁AlV_{0.5}

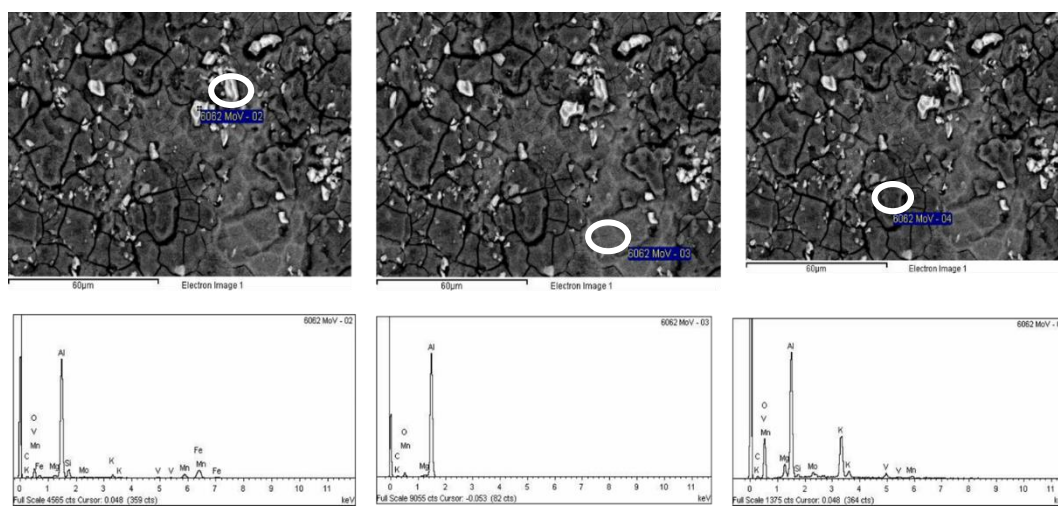


Figure S59. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test in KOH 2M with P_{Mo}₁₁AlV_{0.5}. The composition is indicated at different points on the surface

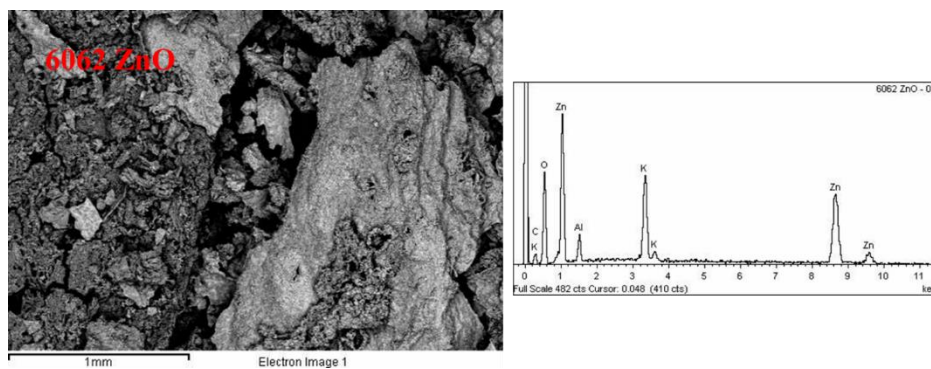


Figure S60. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test in KOH 2M with ZnO 0.025M

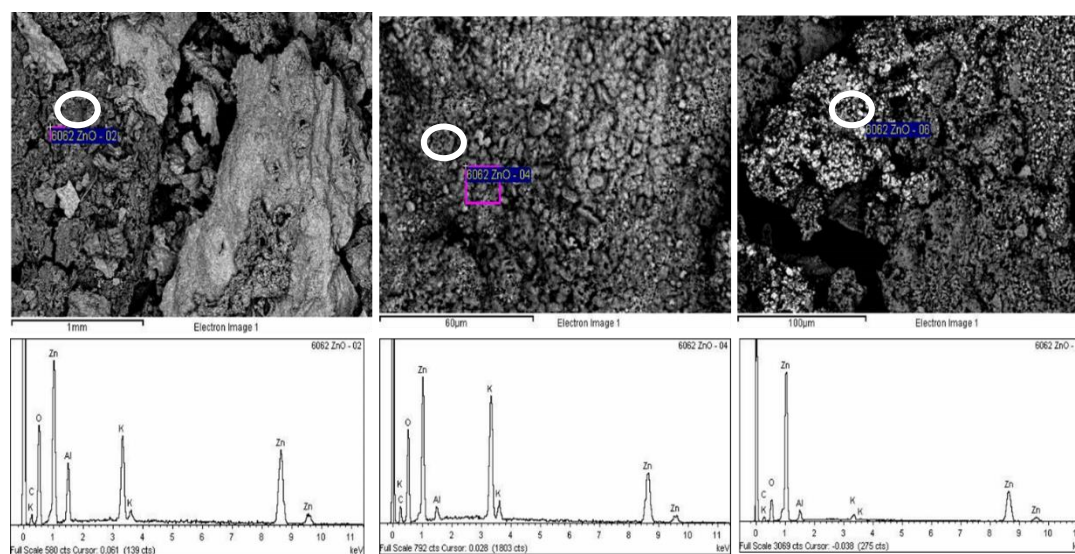


Figure S61. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test in KOH 2M with ZnO 0.025M. The composition is indicated at different points on the surface

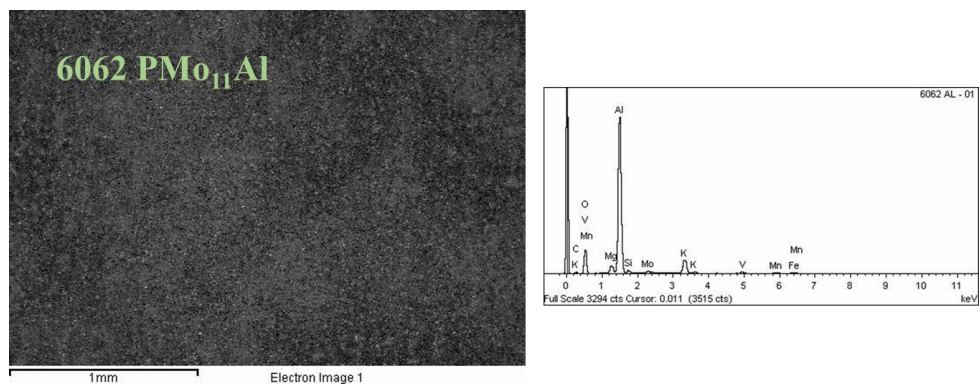


Figure S62. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test in KOH 2M with PMo₁₁Al

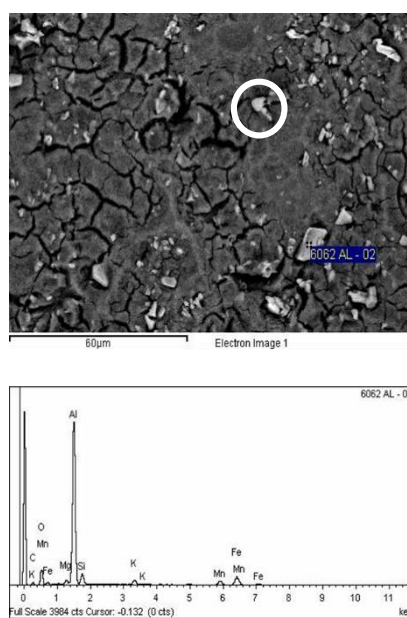


Figure S63. SEM image of the Al6062 after hydrogen evolution test in KOH 2M with PMo₁₁Al. The composition is indicated at different points on the surface

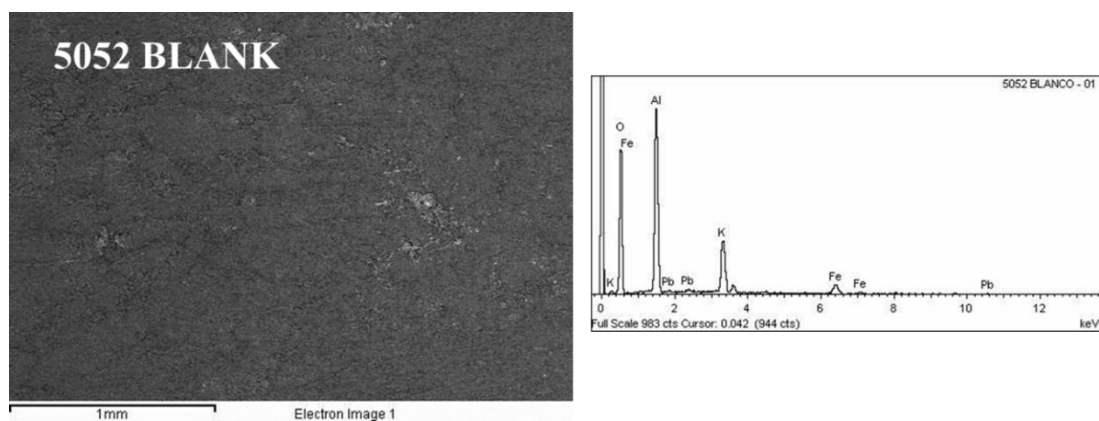


Figure S64. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test

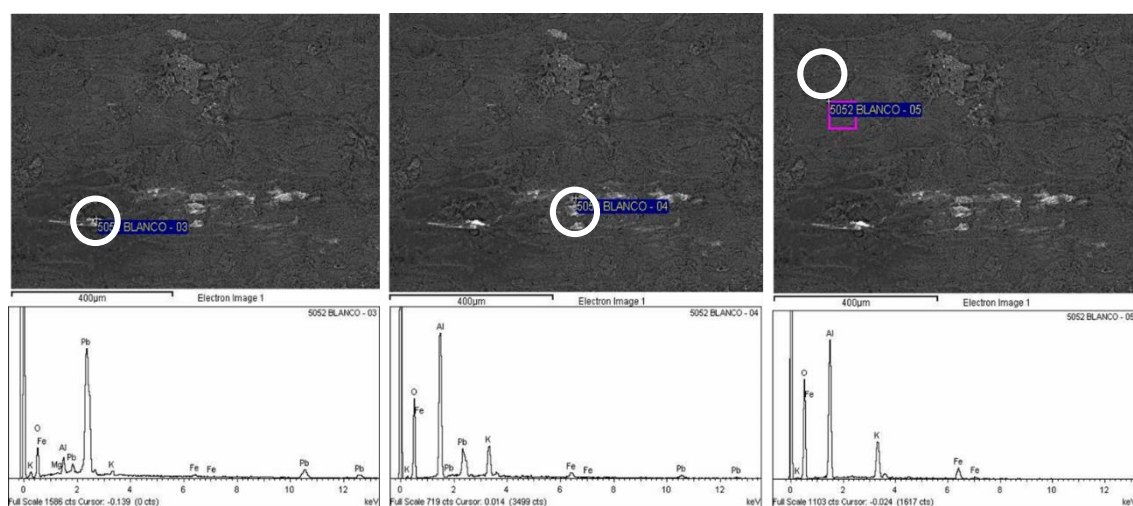


Figure S65. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test. The composition is indicated at different points on the surface

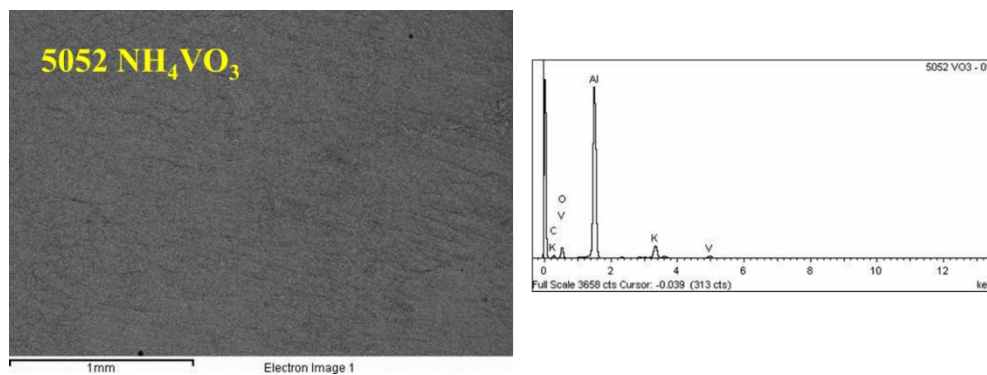


Figure S66. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test in KOH 2M with NH₄VO₃ 0.5M

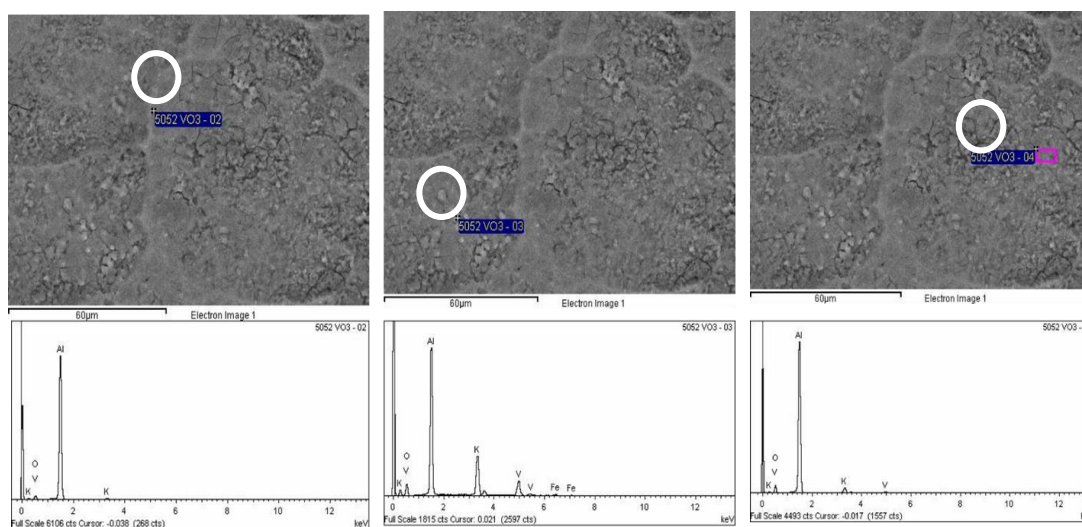


Figure S67. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test in KOH 2M with NH₄VO₃ 0.5M. The composition is indicated at different points on the surface

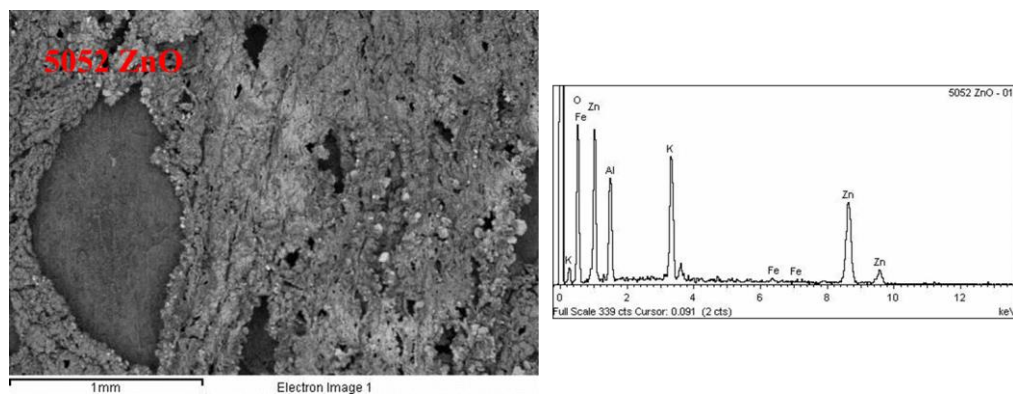


Figure S68. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test in KOH 2M with ZnO 0.025M

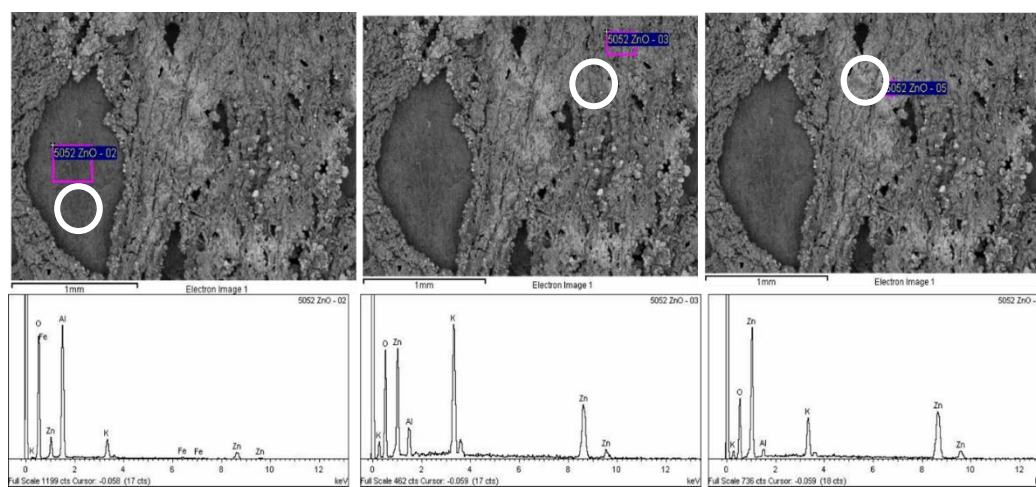


Figure S69. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test in KOH 2M with ZnO 0.025M. The composition is indicated at different points on the surface

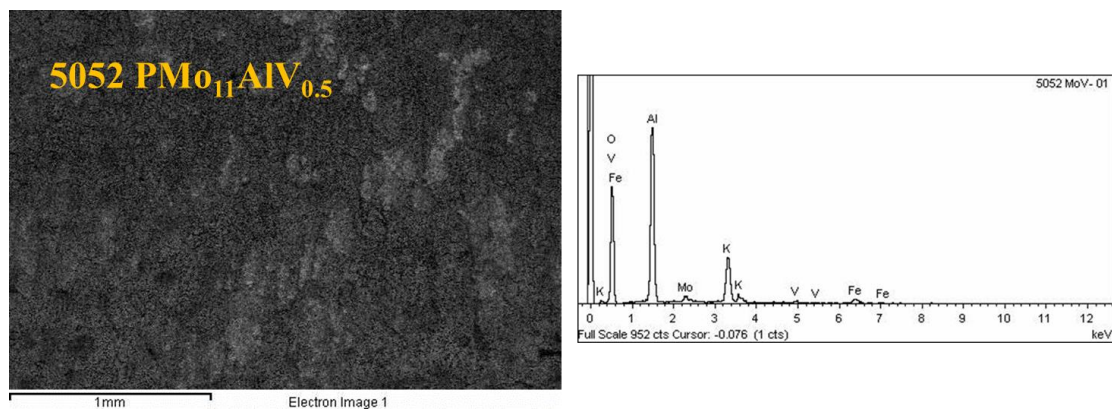


Figure S70. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test in KOH 2M with PMo₁₁AlV_{0.5}

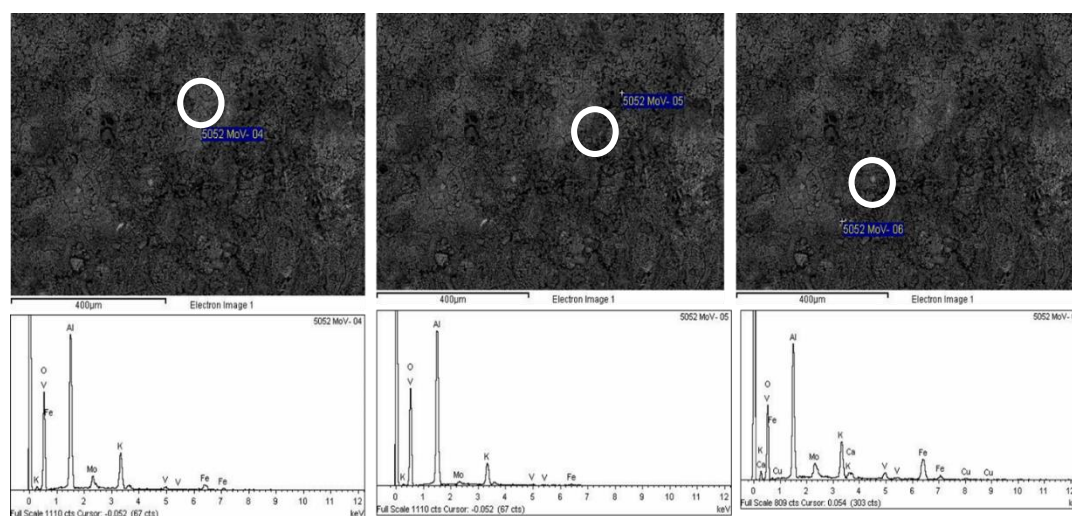


Figure S71. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test in KOH 2M with PMo₁₁AlV_{0.5}. The composition is indicated at different points on the surface

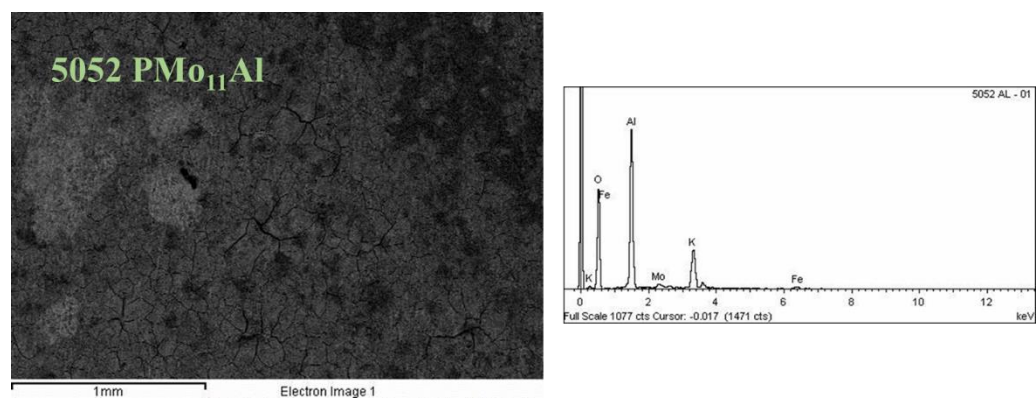


Figure S72. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test in KOH 2M with P_{Mo}₁₁Al

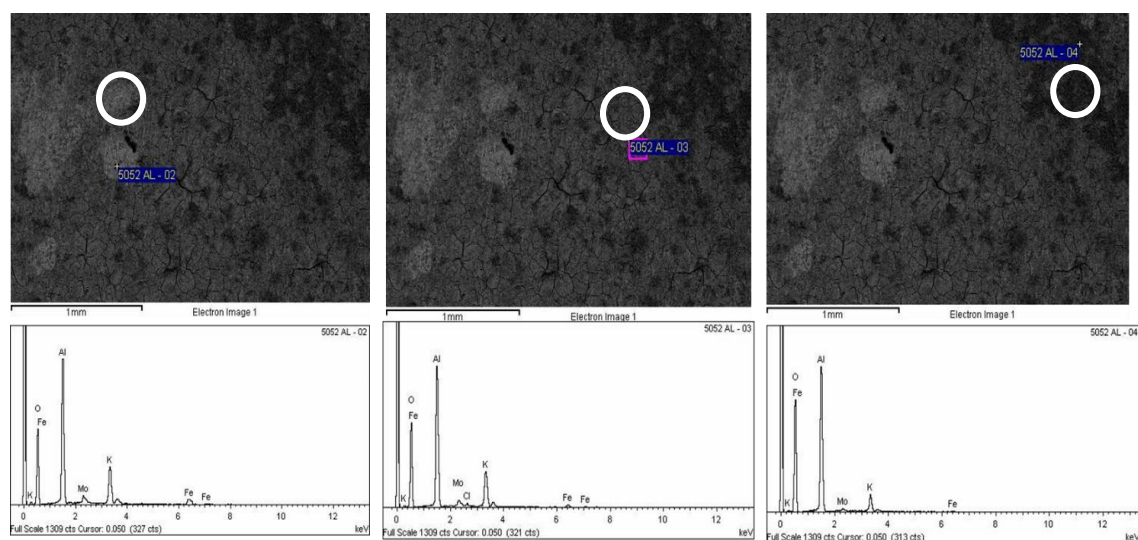


Figure S73. SEM image of the Al5052 after hydrogen evolution test in KOH 2M with P_{Mo}₁₁Al. The composition is indicated at different points on the surface

Mejora del Rendimiento de las Baterías Al-aire por medio de Aditivos de Vanadato en el Electrolito Alcalino

Como se ha detallado anteriormente, la batería Al-aire sufre de auto-corrosión, lo que evita el uso máximo del ánodo de aluminio e impide su comercialización. En consecuencia, numerosos esfuerzos se han enfocado en encontrar una manera de disminuir el proceso de corrosión. Uno de los enfoques menos costosos es el uso de aditivos en el medio electrolítico, en este sentido varios aditivos orgánicos e inorgánicos han sido probados con resultados favorables. Cabe resaltar que el uso de aditivos presenta ventajas como la promoción de uso de aluminio reciclado en lugar de costosas aleaciones de aluminio de alta pureza. Por lo tanto, en esta parte de la investigación se emplearon los aditivos anticorrosivos NH_4VO_3 , $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ y ZnO dentro del electrolito alcalino de las baterías Al-aire cuyos ánodos correspondían a las aleaciones Al7475, Al6062 y Al5052.

Debido a la evidencia encontrada anteriormente por medio de diversas técnicas electroquímicas se conocía la actividad anticorrosiva de los aditivos, sin embargo, en esta ocasión se apuntó a determinar si los resultados previos se traducían en un efecto significativo dentro de una batería Al-aire en funcionamiento, además de indagar el grado de extensión del mismo en estas condiciones.

Por otro lado, se utilizó electrolito de dos tipos: líquido y gel lo que permitió contrastar la influencia de los aditivos en cada matriz. Es preciso mencionar que el estudio es sistemático y riguroso pues se analiza el desempeño de celdas Al-aire con dos tipos de electrolito, tres aleaciones y tres aditivos. Además, se utiliza uno de los aditivos dentro de un sistema de 4 celdas en serie.

Para adquirir la información deseada, se llevaron a cabo descargas profundas de las celdas individuales a corriente de 1 mA cm^{-2} por triplicado con lo que se pudo determinar el tiempo de descarga, la capacidad específica y la energía para cada combinación aleación-electrolito-aditivo. Las celdas con electrolito tipo gel mostraron mejor capacidad y energía que sus homologas líquidas. Además, los

aditivos NH_4VO_3 y $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ tuvieron un efecto superior al ZnO en cuanto a mejora del rendimiento de las celdas.

Además, se llevó a cabo una prueba de ciclos de 2 horas de descarga-2 horas de OCV con el sistema de 4 celdas en serie para observar su funcionamiento en condiciones operativas más dinámicas. Por último, se utilizó este sistema en el encendido de un motor y una lámpara pequeña.

A raíz de los datos obtenidos se concluye que los aditivos anticorrosivos NH_4VO_3 y $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ con prometedores para ser utilizados en baterías aluminio-aire.

Improved performance of alkaline-electrolyte aluminum-air batteries by vanadate based additives

Al-air battery in alkaline electrolyte suffers from self-corrosion which avoid the maximum use of the aluminum anode and prevents it from being placed on the market. Therefore, various efforts have been made to find a way to decrease the corrosion process. One of the least costly approaches is the use of additives in the electrolytic medium, numerous organic and inorganic additives have been tested with favorable results.

The use of additives has outstanding practical advantages for instance, additives allow the use of low-cost recycled aluminum as anodes instead of expensive high-purity aluminum alloys. Regarding that approach, the previous report showed evidence of NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ anticorrosive activity in aluminum alloys, therefore here it was explored their use via the alkaline electrolyte of Al-air batteries whose anodes are Al7475, Al6062 and Al5052 alloys. This means to define if the electrochemical results could be translated into a significant effect on Al-air working battery.

On the other hand, electrolyte of two types was used: liquid and gel, which allowed to compare the anticorrosive effect in each matrix. It should be mentioned that the study is systematic and rigorous since it involves galvanostatic measurements of Al-Air cells with two types of electrolyte, three alloys and three additives. Furthermore, one of the additives is used within a system with 4-cell.

For this purpose, it was carried out deep discharges for each alloy-electrolyte couple at a current of 1 mA cm^{-2} for triplicate. Then, with the discharge curves the cells discharge time, specific capacity and energy values were obtained.

In summary, cells with gel electrolyte showed better capacity and energy than their liquid counterparts and NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additives had a greater effect than ZnO regarding of improving cell performance. Also, the system with 4 battery

operated under more dynamic conditions through the two hours discharge - two hours OCV cycle test.

Therefore, in this study based on the data obtained, it is concluded that the NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ anticorrosive additives can be used to improve aluminum-air batteries.

Improved performance of alkaline-electrolyte aluminum-air batteries by vanadate based additives

A.P. Atencio^{2*}, J.R. Aviles¹, R. Urcuyo^{2,3}, M.L. Montero^{3,4,2}, D. González-Flores²
and P. Ocon¹

¹Facultad de Ciencias C/ Tomás y Valiente nº 7. 28049-Madrid Universidad Autónoma de Madrid, España

²Centro de Electroquímica y Energía Química, Universidad de Costa Rica, 11501 2060 Sabanilla de Montes de Oca, San José, Costa Rica

³Escuela de Química. Universidad de Costa Rica, 11501 2060 San Pedro de Montes de Oca, San José, Costa Rica

⁴Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Costa Rica, 11501 2060 Sabanilla de Montes de Oca, San José, Costa Rica

Abstract

Aluminum-air batteries are a very promising alternative for energy storage in mobility applications due to their high theoretical volumetric capacity. However, there are still several problems that need to be solved in order to make the technology commercially viable. One of the major problems in this type of batteries is self-corrosion in alkaline electrolytes. For that reason, in this study we implemented NH_4VO_3 and NH_4VO_3 mixed with carboxymethyl cellulose (CMC) as anticorrosive additives in cells that contain as anode commercial aluminum alloys (Al7475, Al6062 and Al5052) and alkaline liquid or gelled electrolytes. We compared these batteries with blank batteries (no additive) or batteries that contain the most studied ZnO additive. We observed that cells with NH_4VO_3 and NH_4VO_3 additives outperformed blank cells or cells with ZnO additive in terms of specific capacity and energy. Particularly, in the case of cells with liquid electrolyte, NH_4VO_3 and NH_4VO_3 + CMC additives also duplicated the time of performance of the battery. We also demonstrated the implementation of NH_4VO_3 based additives in 4-battery-stacks configuration connected in series and conclude that these additives are very promising candidates to be used in aluminum-air cells.

Introduction

Society is currently moving towards an economy based on the generation and storage of energy from renewable sources. In addition, considerable efforts are being invested in the electrification of transport to reduce dependence on fossil fuels and decrease the carbon footprint in key cities. (Compostella, Fulton, De Kleine, Kim, & Wallington, 2020; Güney, 2019; Kostopoulos, Spyropoulos, & Kaldellis, 2020; R. Zhang & Fujimori, 2020)

However, reaching this level requires new storage technology to replace current lithium-ion batteries (LIB) (Blay et al., 2020; Dühnen et al., 2020; Koohi-Fayegh & Rosen, 2020). Lithium batteries are anticipated to reach their full potential in some years, (Muldoon, Bucur, & Gregory, 2014; Schnell et al., 2018) while the demand for greater capacity, stability and power will continue to rise. Therefore, it is necessary to focus on the development of new technologies. The picture becomes even more challenging if green and profitability standards are included. In fact, because of these aspects the scope of possibilities is shortened. However, metal-air batteries are under intense study because of their promising profile for the global market of new energy storage devices.

Metal-air batteries are composed of a metal anode (Zn, Al, Mg, ect.), an electrolyte that is usually alkaline or neutral, and uses oxygen from the air as cathode. This implies that the cathode absorbs oxygen and promotes the oxygen reduction reaction (ORR). Which is accomplished through a cathode configuration that allow the direct oxygen intake from the surrounding air instead of prior incorporation which makes oxygen technically inexhaustible. This contribute to the very high theoretical battery energy densities (range of 1353–11429 Wh kg⁻¹ calculated for Zn-, Al-, Mg- and Li-air batteries), which are until 30 times higher than those of lithium ion battery. (Li & Lu, 2017; Rahman, Wang, & Wen, 2013; H. F. Wang & Xu, 2019) Besides the cathode allows a significant reduction in the weight and cost of the battery as well as allowing the construction of multiple designs according to the desired application. (Qingchao Liu, Chang, Li, & Zhang, 2018; C. Wang et al., 2019; Ye et al., 2020)

Within the metal-air series, aluminum-air batteries stand out for their exceptional characteristics such as their high power density (2800 Wh kg^{-1}), high theoretical volumetric capacity ($8,04 \text{ Ah cm}^3$) and the natural abundance and light weight of aluminum. Therefore, its potential application is not only limited to portable devices but also to electric vehicles and the storage of energy in renewable energy generators such as turbines, solar panels and electrical networks. (Ren et al., 2019)

Usually, the best performance of Al-air batteries has been observed for cells that use alkaline electrolyte. This medium provides high working potential and good discharge current densities. Also in alkaline electrolyte the passive oxide layer of the metal is dissolves so that the cell operates continuously.

Alkaline medium studies include liquid and solid electrolytes. In solid electrolytes are polymeric electrolytes (PE) that have the ability to prevent leakage and have electrochemical stability at high potential and greater thermal stability. PEO-PVA composite have been used for solid state models (Xu, Zhao, Ren, Zhang, & Peng, 2016). Among polymeric electrolytes recently, polymeric hydrogels (GPE) have attracted attention. Constituted matrices of xanthan-k-carrageenan and PAA have been tested (Palma, Migliardini, Caputo, & Corbo, 2017; Z. Zhang et al., 2014b). The PAA hydrogel in Al-air cells achieved high conductivity and capacity (460 mS cm^{-1} , 426 mAh g^{-1}) and was further prepared using a simple polymerization method (Pino, Chacón, Fatás, & Ocón, 2015b). Despite the advantages of this electrolyte, to our knowledge, there are only a few studies of prototype Al-air cells that use the PAA hydrogel.

Al-air battery in alkaline electrolyte suffers from self-corrosion which avoid the maximum use of the aluminum anode and prevents it from being placed on the market. Therefore, various efforts have been made to find a way to decrease the corrosion process. One of the least costly approaches is the use of additives in the electrolytic medium, numerous organic and inorganic additives have been tested with favorable results (Mokhtar et al., 2015).

The use of additives has outstanding practical advantages. First, additives allow the use of low-cost recycled aluminum as anodes instead of expensive high-purity

aluminum alloys, this is particularly positive for battery projects in countries where the aluminum being manufactured is within 2000-5000 series. Second, additives can be useful for different aluminum alloys, the amounts of additive used are relatively low or can be easily adjusted (Egan et al., 2013; Fan, Lu, Leng, Sun, & Chen, 2016; Y. Liu et al., 2017). Regarding the effect of additives on the aluminum anode they increase the overpotential parasitic hydrogen evolution reaction and inhibit the cathodic water reduction reaction shifts its open circuit potential to more negative values (Doche, Rameau, Durand, & Novel-Cattin, 1999; Macdonald & English, 1990; J. Zhang, Klasky, & Letellier, 2009).

It is generally accepted that the inhibitor efficiency is due to the adsorption of the inhibitor molecules on the metal surface, forming a protective layer. It should be noted that finding an additive with high inhibition efficiency, low effect on the composition of the electrolyte, low formation of insoluble precipitates and environmentally friendly is the current objective of the studies of anticorrosive additives because combining all these benefits can open the door to a greater number of applications of the lower-cost Al alloys as Al-air batteries.

This approach leads us take into accounting standard additives like ZnO versus new proposed additives. The ZnO, whose inhibitory capacity has been reported widely, forms a zincate layer in alkaline electrolyte which causes the increase of the evolution hydrogen potential, however this protective layer is porous and has low adhesion to the surface of Al. Therefore, ZnO has been combined with other compounds to increase its layer stability. In this sense, ZnO / CTAB, ZnO / CMC among others mixes have been tested, showing a more compact layer, a higher discharge capacity and a delay in the self-corrosion reaction of Al (J. Liu et al., 2016; Ma et al., 2018; Sun et al., 2015; X. Y. Wang, Wang, Shao, Zhang, & Cao, 2005)

Additionally, vanadate compounds are interesting alternatives, they have low toxicity and mixed inhibitory effects (changes in cathodic and anode mechanisms) on aluminum alloys through the formation of protective polymeric layers (Aluminiumlegierung, 2017; Feng, Hurley, Li, & Buchheit, 2018; Iannuzzi & Frankel, 2007; Iannuzzi, Young, & Frankel, 2006; Kharitonov et al., 2019)

In the present study, NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ were tested as additives in Al-air cells with PAA hydrogel and KOH liquid electrolyte. In our previous study NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ shown anticorrosive potential in commercial aluminum alloys in alkaline medium with a capacity of protection against self-corrosion superior to the ZnO traditionally used here. A systematic study of the performance of Al-air cell prototypes in both electrolytic forms, enriched in the mentioned additives, is carried out using three types of aluminum alloys: Al7475, Al6062 and Al5052.

Experimental

Reagents

KOH, NH_4VO_3 , ZnO, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, N, N'-methylene-bisacrylamide (MBA), acrylic acid (AA) and carboxymethylcellulose sodium salt (CMC, low viscosity) were >99% purity from Sigma Aldrich. All reagents were used without further purification. Solutions were prepared with 18 M Ω -cm Milli-Q water.

Electrodes and Materials

The commercial aluminum alloys Al7475, Al6062 y Al5052 were used as anode for aluminum-air battery. The compositions of each alloy it shows in [Table 1](#). The mayor intermetallic element for Al7475, Al6062 and Al5052 are Zn, Mg-Si and for Mg respectively. The exposed areas were 2 cm² and all samples were polished prior use.

Two type electrolytic alkali media were used for the batteries test. Gel electrolyte media of 2 M KOH in acrylic acid and liquid electrolyte media of 4M KOH. In both ZnO (0.2 M-0.1 M), NH_4VO_3 0.5 M and NH_4VO_3 0.5 M + CMC 10g/L were added as anticorrosive additives.

A commercial air cathode, Electric fuel EA4, was used as positive electrode in the Al-air cells. This cathode is made up of a Ni mesh on which carbon with a MnO_2 catalyst, is pasted. On the air-exposed face, a film of O_2 -permeable Teflon is pressed while allowing oxygen from the air to enter.

Electrolyte preparation

The gelled electrolyte was preparing according to M. Pino (Pino et al., 2015b). In brief, 12 g KOH with the corresponding additives amount were dissolved in 18 mL deionized water. Then the first solution was added to the mixture of 2 g AA and 0,3 g MBA. Finally, 700 μ L of $K_2S_2O_8$ 32% solution were add to obtain thick elastic, transparent gel.

For liquid electrolyte a 4M KOH solution was prepared by dissolving potassium hydroxide flakes in deionized water. Then, the anticorrosive solutions of NH_4VO_3 0.5M, ZnO 0.1M and CMC 10g/L the corresponding additives amount were dissolved in 4M KOH solution.

Monocell assembly

The cell was built by superposition of both the electrodes and the gelled electrolyte according to M. Pino (Pino et al., 2015b). A 3D printed ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene, 1.75 mm) structure was used, as seen in [Figure 1](#). The anode area was 2 cm^2 and the cathode and electrolyte area was 4 cm^2 . The electric contacts were made of copper to ensure a good electric conductivity.

For liquid electrolyte another ABS structure was used ([Figure 1](#)). This cell contained 40 mL liquid electrolyte, anode and cathode areas were 3 cm^2 and 4 cm^2 respectively.

Systems with 4 battery stack

A battery with 4 cell gelled electrolyte was designed, as seen in [Figure 4](#). The square model couples 4 cells and allows air to pass through the cathode. Each cell has the same arrangement as the monocells described above.

Also a battery 4 cell liquid electrolyte model was used, this design brings together four liquid single cells into a single stack ([Figure 4](#)). Each anode area was 3 cm^2 and the cathode area was 12 cm^2 .

Measurements and characterization

The electrochemical tests were carried out using a 12-channel Arbin Instruments BT2143 workstation at room temperature (25°C). The cut-off potential for all cases was 0 V, and a 5 min period was left at open circuit to allow good contact electrode-electrolyte and to stabilize the OCP.

Galvanostatic discharge at a constant current of 1 mA cm⁻² was carried out for all monocells in both electrolytes with three different additives [Figure 2](#). Galvanostatic discharge at a constant current of 4 mA cm⁻² and recovery discharge of 20 cycles (2 hours on OCP and 2 hours on current discharge of 1 mA cm⁻²) were performed for both 4 set battery with NH₄VO₃ 0.5M as anticorrosive additive [Figure 5](#). The battery 4 cell liquid electrolyte was tested in the switching-on of a small laboratory engine [Figure 6](#). All measurements were reproduced at least three times.

For the characterization of the aluminum electrodes before and after been used in a cell, a Hitachi S-300 scanning electron microscope (SEM) and an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) system equipped with an INCAx-sight (Oxford Instruments) were used.

Results and discussion

In our prior study we did the evaluation of Al7475, Al 6062 and Al5052 alloys using NH₄VO₃ and NH₄VO₃ + CMC anticorrosive additives and we compare them to the commonly used ZnO additive. From the study we observed very promising properties for both NH₄VO₃ and NH₄VO₃ + CMC for being used in aluminum-air batteries. By SEM and Raman experiments we observed that the anticorrosive properties come from the formation of a protective layer that contains polyvanadates with +4 and +5 tetrahedrally coordinated vanadium species. We also observed that combination of NH₄VO₃ with CMC helps to stabilize the protective layer and improve the anticorrosive properties.

Table 1. Chemical compositions of the different grades of commercial aluminum alloys (wt. %) (Polmear, 1997)

Alloy	Zn	Mg	Si	Cr	Fe	Mn	Cu
7475	6.20	2.60	0.10	0.25	0.12	0.06	1.90
6062	0.25	102	0.80	0.14	0.70	0.15	0.40
5052	0.10	2.80	0.25	0.35	0.40	0.10	0.10

Our main goal in the present study was testing if those anticorrosive properties can improve the performance of the aluminum-air cell anodes. Two different types of electrolytes were used, 4 M KOH solution as the liquid electrolyte. But we also used an AA-MBA gel electrolyte with an approximated KOH concentration of about 3-4 M (Y. Li & Dai, 2014; Z. Zhang et al., 2014a). Gel electrolytes are particularly interesting to be used in aluminum-air batteries since they help to avoid leakage of electrolyte, and also give mechanical stability to the permeable membrane of the cell.

To assess the effect of the electrolyte in the performance of the cells we measured discharge plots for batteries with gel and liquid electrolyte using Al7475, Al6062 and Al5052 alloys and also using as anticorrosive additives ZnO, NH_4VO_3 and NH_4VO_3 + CMC.

To perform the measurements, we designed the cells that are shown in [Figure 2](#). The cell with gel electrolyte has a “sandwich” configuration where the gel electrolyte is placed between the cathode and the aluminum alloy. The gel electrolyte normally has 5-7 mm thickness and the contacts of the electrodes were made with copper to assure good conductivity. The liquid cell has a similar configuration as observed in [Figure 1b](#). However, in this case the aluminum anode was immersed in the 4 M KOH electrolyte. A volume of 40 mL of the electrolyte was used during the measurements. We use an abundant volume of the electrolyte to avoid changes in the current due to changes in the electrolyte level. If a small volume is used in this cell, the level of the liquid will decrease due to heat in the cell and the subsequent evaporation. Also because water is consumed during the reaction of the cell. The difference in the design show that gelled electrolyte batteries can have a more compact and robust design giving already an advantage over the liquid one.

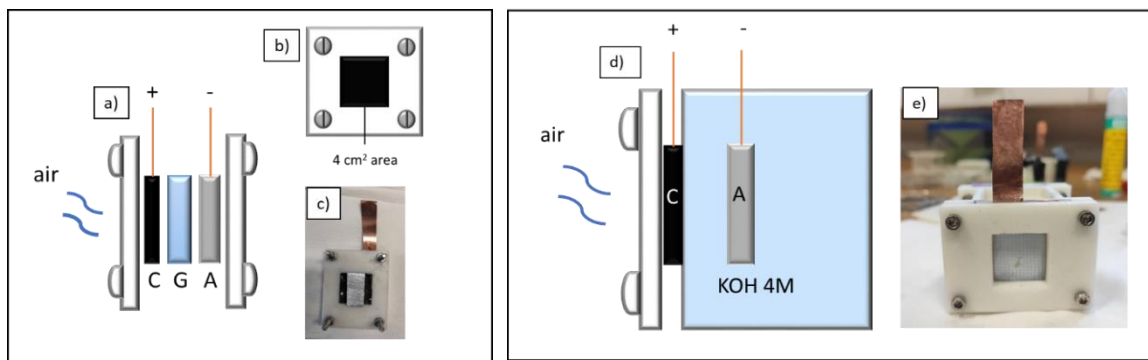


Figure 1. a) structural part for the air cathode b) monocell gel electrolyte structure c) photo of the assembly of the pieces d) monocell liquid electrolyte structure. e) front view of the liquid electrolyte cell. C= air cathode, G= gel electrolyte, A= Al alloy

The first thing we observed in the discharge plots was that the blank cells (without additive) show very similar cut-off times in liquid or gel electrolyte. However, when we compare the specific capacity, the cells with gel electrolyte have over 3-4 times more capacity than the liquid electrolyte cells. This indicates that only the usage of gelled electrolyte helps to decrease the corrosion rate in the aluminum alloys. One of the possible causes of increased performance in AA gel-type electrolyte cells may be the anticorrosive potential of the AA polymer matrix itself. Anticorrosive effects of this polymer on aluminum surfaces were previously reported (S. A. Umoren et al., 2011; Saviour A. Umoren et al., 2010). A similar effect has been reported for different organic molecules that can be absorbed on the surface of the alloys and create a protective layer that reduces the corrosion rate in alkaline medium. [Figure 3](#) shows how the gel electrolyte increases not only the specific capacity but also the energy, which is increased around 2-4 times.

We also studied the effect of adding the different additives in the cells. In the case of the ZnO additive, we have one the inconvenient that ZnO is not so soluble in the liquid electrolyte. For that reason, we used a 0.1 M ZnO solution in the liquid cells, while in the gel electrolyte cells we used the equivalent to 0.2 M concentration approximately. From the plots in [Figure 2 and 3](#) we can observe that, in the liquid electrolyte ZnO slightly increased the specific capacity and energy of the Al7475 and

Al5052 alloys, and practically did not affect the Al6062 alloy. This is consistent with our observations in our prior corrosion study.

In the case of the cells prepared with gelled electrolyte a more significant effect of the ZnO additive was observed all the alloys. However, it is important to keep in mind that the concentration of ZnO was greater in the latest (0.2 M approximately).

ZnO as additive did not represent an important increment in the cut-off time of the cells in comparison to the corresponding blank samples (perhaps only slightly in the Al5052 alloys). The improvement was mostly in terms of specific capacity and energy.

NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additives did not represent an appreciable increment in the cut-off time for the gel electrolyte cells. However, for liquid cells the time that the cell can operate at 1 mA cm^{-2} discharge current was basically doubled for all alloys. Specifically, the additive mixture $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ showed to increase the most the time of performance of the cell. The effect was not only in the time that the cell can deliver current, but also in the specific capacity and energy. This suggests that the vanadate is capable of inhibiting the self-corrosion process of aluminum in Al-air liquid cells subjected to low current densities and deep discharges.

For liquid cells, NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additives increased the specific capacity and energy to at least twice the capacity in comparison to the respective blank cell for every alloy. For Al7475 and Al5052 the $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additive gave a significant statistically higher specific capacity and energy than the NH_4VO_3 additive alone. The **$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$** achieves the highest cell capacity with Al7475 (509 mA h g^{-1} and 572 mW h g^{-1}). It appears that CMC enlarges the effect of **NH_4VO_3** alone (Al7475: 399 mA h g^{-1} and 605 mW h g^{-1} and Al6062 434 mA h g^{-1} and 640 mW h g^{-1}), but the similarity of the results points to a dominant protective effect of vanadate and some type of stabilization by CMC on the working mechanism of vanadate.

In the case of gel electrolyte cells, the increment in capacity by the NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additives was more moderated than in the liquid ones, but it was statistically significant in comparison with the respective blank samples.

Overall, we can say that the samples that gave higher specific capacity and energy are the cell with gel electrolyte and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additive. However, the cells with more time operation were actually the liquid cells with $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ in combination with Al7475 and Al 6062 alloys.

We think that the reason why the cells with gel electrolyte cannot perform longer times due to a contact problem between the gel and the aluminum alloy once the aluminum has been importantly consumed during the operation of the cell. This is the reason why the design and the mechanical properties of the gel play a major role in this kind of cells. Gel electrolytes need to be soft enough to be able to penetrate in the pores form in the aluminum anode due to its consumption and corrosion. Nevertheless, liquid single cells face the challenge of leaks and precipitation of discharge products.

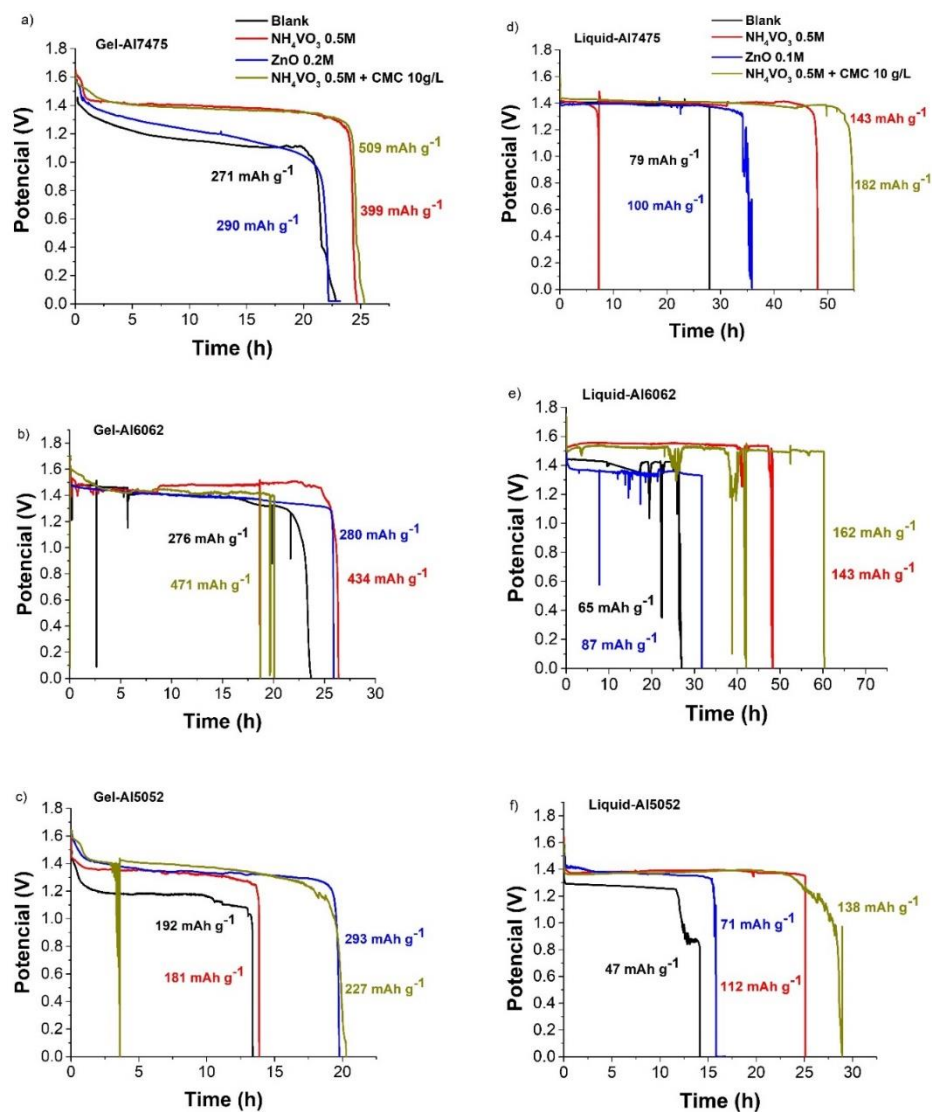


Figure 2. Discharge plot cell with different additives at a constant current density of 1 mA cm^{-2} in gel electrolyte a) AI7475 b) AI6062 c) AI5052 and liquid electrolyte d) AI7475 e) AI6062 f) AI5052. The shown data corresponds to the median of three repetitions done for each type of cell

Table 2. Discharge parameters for battery with AI7475 and liquid electrolyte.

Liq. KOH 4M	$t_{\text{discharge}}$ (h)	E_m (V)	Weight loss Δm (g)	Capacity (mAh g^{-1})	Energy (mW h g^{-1})
Blanco	27.95	1.40	1.06	78.79	110.65
ZnO 0.1M*	38.40	1.37	1.15	100.35	137.91
NH_4VO_3 0.5M	48.15	1.39	1.01	142.56	198.61
NH_4VO_3 0.5M + CMC	54.89	1.41	0.90	182.39	257.36

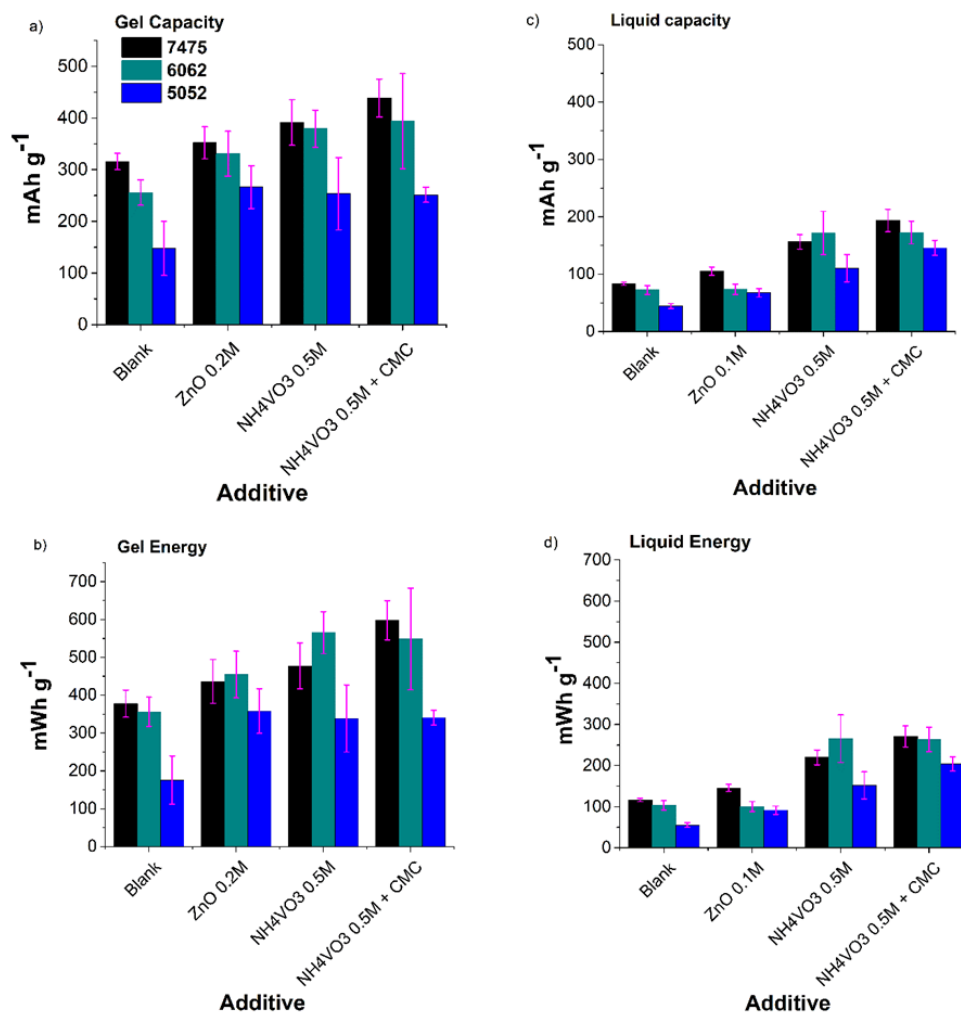


Figure 3. Comparison of the capacity and the energy density for the different alloys for batteries prepared in gel electrolyte a) capacity b) energy density and liquid electrolyte c) capacity d) energy. The results shown are the average of 3 measurements with the corresponding standard deviation

Systems with 4 battery stack

To assess more real applications of this type of batteries we prepared systems with 4 batteries in series for liquid and gel electrolyte. The battery stack for gel electrolyte is shown in [Figure 4a](#) and consists of a cube in which 4 of its walls contain one cell each and all cells are connected in series. On the other hand, the battery stack for the liquid electrolyte contains also an arrangement of four cells, each with one window. One aluminum anode is submerged in each compartment and the four cells are connected in series.

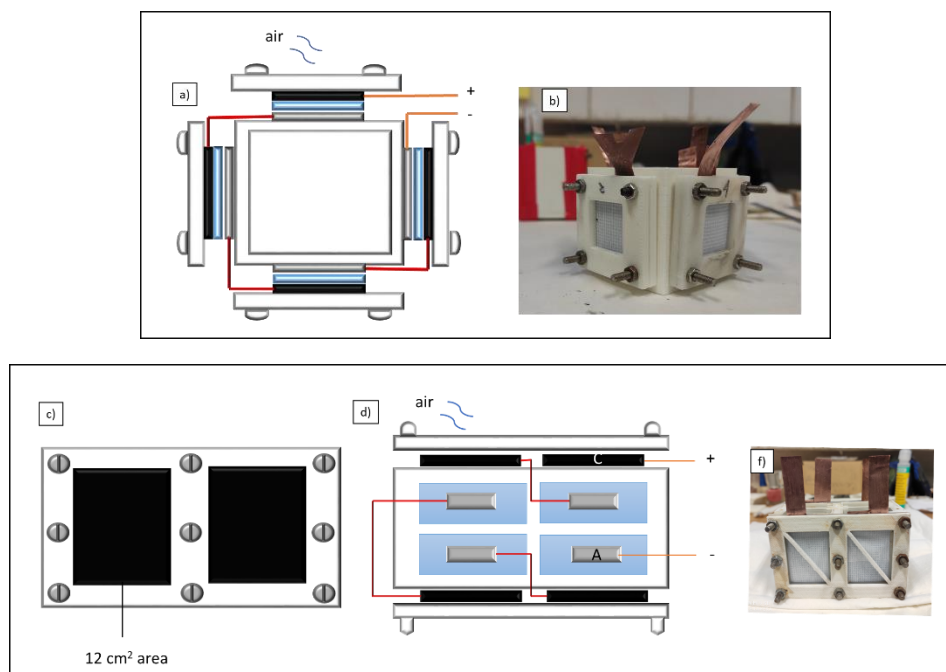


Figure 4. a) top view of the system with 4 battery stack gel electrolyte b) photo of the assembly battery, side view c) structural part for the air cathode d) top view of the battery 4 set liquid electrolyte f) photo of the assembly battery, side view. C= air cathode, G= gel electrolyte, A= Al alloy anodo

We tested these battery systems using NH_4VO_3 0.5 M as additive and we performed the discharge at 4 mA cm^{-2} current density. For the four-battery stack with gel electrolyte the performance time of the cell was decreased in general for the three alloys in comparison to the single cells. The best discharge performed for this configuration was obtained with Al6062 alloy (260 mA h g^{-1} and 1460 mW h g^{-1}). Moreover, liquid electrolyte cells with Al7475 and Al6062 can perform for over 30-40 hours. From the liquid cells the Al7475 battery showed the best performance in terms of specific capacity with 153 mA h g^{-1} . In general, we observed that gel and liquid electrolyte systems in series gave the expected voltage of about four times the voltage of a single cell. However, under this operation conditions the differences in specific capacity for liquid and gel electrolyte battery stacks became more narrow.

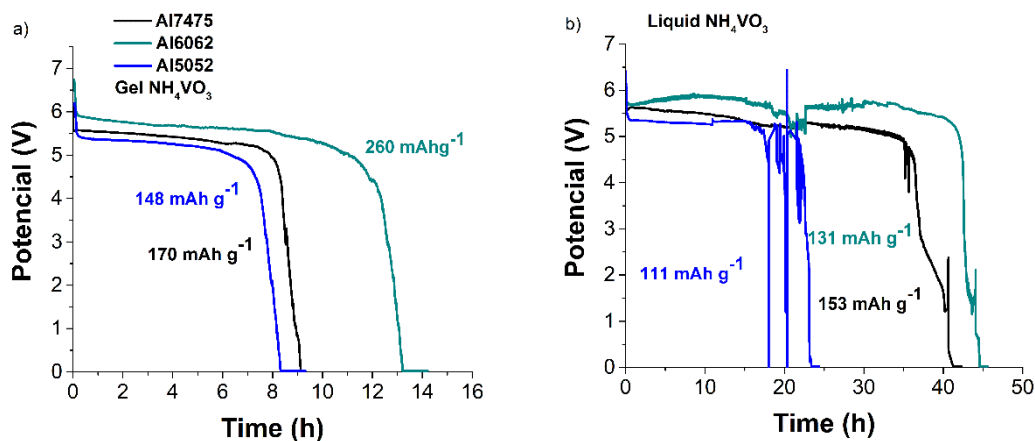


Figure 5. Discharge plot of the system with 4 battery stack in series with the different alloys a) KOH/NH₄VO₃ gel electrolyte b) KOH/NH₄VO₃ liquid electrolyte. Current density of 4 mA cm⁻²

To test the systems under more realistic operation conditions we performed OCV-discharge cycle tests (2 h on OCV and 2 hours on discharge at a current density of 1 mA cm⁻²). In [Figure 6](#) we can observe the results for the Al7475 alloy in the liquid electrolyte four battery stack. This battery set was the one that showed better recovery behavior, being able to perform more than ten OCV-discharge cycles before the potential dropped to half of its initial value. The results for the other batteries are shown in the supporting information. In the OCP-discharge cycle test with liquid electrolyte ([Figure SS S12-14](#)) the Al7475 (OCP: 5.77V) and Al6062 (OCP: 5.78 V) batteries showed similar recovery of up to 10 stable cycles. The Al5052 battery showed low recovery for the OCP-discharge test.

In the gel electrolyte, Al7475 battery had the main recovery in the OCP-discharge cycle test ([Figure SS S9-10](#)) recovering its open circuit potential (OCP: 6,43V) up to half of the programmed cycles while Al6062 battery (OCP: 6,43V) only supported six cycles before dropping to almost half its OCP value (OCP: 3.83V).

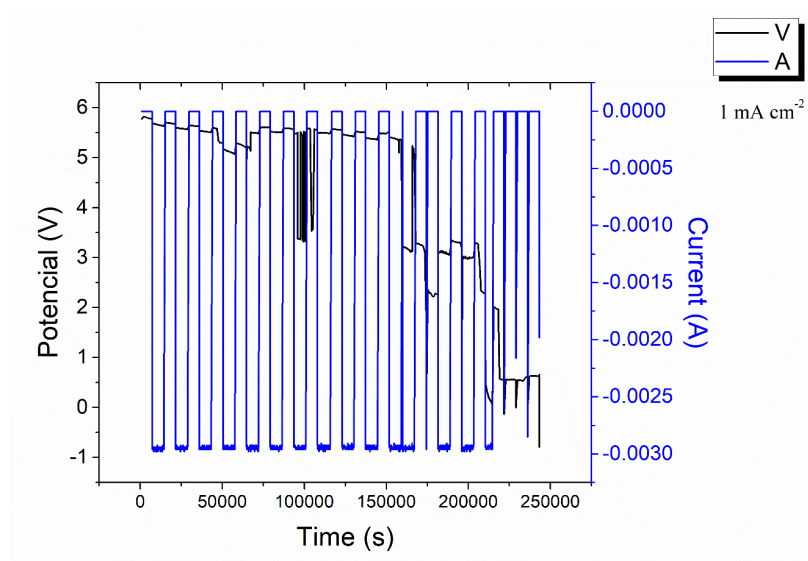


Figure 6. Galvanostatic OCP-discharge of the system with 4 battery stack with Al7475 and liquid electrolyte

We also used the 4 battery stack with liquid electrolyte using 0.5 M NH_4VO_3 additive and Al7475 alloy to turn on a small laboratory engine testing system that consists of a small motor and light. During the operation of the motor, the cell could give 4.71 V and 27 mA, meanwhile for turning on the light the battery could give 3.13 V and 147 mA.

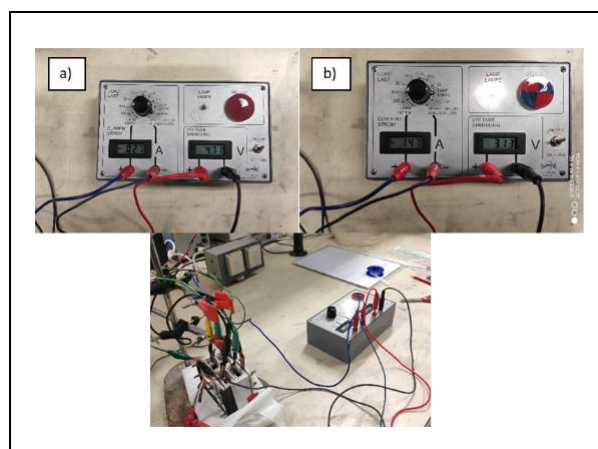


Figure 7. Set up for the system with 4 battery stack with KOH/ NH_4VO_3 liquid electrolyte starting a motor. a) motor on b) light on

Conclusions

In general, we observed that cells with gel electrolyte show higher specific capacity and energy compared to cells with liquid electrolyte.

Using NH_4VO_3 and particular $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ increments the specific capacity and energy of batteries with both type of electrolytes in comparison to blank cells and cells with ZnO additive.

In the case of cells with liquid electrolyte, the incorporation of NH_4VO_3 and $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ additive when the anode is Al7475 and Al6062 results also in an increment of the operation time of the cell. Batteries with gel electrolyte did not show this increment. We think that the reason behind is the loss of contact between the gel electrolyte and the aluminum anode once it has been intensively consumed. For that reason, improvements in the design of cells with gel electrolyte are required in order to avoid this loss of contact to happen.

Finally, we showed that batteries with of NH_4VO_3 additive can be integrated in four-battery stacks. In the particular case of batteries with liquid electrolyte, it is possible to obtain times of discharge of over 40 hours when Al7475 and Al6062 alloys are used, and with a voltage superior to 5 V. These four-battery stacks can also resist more than 10 cycles of 2 hours discharge-2 hours OCV and can also be used in small light and motor devices.

Acknowledgements

The work was supported by Centro de Electroquímica y Energía Química and Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (Costa Rica).

References

1. Aluminiumlegierung, K. Der. (2017). Corrosion inhibition of AA6063 alloy by vanadates in alkaline media, 646–660. <https://doi.org/10.1002/mawe.201600752>
2. Blay, V., Galian, R. E., Muresan, L. M., Pankratov, D., Pinyou, P., & Zampardi, G. (2020). Research Frontiers in Energy-Related Materials and Applications for 2020–2030. *Advanced Sustainable Systems*, 4(2), 1–14. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900145>

3. Compostella, J., Fulton, L. M., De Kleine, R., Kim, H. C., & Wallington, T. J. (2020). Near- (2020) and long-term (2030–2035) costs of automated, electrified, and shared mobility in the United States. *Transport Policy*, 85(September 2019), 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2019.10.001>
4. Doche, M. L., Rameau, J. J., Durand, R., & Novel-Cattin, F. (1999). Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions. *Corrosion Science*, 41(4), 805–826. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00107-3)
5. Dühnen, S., Betz, J., Kolek, M., Schmuch, R., Winter, M., & Placke, T. (2020). Toward Green Battery Cells: Perspective on Materials and Technologies. *Small Methods*, 2000039. <https://doi.org/10.1002/smt.202000039>
6. Egan, D. R., León, C. P. De, Wood, R. J. K., Jones, R. L., Stokes, K. R., & Walsh, F. C. (2013). Author ' s personal copy Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium e air batteries Author ' s personal copy, 236.
7. Fan, L., Lu, H., Leng, J., Sun, Z., & Chen, C. (2016). The Study of Industrial Aluminum Alloy as Anodes for Aluminum-Air Batteries in Alkaline Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(2), A8–A12. <https://doi.org/10.1149/2.0021602jes>
8. Feng, Z., Hurley, B., Li, J., & Buchheit, R. (2018). Corrosion Inhibition Study of Aqueous Vanadate on Mg Alloy AZ31. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(2), C94–C102. <https://doi.org/10.1149/2.1171802jes>
9. Güney, T. (2019). Renewable energy, non-renewable energy and sustainable development. *International Journal of Sustainable Development and World Ecology*, 26(5), 389–397. <https://doi.org/10.1080/13504509.2019.1595214>
10. Iannuzzi, M., & Frankel, G. S. (2007). Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates. *Corrosion Science*, 49(5), 2371–2391. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.027>
11. Iannuzzi, M., Young, T., & Frankel, G. S. (2006). Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12), B533. <https://doi.org/10.1149/1.2358843>
12. Kharitonov, D. S., Sommertune, J., Örnek, C., Ryl, J., Kurilo, I. I., Claesson, P. M., & Pan, J. (2019). Corrosion inhibition of aluminium alloy AA6063-T5 by vanadates: Local surface chemical events elucidated by confocal Raman micro-spectroscopy. *Corrosion Science*, 148, 237–250. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.011>
13. Koochi-Fayegh, S., & Rosen, M. A. (2020). A review of energy storage types,

- applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27(November 2019), 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
14. Kostopoulos, E. D., Spyropoulos, G. C., & Kaldellis, J. K. (2020). Real-world study for the optimal charging of electric vehicles. *Energy Reports*, 6, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.12.008>
 15. Li, Y., & Dai, H. (2014). Recent advances in Zinc-air batteries. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5257–5275. <https://doi.org/10.1039/c4cs00015c>
 16. Li, Y., & Lu, J. (2017). Metal-Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? *ACS Energy Letters*, 2(6), 1370–1377. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00119>
 17. Liu, J., Wang, D., Zhang, D., Gao, L., & Lin, T. (2016). Synergistic effects of carboxymethyl cellulose and ZnO as alkaline electrolyte additives for aluminium anodes with a view towards Al-air batteries. *Journal of Power Sources*, 335, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.060>
 18. Liu, Q., Chang, Z., Li, Z., & Zhang, X. (2018). Flexible Metal–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Small Methods*, 2(2), 1–16. <https://doi.org/10.1002/smtd.201700231>
 19. Liu, Y., Sun, Q., Li, W., Adair, K. R., Li, J., & Sun, X. (2017). A Comprehensive Review on Recent Progress in Aluminum-air Batteries. *Green Energy & Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.06.006>
 20. Ma, J., Li, W., Wang, G., Xiong, Y., Li, Y., & Ren, F. (2018). Influences of L-Cysteine / Zinc Oxide Additive on the Electrochemical Behavior of Pure Aluminum in Alkaline Solution, 165(2), 266–272. <https://doi.org/10.1149/2.1071802jes>
 21. Macdonald, D. D., & English, C. (1990). Development of anodes for aluminium/air batteries - solution phase inhibition of corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20(3), 405–417. <https://doi.org/10.1007/BF01076049>
 22. Mokhtar, M., Zainal, M., Talib, M., Herianto, E., Masrinda, S., Muhammad, W., ... Sahari, J. (2015). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Recent developments in materials for aluminum – air batteries: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.004>
 23. Muldoon, J., Bucur, C. B., & Gregory, T. (2014). Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: Magnesium and beyond. *Chemical Reviews*, 114(23), 11683–11720. <https://doi.org/10.1021/cr500049y>

24. Palma, T. M. Di, Migliardini, F., Caputo, D., & Corbo, P. (2017). Xanthan and κ -carrageenan based alkaline hydrogels as electrolytes for Al / air batteries. *Carbohydrate Polymers*, 157, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.076>
25. Pino, M., Chacón, J., Fatás, E., & Ocón, P. (2015). Performance of commercial aluminium alloys as anodes in gelled electrolyte aluminium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 299, 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.088>
26. Polmear, I. J. (1997). *Wrought aluminium alloys*. *Materials Forum* (Vol. 21). <https://doi.org/10.1016/b978-075066371-7/50007-4>
27. Rahman, M. A., Wang, X., & Wen, C. (2013). High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(10), A1759–A1771. <https://doi.org/10.1149/2.062310jes>
28. Ren, J., Ma, J., Zhang, J., Fu, C., & Sun, B. (2019). Electrochemical performance of pure Al, Al e Sn, Al e Mg and Al e Mg e Sn anodes for Al-air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 808, 151708. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151708>
29. Schnell, J., Günther, T., Knoche, T., Vieider, C., Köhler, L., Just, A., ... Reinhart, G. (2018). All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production. *Journal of Power Sources*, 382(February), 160–175. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.062>
30. Sun, Z., Lu, H., Hong, Q., Fan, L., Chen, C., & Leng, J. (2015). Evaluation of an alkaline electrolyte system for Al-air battery. *ECS Electrochemistry Letters*, 4(12), A133–A136. <https://doi.org/10.1149/2.0031512eel>
31. Umoren, S. A., Li, Y., & Wang, F. H. (2011). Effect of aluminium microstructure on corrosion and inhibiting effect of polyacrylic acid in H₂SO₄ solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(3), 307–315. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0240-5>
32. Umoren, Saviour A., Li, Y., & Wang, F. H. (2010). Effect of polyacrylic acid on the corrosion behaviour of aluminium in sulphuric acid solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(12), 2293–2305. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1064-2>
33. Wang, C., Yu, Y., Niu, J., Liu, Y., Bridges, D., Liu, X., ... Hu, A. (2019). applied sciences Recent Progress of Metal – Air Batteries — A Mini Review, 1–22.
34. Wang, H. F., & Xu, Q. (2019). Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries. *Matter*, 1(3), 565–595. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.008>
35. Wang, X. Y., Wang, J. M., Shao, H. B., Zhang, J. Q., & Cao, C. N. (2005). Influences

- of zinc oxide and an organic additive on the electrochemical behavior of pure aluminum in an alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(2), 213–216. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-6204-x>
36. Xu, Y., Zhao, Y., Ren, J., Zhang, Y., & Peng, H. (2016). Flexible Batteries An All-Solid-State Fiber-Shaped Aluminum – Air Battery with Flexibility , Stretchability , and High Electrochemical Performance, 7979–7982. <https://doi.org/10.1002/anie.201601804>
37. Ye, L., Hong, Y., Liao, M., Wang, B., Wei, D., Peng, H., ... Peng, H. (2020). Recent advances in flexible fiber-shaped metal-air batteries. *Energy Storage Materials*, 28(January), 364–374. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.015>
38. Zhang, J., Klasky, M., & Letellier, B. C. (2009). The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 384(2), 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.009>
39. Zhang, R., & Fujimori, S. (2020). The role of transport electrification in global climate change mitigation scenarios. *Environmental Research Letters*, 15(3), 034019. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab6658>
40. Zhang, Z., Zuo, C., Liu, Z., Yu, Y., Zuo, Y., & Song, Y. (2014a). All-solid-state Al-air batteries with polymer alkaline gel electrolyte. *Journal of Power Sources*, 251, 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.020>
41. Zhang, Z., Zuo, C., Liu, Z., Yu, Y., Zuo, Y., & Song, Y. (2014b). All-solid-state Al e air batteries with polymer alkaline gel electrolyte. *Journal of Power Sources*, 251, 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.020>

Supporting information

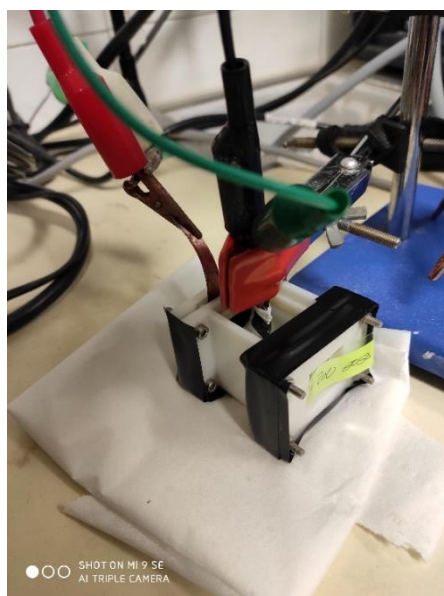


Figure S1. Set up for battery liquid electrolyte discharge

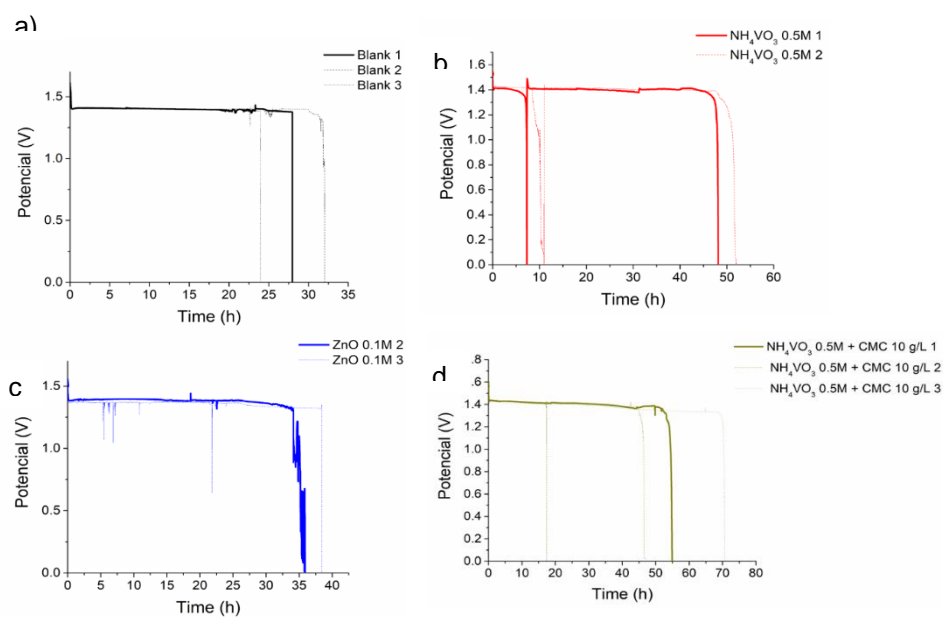


Figure S2. Galvanostatic discharge of battery Al7475 liquid electrolyte a) Blank b) NH_4VO_3 0.5M c) ZnO 0.1M d) NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L

Table S1. Discharge data for liquid electrolyte single cell of Al7475

Liq. KOH 4M	Cell	$t_{\text{discharge}}$ (h)	E_m (V)	Weight loss Δm (g)	Capacity (mAh g ⁻¹)	Energy (mW h g ⁻¹)
Blanco	1	27.95	1.40	1.06	78.79	110.65
	2	23.98	1.39	0.87	82.89	115.06
	3	32.01	1.40	1.09	88.22	123.75
	Average	27.98	1.40	1.01	83.30	116.49
	error	2.32	0.01	0.07	2.73	3.85
ZnO 0.1M*	1	38.40	1.37	1.15	100.35	137.91
	2	42.65	1.40	1.10	116.48	162.68
	3	35.90	1.38	1.09	98.84	136.84
	Average	38.98	1.39	1.11	105.22	145.81
	error	1.97	0.01	0.02	5.64	8.44
NH ₄ VO ₃ 0.5M	1	48.15	1.39	1.01	142.56	198.61
	2	52.00	1.41	0.86	181.80	255.56
	3	43.45	1.42	0.90	144.73	205.57
	Average	47.86	1.41	0.92	156.37	219.91
	error	2.47	0.01	0.05	12.73	17.94
NH ₄ VO ₃ 0.5M + CMC	1	54.89	1.41	0.90	182.39	257.36
	2	47.60	1.41	0.86	166.63	235.05
	3	70.64	1.38	0.91	232.06	320.34
	Average	57.71	1.40	0.89	193.70	270.92
	error	6.80	0.01	0.02	19.72	25.54

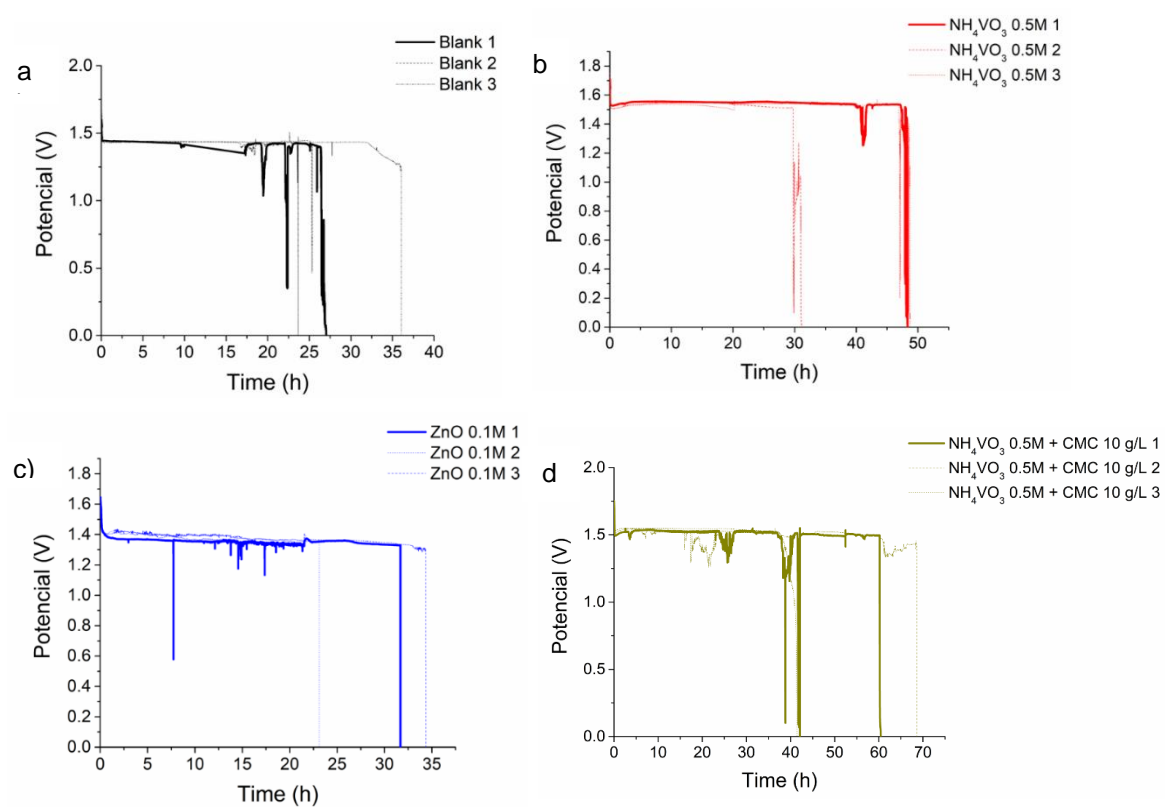


Figure S3. Galvanostatic discharge of battery Al6062 liquid electrolyte a) Blank b) NH_4VO_3 0.5M c) ZnO 0.1M d) NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L

Table S2. Discharge data for liquid electrolyte single cell of 6062

Liq. KOH 4M	Cell	$t_{\text{discharge}}$ (h)	E_m (V)	Weight loss Δm (g)	Capacity (mAh g ⁻¹)	Energy (mW h g ⁻¹)
Blanco	1	27.03	1.43	1.24	65.49	93.40
	2	25.34	1.43	1.19	63.73	91.41
	3	36.07	1.44	1.23	87.68	125.82
	Average	29.48	1.43	1.22	72.30	103.54
	error	3.33	0.00	0.01	7.71	11.15
ZnO 0.1M*	1	31.68	1.35	1.09	87.24	117.79
	2	33.33	1.36	1.28	77.94	106.21
	3	23.14	1.39	1.25	55.72	77.54
	Average	29.38	1.37	1.21	73.63	100.52
	error	3.16	0.01	0.06	9.35	11.96
NH ₄ VO ₃ 0.5M	1	48.34	1.56	1.02	142.74	222.01
	2	31.11	1.54	0.74	125.87	194.11
	3	48.76	1.54	0.59	246.58	380.25
	Average	42.74	1.55	0.78	171.73	265.46
	error	5.81	0.00	0.12	37.74	57.96
NH ₄ VO ₃ 0.5M + CMC	1	60.45	1.52	1.12	161.65	246.30
	2	68.65	1.52	0.93	220.31	334.58
	3	41.43	1.53	0.78	159.91	244.38
	Average	54.48	1.52	0.95	172.68	263.19
	error	8.06	0.00	0.10	19.85	29.75

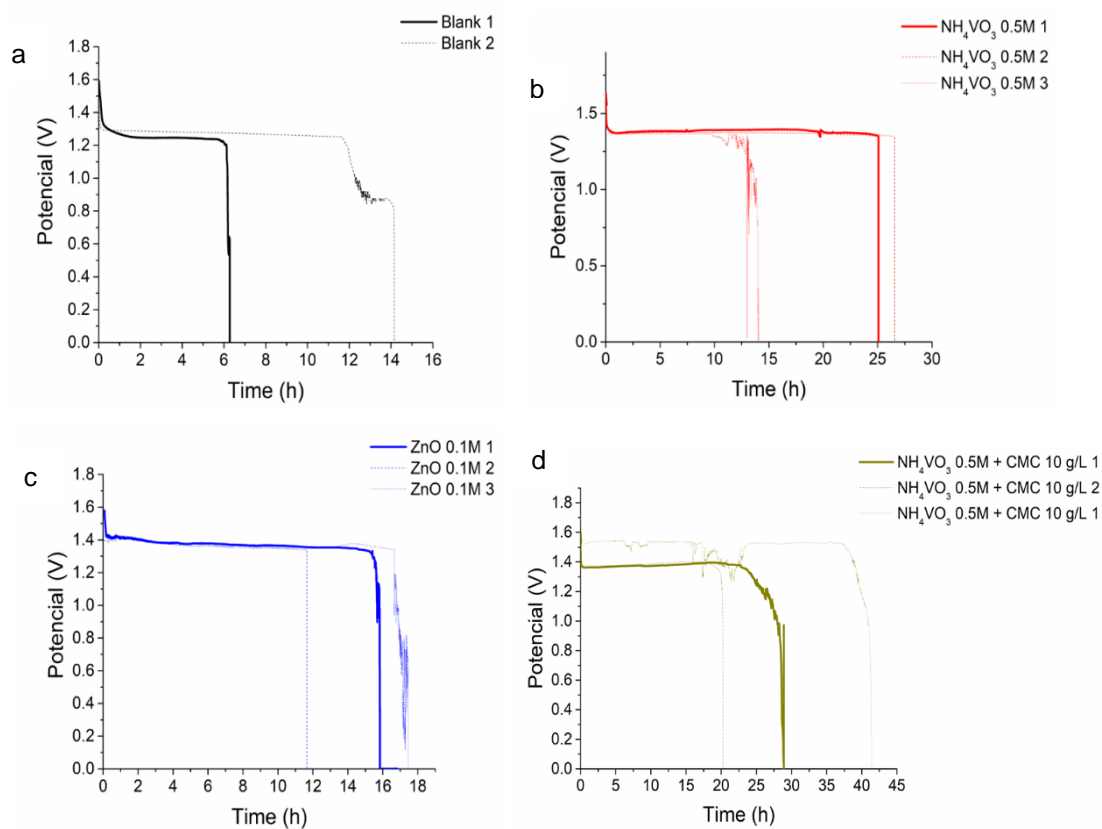


Figure S4. Galvanostatic discharge of battery Al5052 liquid electrolyte a) Blank b) NH_4VO_3 0.5M c) ZnO 0.1M d) NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L

Table S3. Discharge data for liquid electrolyte single cell of 5052

Liq. KOH 4M	Cell	$t_{\text{discharge}}$ (h)	E_m (V)	Weight loss Δm (g)	Capacity (mAh g ⁻¹)	Energy (mW h g ⁻¹)
Blanco	1	9.00	1.23	0.58	46.71	57.42
	2	14.16	1.27	0.85	50.03	63.44
	3	6.27	1.25	0.52	36.14	45.11
	Average	9.81	1.25	0.65	44.29	55.32
	error	2.31	0.01	0.10	4.19	5.40
ZnO 0.1M*	1	16.83	1.37	0.7145	70.66	96.87
	2	12.66	1.36	0.7152	53.09	72.31
	3	17.45	1.35	0.6683	78.35	105.86
	Average	15.65	1.36	0.70	67.37	91.68
	error	1.51	0.01	0.02	7.48	10.03
NH₄VO₃ 0.5M	1	25.09	1.39	0.67	111.64	154.96
	2	26.56	1.37	0.53	151.25	207.13
	3	14.05	1.36	0.61	68.81	93.75
	Average	21.90	1.37	0.60	110.57	151.95
	error	3.95	0.01	0.04	23.80	32.76
NH₄VO₃ 0.5M + CMC	1	25.87	1.42	0.56	137.62	195.08
	2	28.92	1.38	0.51	171.75	236.77
	3	20.29	1.40	0.48	127.99	179.08
	Average	25.02	1.40	0.51	145.78	203.64
	error	2.53	0.01	0.03	13.28	17.20

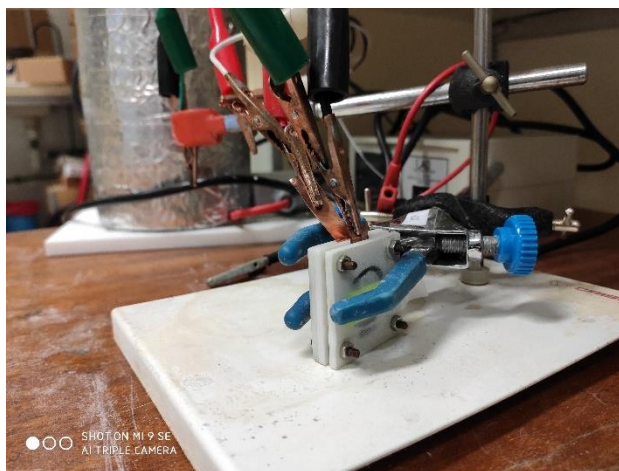


Figure S5. Set up for battery gel electrolyte discharge

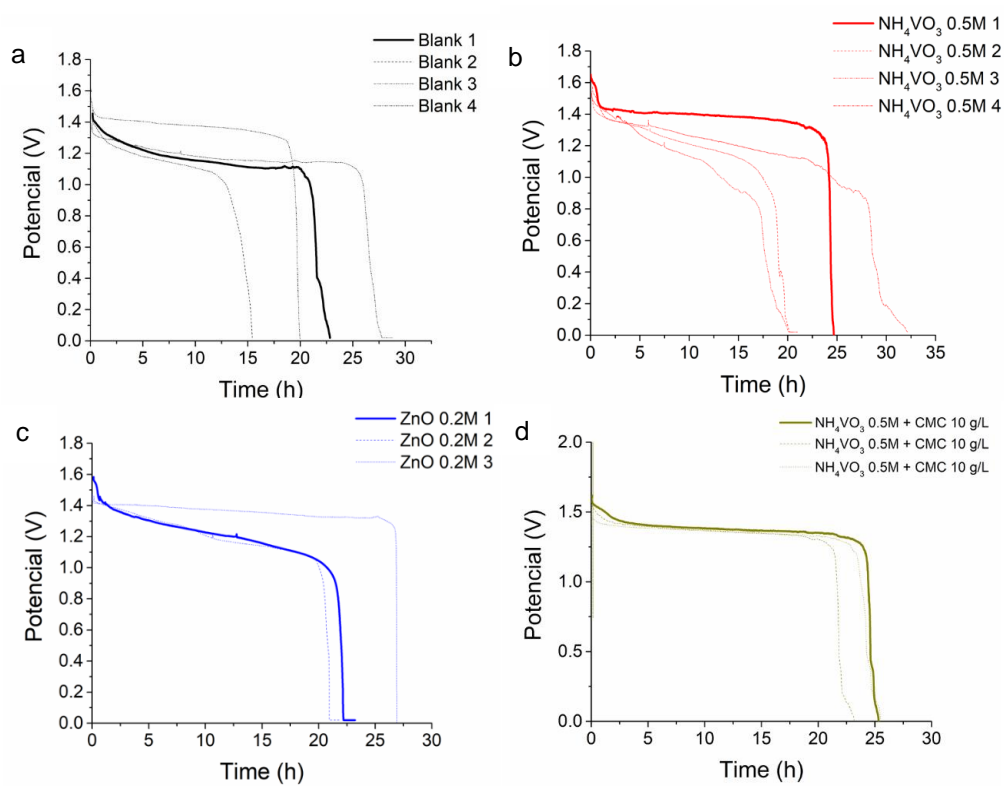


Figure S6. Galvanostatic discharge of battery Al7475 gel electrolyte a) Blank b) NH_4VO_3 0.5M c) ZnO 0.1M d) NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L

Table S4. Discharge data for gel electrolyte single cell of 7475

Gel	Cell	$t_{\text{discharge}}$ (h)	E_m (V)	Weight loss Δm (g)	Capacity (mAh g ⁻¹)	Energy (mW h g ⁻¹)
Blank	1	22.82	1.11	0.17	271.34	370.95
	2	15.41	1.12	0.09	330.38	302.17
	3	28.75	1.15	0.18	315.46	363.76
	4	20.26	1.38	0.12	345.41	475.11
	Average	21.81	1.19	0.14	315.65	378.00
	error	2.78	0.06	0.02	15.98	35.86
ZnO 0.2M	1	23.21	1.17	0.16	290.52	339.67
	2	21.96	1.15	0.13	351.31	405.10
	3	26.91	1.36	0.13	413.96	564.47
	4					
	Average	24.03	1.23	0.14	351.93	436.41
	error	1.29	0.06	0.01	30.86	57.81
NH ₄ VO ₃ 0.5M	1	24.68	1.39	0.12	399.30	604.74
	2	21.17	1.17	0.14	297.48	347.82
	3	21.09	1.12	0.12	359.84	402.91
	4	32.14	1.19	0.13	508.14	554.71
	Average	24.77	1.22	0.13	391.19	477.55
	error	2.60	0.06	0.01	44.26	60.92
NH ₄ VO ₃ 0.5M + CMC	1	25.34	1.37	0.10	509.25	571.75
	2	23.17	1.36	0.12	386.14	524.76
	3	25.54	1.36	0.12	420.72	698.08
	Average	24.68	1.36	0.11	438.70	598.20
	error	0.76	0.00	0.01	36.66	51.75

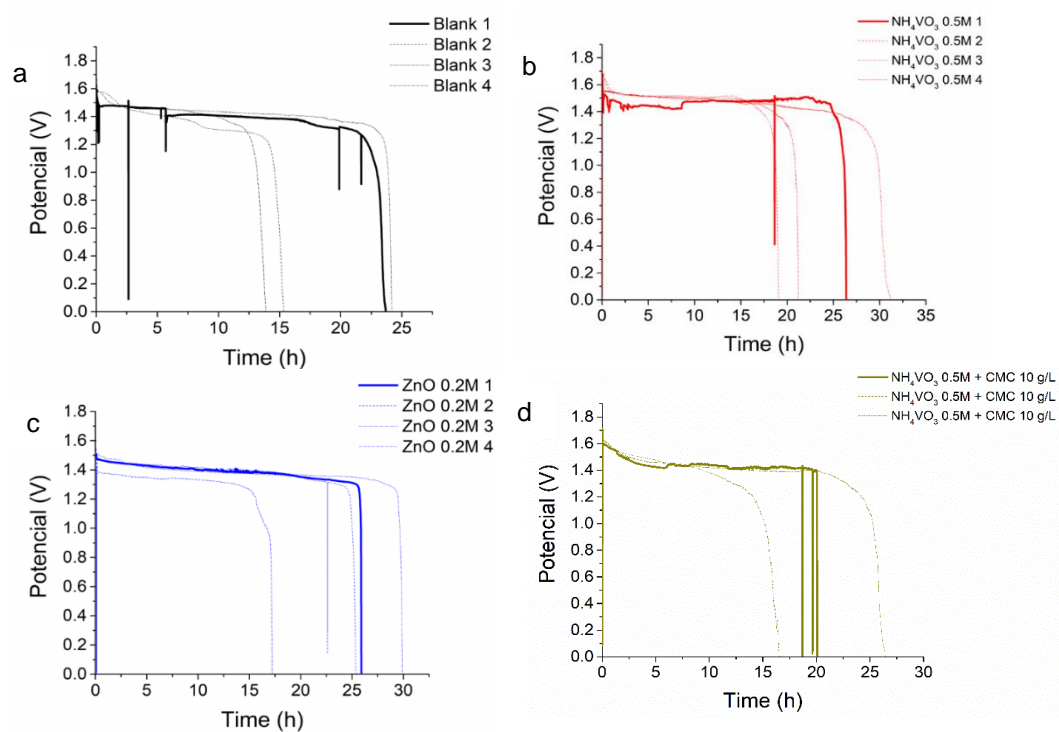


Figure S7. Galvanostatic discharge of battery Al6062 gel electrolyte a) Blank b) NH_4VO_3 0.5M c) ZnO 0.1M d) NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L

Table S5. Discharge data for gel electrolyte single cell of 6062

Gel	Cell	$t^{\text{discharge}}$ (h)	E_m (V)	Weight loss Δm (g)	Capacity (mAh g ⁻¹)	Energy (mW h g ⁻¹)
Blank	1	23.68	1.39	0.17	276.16	383.97
	2	15.32	1.31	0.16	192.38	252.23
	3	24.15	1.41	0.16	307.90	435.28
	4	13.86	1.44	0.11	245.92	353.46
	Average	19.25	1.39	0.15	255.59	356.23
	error	2.71	0.03	0.01	24.58	38.56
ZnO 0.2M	1	25.91	1.38	0.18	280.36	388.07
	2	25.38	1.37	0.13	404.83	556.52
	3	29.91	1.39	0.15	403.10	558.90
	4	17.22	1.34	0.15	234.46	314.38
	Average	24.60	1.37	0.15	330.69	454.47
	error	2.66	0.01	0.01	43.33	61.48
NH ₄ VO ₃ 0.5M	1	26.60	1.48	0.12	433.87	640.39
	2	31.20	1.46	0.20	311.71	454.91
	3	19.07	1.52	0.09	447.72	679.64
	4	21.20	1.51	0.13	323.44	486.88
	Average	24.52	1.49	0.13	379.19	565.46
	error	2.73	0.01	0.02	35.76	55.56
NH ₄ VO ₃ 0.5M + CMC	1	20.09	1.42	0.09	471.05	666.97
	2	26.41	1.40	0.11	499.77	697.98
	3	16.53	1.33	0.16	210.32	280.63
	Average	21.01	1.38	0.12	393.72	548.53
	error	2.89	0.02	0.02	92.07	134.25

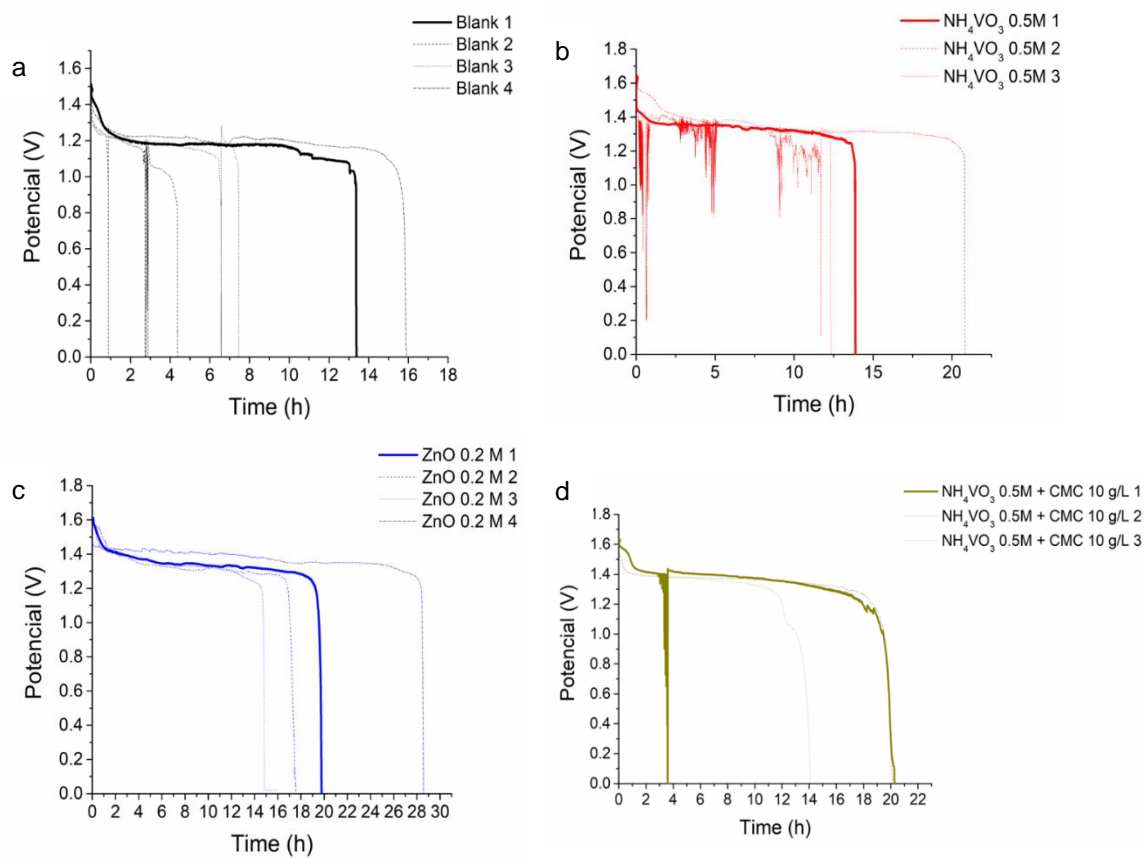


Figure S8. Galvanostatic discharge of battery Al5052 gel electrolyte a) Blank b) NH_4VO_3 0.5M c) ZnO 0.1M d) NH_4VO_3 0.5M + CMC 10 g/L

Table S6. Discharge data for gel electrolyte single cell of 5052

Gel	Cell	$t_{\text{discharge}}$ (h)	E_m (V)	Weight loss Δm (g)	Capacity (mAh g ⁻¹)	Energy (mW h g ⁻¹)
Blank	1	13.38	1.18	0.1396	191.64	225.94
	2	4.37	1.17	0.1851	47.21	55.11
	3	7.45	1.16	0.1928	77.25	89.61
	4	15.90	1.21	0.1158	274.55	332.07
	Average	10.27	1.18	0.16	147.66	175.68
	error	2.65	0.01	0.02	52.51	63.86
ZnO 0.2M	1	19.76	1.34	0.1349	293.03	391.31
	2	15.86	1.31	0.2032	156.09	205.11
	3	17.55	1.32	0.1339	262.17	346.88
	4	28.56	1.38	0.1616	353.41	489.30
	Average	20.43	1.34	0.16	266.18	358.15
	error	2.82	0.02	0.02	41.30	59.05
NH ₄ VO ₃ 0.5M	1	13.88	1.34	0.1530	181.41	243.98
	2	20.83	1.31	0.1059	393.35	515.79
	3	12.34	1.38	0.1328	185.86	256.23
	Average	15.68	1.34	0.13	253.54	338.67
	error	2.61	0.02	0.01	69.92	88.63
NH ₄ VO ₃ 0.5M + CMC	1	20.27	1.36	0.18	227.16	308.71
	2	14.09	1.35	0.11	248.86	336.88
	3	20.72	1.35	0.15	278.15	376.53
	Average	18.36	1.36	0.15	251.39	340.70
	error	2.14	0.00	0.02	14.77	19.67

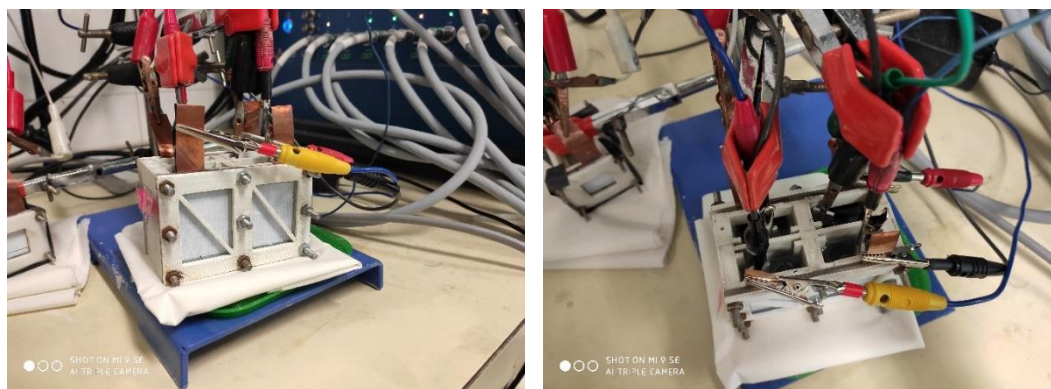


Figure S9. Set up for the system with 4 battery stack liquid electrolyte discharge

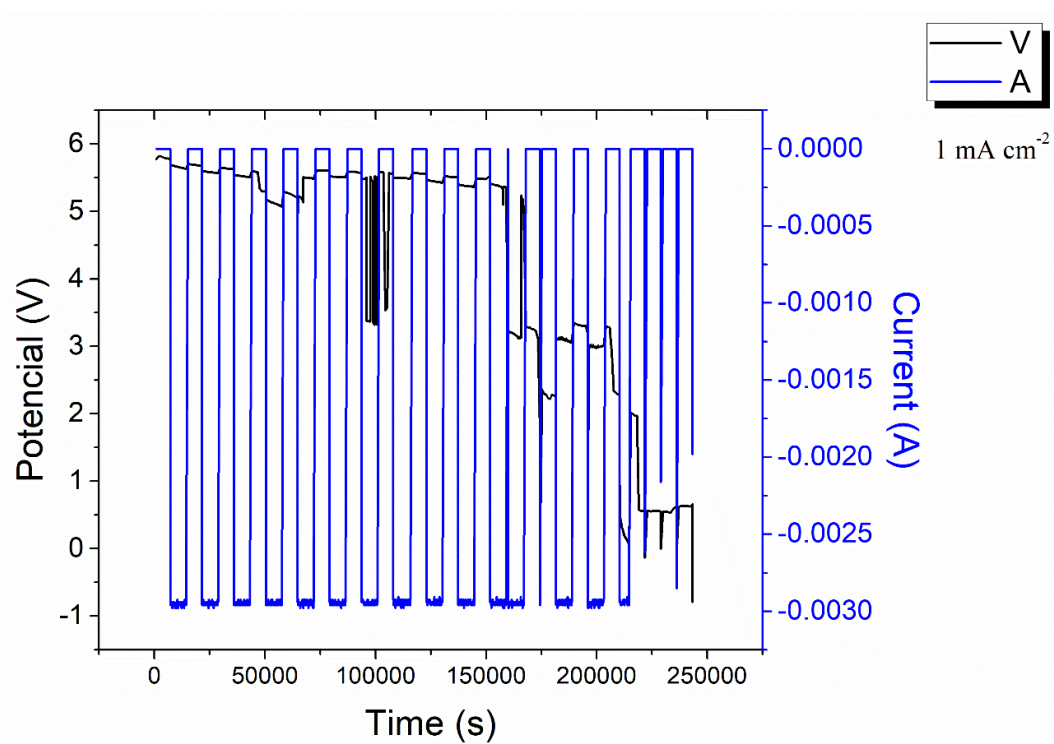


Figure S10. Galvanostatic OCP-discharge of the system with 4 battery stack with Al7475 and liquid electrolyte

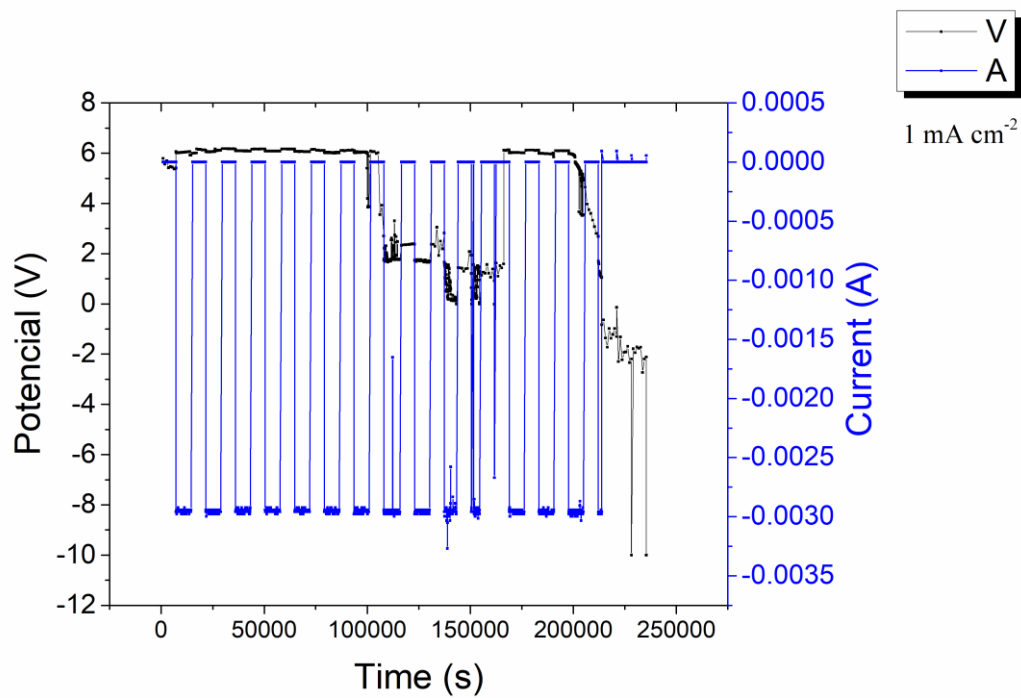


Figure S11. Galvanostatic OCP-discharge of the system with 4 battery stack with Al6062 and liquid electrolyte

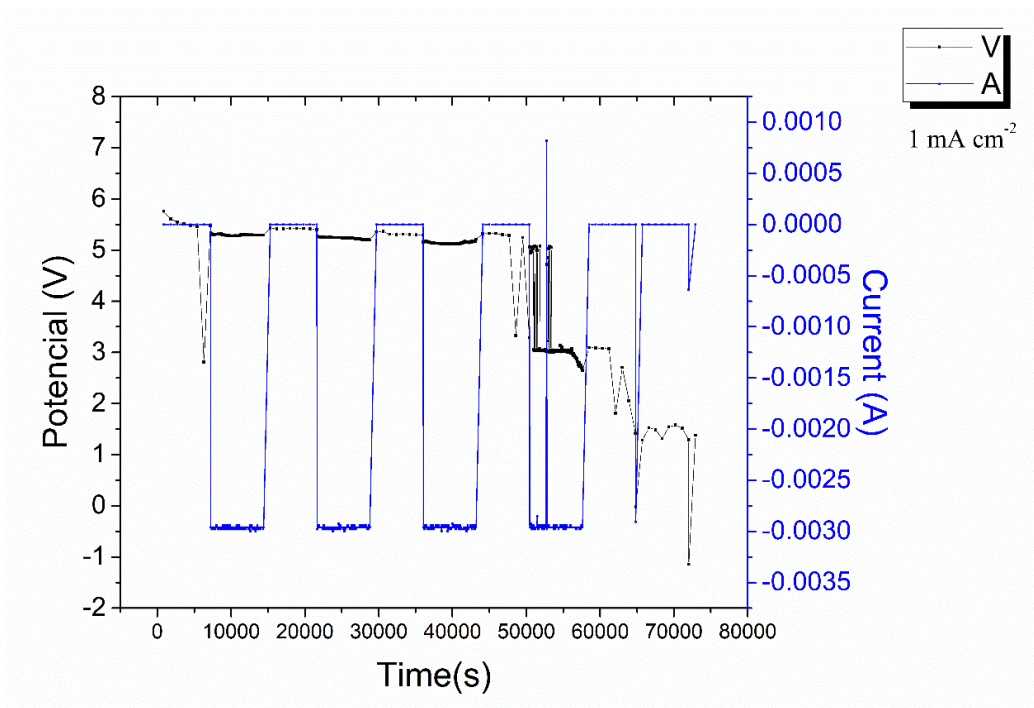


Figure S12. Galvanostatic OCP- discharge of the system with 4 battery stack with Al5052 and liquid electrolyte

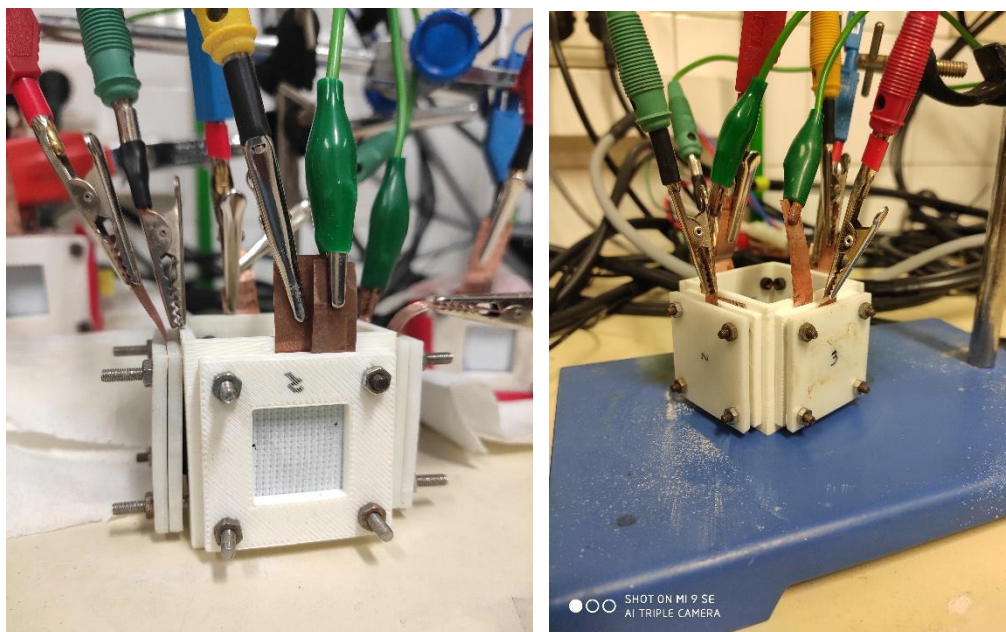


Figure S13. Set up for the system with 4 battery stack gel electrolyte discharge

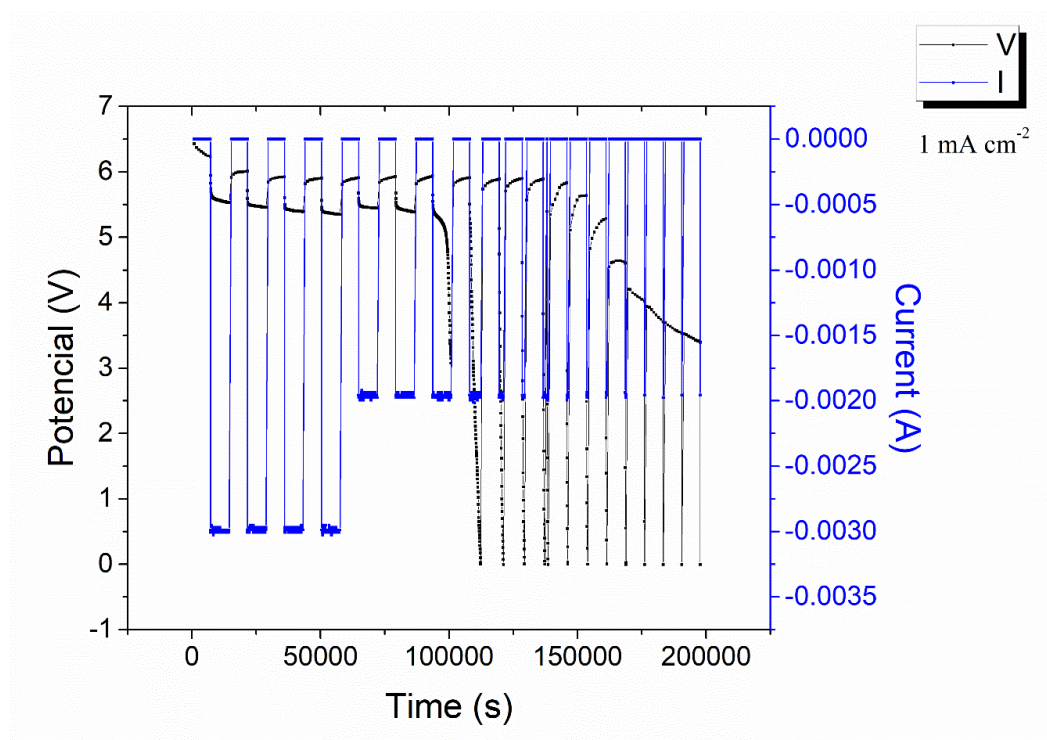


Figure S14. Galvanostatic OCP-discharge of the system with 4 battery stack with Al7475 and KOH/NH₄VO₃ gel electrolyte

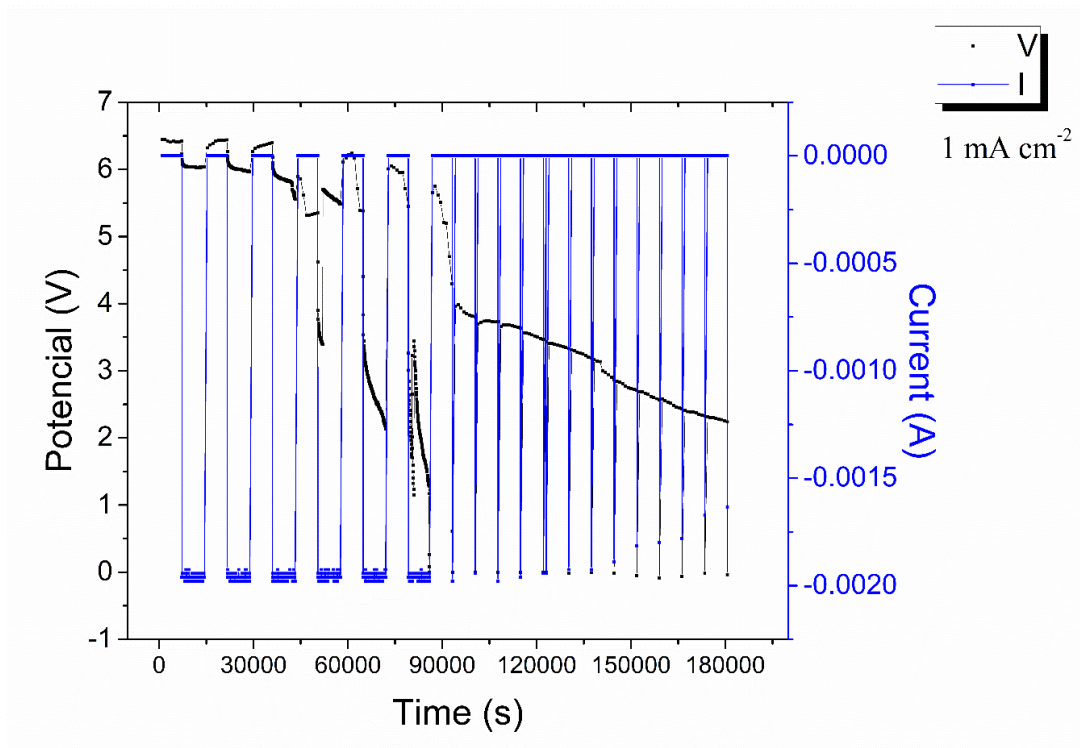


Figure S15. Galvanostatic OCP-discharge of the system with 4 battery stack with Al6062 and gel electrolyte

Capítulo 4 Conclusiones y Recomendaciones

Como se ha mencionado al inicio del escrito la primera etapa de la investigación se centró en el análisis de la actividad anticorrosiva de los aditivos propuestos. Los resultados de la prueba de H_2 marcaron el perfil que se debía confirmar a lo largo del resto de los demás ensayos. En consecuencia, se partió del hecho de que el NH_4VO_3 y $NH_4VO_3 + CMC$ tenían un impacto sobre la reacción parásita de evolución de H_2 para las tres aleaciones mientras que el efecto de los HPA y el ZnO dependía de la aleación probada.

El ensayo de potencial de circuito abierto mostró que para la aleación Al7475 NH_4VO_3 trabaja modificando la cinética anódica, es decir, la disolución del aluminio mientras $NH_4VO_3 + CMC$ y el ZnO modificaban la cinética catódica, esto es, la reducción de oxígeno. Para la Al6062 los aditivos no modificaban de forma significativa ninguno de los dos mecanismos involucrados. Mientras tanto, para la Al5052 el NH_4VO_3 , $NH_4VO_3 + CMC$ y ZnO eran inhibidores catódicos y el $PMo_{11}Al$ era de tipo mixto. Este cambio en los mecanismos anódicos y catódicos debía reflejarse claramente en una disminución en la corriente de corrosión para cada pareja aleación-electrolito a través de la modificación de las pendientes de Tafel correspondientes, lo cual llevó a la medición de las curvas de polarización de cada conjunto.

Las curvas de polarización mostraron que los aditivos con NH_4VO_3 , tenían la capacidad de modificar procesos tanto catódicos como anódicos, con cierta tendencia mayoritaria hacia alguno de los dos, como se encontró en la medición del OCP, pero definitivamente afectando ambos mecanismos al mismo tiempo. De modo tal que este sería el primer reporte del NH_4VO_3 como inhibidor mixto para las aleaciones estudiadas. Además, se evidenció el fuerte efecto de inhibición de la corrosión (η_a) del $NH_4VO_3 + CMC$, el cual alcanzó un 72% para la Al7475 y un 48% en la Al5052 además señalaron que los aditivos con NH_4VO_3 ,

Los gráficos de Niquist expusieron un aumento de la resistencia para todas las aleaciones tratadas con NH_4VO_3 y $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ lo cual indicó que la protección de la superficie de aluminio por medio de vanadato y carboximetilcelulosa respondía a la formación de una capa protectora. La estabilidad de la capa observada dependía de la aleación y en general alcanzaba su máxima expresión al cabo de dos horas. En el caso de la Al7475 la película se formaba y se disolvía con el paso del tiempo, en la Al6062 se notó un comportamiento intermedio mientras que sobre la Al5052 la conducta protectora era más sostenida.

Además, se corroboró lo que otros investigadores han constatado en cuanto al ZnO , este aditivo provoca el asentamiento de una película de hidróxido de zinc sobre la superficie del aluminio en condiciones alcalinas.

Al llegar a los análisis por SEM y EDX se observaron las capas protectoras de los diferentes aditivos. El NH_4VO_3 formaba capas escamosas sobre las aleaciones cuyo grosor disminuyó en el orden Al7475, Al6062 y Al5052, por su parte el ZnO mostró su característica capa esponjosa siendo más compacta únicamente en el caso del Al5052.

El mapeo de superficie por espectroscopia Raman detallo que las especies poliméricas de V^{+5} son las involucradas en las capas protectoras. Además, en la Al6062 se encontró la presencia de aluminosilicatos lo que explicaba la mayor resistencia de esta aleación a la corrosión y su baja sensibilidad a la acción de los inhibidores.

Por lo tanto, se propone la existencia de un mecanismo de crecimiento y descomposición de películas poliméricas de V^{+5} sobre las superficies de las aleaciones que es propiciado u obstaculizado por las especies intermetálicas inherentes a la aleación que pueden interactuar con los vanadatos. También la validez de la conjugación sinérgica entre el NH_4VO_3 y la CMC que resulta en una película protectora más estable. Además, se reporta por primera vez la presencia de un efecto anticorrosivo del PMo_{11}Al sobre la aleación comercial Al5052.

Es importante señalar que al utilizar los aditivos sobre la aleación Al5052 se obtienen resultados equiparables a los obtenidos en las aleaciones de mayor pureza (Al7475 y Al6062), lo que prueba la utilidad de estos compuestos en sistemas de bajo costo.

Sin embargo, aún quedan cuestiones interesantes por resolver como la determinación mínima de concentración de vanadato en donde se puede apreciar un efecto significativo de inhibición. También definir cuáles son los mecanismos que permiten la estabilización de la capa de vanadatos cuando está presente la carboximetilcelulosa. Por otro lado, los inhibidores con vanadato tuvieron notable efecto sobre la Al5052 por lo cual sería pertinente probarlos también en otras aleaciones de esta serie, que de hecho son las que se pueden adquirir y utilizar en Costa Rica.

La segunda parte del proyecto se enfocó en la aplicación de los aditivos en el sistema completo de baterías Al-aire con electrolito alcalino líquido y gel. Las pruebas de descargas galvanoestáticas señalaron una capacidad superior en las celdas de electrolito tipo gel con NH_4VO_3 y $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CMC}$ en comparación con las celdas de electrolito líquido. Cabe resaltar que ambos aditivos incrementaron los valores de capacidad y energía en los dos tipos de electrolito y superan el efecto anticorrosivo del ZnO utilizado como referencia. Un dato sólido y sobresaliente es el aumento de las horas de descarga en las celdas líquidas cuando se utilizan los aditivos. Por otro lado, cuando se utilizaron los aditivos en las celdas con Al6062 se registra una mejora en los parámetros de rendimiento de la celda respecto a la celda blanco resultado poco esperado debido a previsión impuesta por los resultados obtenidos en la primera fase de estudio. Por su parte el sistema de 4 celdas en serie con NH_4VO_3 demostró tener la capacidad de resistir hasta 10 ciclos de OCP-descarga y que se puede utilizar para encender dispositivos pequeños.

No obstante, quedan varios temas pendientes como la optimización del diseño de las celdas con electrolito tipo gel para evitar los problemas de pérdida de contacto, la mejora de las celdas líquidas para eliminar los productos de reacción indeseables en la solución y evitar las fugas, implementar otra aleación de la serie 5000 que

pueda resistir mejor el trabajo en celda. También restan por hacer las pruebas con el otro diseño del sistema de 4 celdas en serie tipo gel, ya construido, el cual que aportaría información relevante sobre modelos más compactos y por ultimo monitorear el tiempo de funcionamiento del sistema de 4 celdas mientras alimenta un dispositivo hasta potencial de corte.

Bibliografía

1. Aluminiumlegierung, K. Der. (2017). Corrosion inhibition of AA6063 alloy by vanadates in alkaline media, 646–660. <https://doi.org/10.1002/mawe.201600752>
2. Amin, M. A., El-Rehim, S. S. A., El-Sherbini, E. E. F., Hazzazi, O. A., & Abbas, M. N. (2009). Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I: Weight loss, polarization, impedance EFM and EDX studies. *Corrosion Science*, 51(3), 658–667. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.008>
3. Anderson, A. E. (1992). ASM Handbook, Friction, Lubrication and Wear Technology. *Technology*, 18, 3470. <https://doi.org/10.1361/asmhba00>
4. Area, A. (2007). Application Area: Fundamental Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles. *Metrohm Autolab*, 1–3.
5. Baboian, R. (2005). Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation-Second Edition. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation-Second Edition*. <https://doi.org/10.1520/mnl20-2nd-eb>
6. Bagotsky, Vladimir; Skundin Alexander; Volkovich, Y. (2015). *ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. (THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY SERIES, Ed.). John Wiley & Sons, Ltd.
7. Blay, V., Galian, R. E., Muresan, L. M., Pankratov, D., Pinyou, P., & Zampardi, G. (2020). Research Frontiers in Energy-Related Materials and Applications for 2020–2030. *Advanced Sustainable Systems*, 4(2), 1–14. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900145>
8. Buchmann, I. (2011). *Batteries in a Portable World (2011)* (Third Edit).
9. Chen, J. J., Symes, M. D., & Cronin, L. (2018). Highly reduced and protonated aqueous solutions of [P2W18O62]6– for on-demand hydrogen generation and energy storage. *Nature Chemistry*, 10(10), 1042–1047. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0109-5>
10. Cheng, X., Pan, J., Zhao, Y., Liao, M., & Peng, H. (2018). Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, 8(7), 1–16. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702184>
11. Components101. (2019). Different Types of Batteries and Their Uses & Applications. Retrieved March 25, 2020, from

- <https://components101.com/articles/different-types-of-batteries-and-their-uses>
12. Compostella, J., Fulton, L. M., De Kleine, R., Kim, H. C., & Wallington, T. J. (2020). Near- (2020) and long-term (2030–2035) costs of automated, electrified, and shared mobility in the United States. *Transport Policy*, 85(September 2019), 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2019.10.001>
 13. Doche, M. L., Rameau, J. J., Durand, R., & Novel-Cattin, F. (1999). Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions. *Corrosion Science*, 41(4), 805–826. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00107-3)
 14. Dubal, D. P., Chodankar, N. R., Kim, D. H., & Gomez-Romero, P. (2018). Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics. *Chemical Society Reviews*, 47(6), 2065–2129. <https://doi.org/10.1039/c7cs00505a>
 15. Dühnen, S., Betz, J., Kolek, M., Schmuch, R., Winter, M., & Placke, T. (2020). Toward Green Battery Cells: Perspective on Materials and Technologies. *Small Methods*, 2000039. <https://doi.org/10.1002/smt.202000039>
 16. Egan, D. R., León, C. P. De, Wood, R. J. K., Jones, R. L., Stokes, K. R., & Walsh, F. C. (2013). Author ' s personal copy Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium e air batteries Author ' s personal copy, 236.
 17. Elia, G. A., Marquardt, K., Hoepfner, K., Fantini, S., Lin, R., Knipping, E., ... Hahn, R. (2016). An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Advanced Materials*, 28(35), 7564–7579. <https://doi.org/10.1002/adma.201601357>
 18. Fan, L., Lu, H., Leng, J., Sun, Z., & Chen, C. (2016). The Study of Industrial Aluminum Alloy as Anodes for Aluminum-Air Batteries in Alkaline Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(2), A8–A12. <https://doi.org/10.1149/2.0021602jes>
 19. Feng, Z., Hurley, B., Li, J., & Buchheit, R. (2018). Corrosion Inhibition Study of Aqueous Vanadate on Mg Alloy AZ31. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(2), C94–C102. <https://doi.org/10.1149/2.1171802jes>
 20. Firment, L. E., Bergna, H. E., Swartzfager, D. G., Bierstedt, P. E., & Van Kavelaar, M. L. (1989). Silica coatings on α -alumina particles: Analysis and deposition mechanism. *Surface and Interface Analysis*, 14(1–2), 46–52. <https://doi.org/10.1002/sia.740140111>
 21. Freeman, J. J., Wang, A., Kuebler, K. E., Jolliff, B. L., & Haskin, L. A. (2008). Characterization of natural feldspars by raman spectroscopy for future planetary exploration. *Canadian Mineralogist*, 46(6), 1477–1500.

- <https://doi.org/10.3749/canmin.46.6.1477>
22. Gaggiano, R., Moriamé, P., Biesemans, M., De Graeve, I., & Terryn, H. (2011). Influence of SiO₂/Na₂O ratio and temperature on the mechanism of interaction of soluble sodium silicates with porous anodic alumina. *Surface and Coatings Technology*, 206(6), 1269–1276. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.043>
 23. Goel, P., Dobhal, D., & Sharma, R. C. (2020). Aluminum – air batteries : A viability review, 28(February). <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101287>
 24. Gómez, R., & Lana-Villarreal, T. (2008). Tema 5. Cinética de la corrosión. *Corrosión*, 35–69. Retrieved from <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/8231%0Ahttps://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8231/1/CorrTema5.pdf>
 25. Güney, T. (2019). Renewable energy, non-renewable energy and sustainable development. *International Journal of Sustainable Development and World Ecology*, 26(5), 389–397. <https://doi.org/10.1080/13504509.2019.1595214>
 26. Hatta, F. F., Yahya, M. Z. A., Ali, A. M. M., Subban, R. H. Y., Harun, M. K., & Mohamad, A. A. (2005). Electrical conductivity studies on PVA/PVP-KOH alkaline solid polymer blend electrolyte. *Ionics*, 11(5–6), 418–422. <https://doi.org/10.1007/BF02430259>
 27. Henhapl, W., & Jones, C. B. (1971). A run-time mechanism for referencing variables. *Information Processing Letters*, 1(1), 14–16. [https://doi.org/10.1016/0020-0190\(71\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0020-0190(71)90015-9)
 28. Iannuzzi, M., & Frankel, G. S. (2007). Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates. *Corrosion Science*, 49(5), 2371–2391. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.027>
 29. Iannuzzi, M., Young, T., & Frankel, G. S. (2006). Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12), B533. <https://doi.org/10.1149/1.2358843>
 30. li, M. (2003). Trabajo Práctico N ° 3 : “ CORROSIÓN ,” 1–15.
 31. Jameel, U., Zhu, M., Chen, X., & Tong, Z. (2016). Recent progress of synthesis and applications in polyoxometalate and nanogold hybrid materials. *Journal of Materials Science*, 51(5), 2181–2198. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9503-1>
 32. Jayasooriya, U. A. (1991). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* (Vol. 47). [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80026-f](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80026-f)

33. Khalid, N. H., Ismail, Y. M. B., & Mohamad, A. A. (2008). ZnCl₂- and NH₄Cl-hydroponics gel electrolytes for zinc-carbon batteries. *Journal of Power Sources*, 176(1), 393–395. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.048>
34. Kharitonov, D. S., Sommertune, J., Örnek, C., Ryl, J., Kurilo, I. I., Claesson, P. M., & Pan, J. (2019). Corrosion inhibition of aluminium alloy AA6063-T5 by vanadates: Local surface chemical events elucidated by confocal Raman micro-spectroscopy. *Corrosion Science*, 148, 237–250. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.011>
35. Kharlamova, T., Sushchenko, E., Izaak, T., & Vodyankina, O. (2016). Phase composition, structural peculiarities and catalytic properties of supported MgO-V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Insight into formation of surface Mg-V-O phase. *Catalysis Today*, 278, 174–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.006>
36. Koochi-Fayegh, S., & Rosen, M. A. (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27(November 2019), 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
37. Kostopoulos, E. D., Spyropoulos, G. C., & Kaldellis, J. K. (2020). Real-world study for the optimal charging of electric vehicles. *Energy Reports*, 6, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.12.008>
38. Kularatna, N. (2015). *Energy Storage Devices for Electronic Systems Rechargeable Batteries and Supercapacitors*. 2015 Elsevier Inc.
39. Leisegang, T., Meutzner, F., Zschornak, M., Münchgesang, W., Schmid, R., Nestler, T., ... Meyer, D. C. (2019). The Aluminum-Ion Battery : A Sustainable and Seminal Concept ?, 7(May), 1–21. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00268>
40. LESLIE, B., JACOB, L., Biomedical, W., Street, M., LESLIE, B., JACOB, L., ... Street, M. (1881). *APPLIED SPECTROSCOPY. Adv in Child* [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(08\)92017-3](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(08)92017-3)
41. Li, Q., & Bjerrum, N. J. (2002). Aluminum as anode for energy storage and conversion : a review, 110(October 2001), 1–10.
42. Li, Y., & Dai, H. (2014). Recent advances in Zinc-air batteries. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5257–5275. <https://doi.org/10.1039/c4cs00015c>
43. Li, Y., & Lu, J. (2017). Metal-Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? *ACS Energy Letters*, 2(6), 1370–1377. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00119>
44. Linden, D., & Reddy, T. B. (1995). *HANDBOOK OF BATTERIES*.

45. Liu, J., Wang, D., Zhang, D., Gao, L., & Lin, T. (2016). Synergistic effects of carboxymethyl cellulose and ZnO as alkaline electrolyte additives for aluminium anodes with a view towards Al-air batteries. *Journal of Power Sources*, 335, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.060>
46. Liu, Qianfeng, Pan, Z., Wang, E., An, L., & Sun, G. (2020). Aqueous metal-air batteries : Fundamentals and applications. *Energy Storage Materials*, 27(December 2019), 478–505. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.011>
47. Liu, Qingchao, Chang, Z., Li, Z., & Zhang, X. (2018). Flexible Metal–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Small Methods*, 2(2), 1–16. <https://doi.org/10.1002/smtd.201700231>
48. Liu, Y., Sun, Q., Li, W., Adair, K. R., Li, J., & Sun, X. (2017). A Comprehensive Review on Recent Progress in Aluminum-air Batteries. *Green Energy & Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.06.006>
49. LOMAKINA, S. V., SHATOVA, T. S., & KAZANSKY, L. P. (2010). ChemInform Abstract: Heteropoly Anions as Corrosion Inhibitors for Aluminum in High Temperature Water. *ChemInform*, 25(50), no-no. <https://doi.org/10.1002/chin.199450024>
50. Ma, J., Li, W., Wang, G., Xiong, Y., Li, Y., & Ren, F. (2018). Influences of L-Cysteine / Zinc Oxide Additive on the Electrochemical Behavior of Pure Aluminum in Alkaline Solution, 165(2), 266–272. <https://doi.org/10.1149/2.1071802jes>
51. Macdonald, D. D., & English, C. (1990). Development of anodes for aluminium/air batteries - solution phase inhibition of corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20(3), 405–417. <https://doi.org/10.1007/BF01076049>
52. Madram, A. R., Shokri, F., Sovizi, M. R., & Kalhor, H. (2016). Aromatic carboxylic acids as corrosion inhibitors for aluminium in alkaline solution. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34(6), 395–405. <https://doi.org/10.4152/pea.201606395>
53. Martinez, M. P., Pilar, P., Esteban, O., Enrique, P., & Lahoz, F. (2015). *ALUMINIUM-AIR BATTERIES: STUDY OF COMMERCIAL ALUMINIUM PhD candidate*: Universidad Autónoma de Madrid.
54. Martinez, M. P., Pilar, P., Esteban, O., Enrique, P., & Lahoz, F. (2017). Aluminium-Air Batteries : Study of Commercial Aluminium, 164.
55. Mccune, R. C. (1982). A study of film formation on aluminum in aqueous solutions using Rutherford backscattering spectroscopy, 22(11), 1049–1065.
56. Migliardini, F., Di Palma, T. M., Gaele, M. F., & Corbo, P. (2018). Solid and acid

- electrolytes for Al-air batteries based on xanthan-HCl hydrogels. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(9), 2901–2916. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4003-2>
57. Mokhtar, M., Zainal, M., Talib, M., Herianto, E., Masrinda, S., Muhammad, W., ... Sahari, J. (2015). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Recent developments in materials for aluminum – air batteries: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.004>
58. Muldoon, J., Bucur, C. B., & Gregory, T. (2014). Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: Magnesium and beyond. *Chemical Reviews*, 114(23), 11683–11720. <https://doi.org/10.1021/cr500049y>
59. Muñoz, E. A. C. (2008). Implantación Iónica por plasma en Titanio y Aceros Inoxidables usados en prótesis e instrumental médico, 1–91.
60. Neophytou, N., Hodges, J. M., Kanatzidis, M. G., Narducci, D., Gonzalez, M. M., Beekman, M., ... Müller, C. (2019). Materials Science & Engineering R Thermoelectrics: From history , a window to the future Davide Beretta, 138(November 2018), 210–255. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>
61. Palma, T. M. Di, Migliardini, F., Caputo, D., & Corbo, P. (2017). Xanthan and κ -carrageenan based alkaline hydrogels as electrolytes for Al / air batteries. *Carbohydrate Polymers*, 157, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.076>
62. Panasonic Corporation. (2017). A simple history of batteries - Panasonic. Retrieved March 25, 2020, from <https://www.panasonic.com/global/consumer/battery/academy/history.html>
63. Piernas Muñoz, M. J., & Castillo Martínez, E. (2018). Introduction to batteries. *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*, (December), 1–8. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91488-6_1
64. Pino, M., Chacón, J., Fatás, E., & Ocón, P. (2015a). Performance of commercial aluminium alloys as anodes in gelled electrolyte aluminium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 299, 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.088>
65. Pino, M., Chacón, J., Fatás, E., & Ocón, P. (2015b). Performance of commercial aluminium alloys as anodes in gelled electrolyte aluminium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 299, 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.088>
66. Polmear, I. J. (1997). *Wrought aluminium alloys*. *Materials Forum* (Vol. 21).

- <https://doi.org/10.1016/b978-075066371-7/50007-4>
67. Rahman, M. A., Wang, X., & Wen, C. (2013). High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(10), A1759–A1771. <https://doi.org/10.1149/2.062310jes>
68. Ralston, K. D., & Buchheit, R. G. (2013). An Initial Exploration of Corrosion Inhibition of AA6061 and AA7075 by Aqueous Vanadates, 2(9), 35–38. <https://doi.org/10.1149/2.005309eel>
69. Ren, J., Ma, J., Zhang, J., Fu, C., & Sun, B. (2019). Electrochemical performance of pure Al, Al e Sn, Al e Mg and Al e Mg e Sn anodes for Al-air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 808, 151708. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151708>
70. Renau-piqueras, J., & Faura, M. (1965). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. *Centro de Investigación Hospital "La Fé,"* 73–92.
71. Romanelli, G. P., Bennardi, D. O., Palermo, V., & Vázquez, P. G. (2007). Vanadium-Substituted Keggin Type Heteropolyacid are Used for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones Using Hydrogen Peroxide, 544–549. <https://doi.org/10.2174/157017807782795592>
72. Sala, O. (1996). Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman. *Fundamentos Da Espectroscopía Raman e No Infravermelho*, 10–34.
73. Schnell, J., Günther, T., Knoche, T., Vieider, C., Köhler, L., Just, A., ... Reinhart, G. (2018). All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production. *Journal of Power Sources*, 382(February), 160–175. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.062>
74. Scrosati, B. (2011). History of lithium batteries, 1623–1630. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8>
75. STTI. (2012). Técnicas de Análisis Químico Superficies. *EDS, WDS, Microsonda Electrónica, EELS*, 1–26.
76. Sun, Z., Lu, H., Hong, Q., Fan, L., Chen, C., & Leng, J. (2015). Evaluation of an alkaline electrolyte system for Al-air battery. *ECS Electrochemistry Letters*, 4(12), A133–A136. <https://doi.org/10.1149/2.0031512eel>
77. Umoren, S. A., Li, Y., & Wang, F. H. (2011). Effect of aluminium microstructure on corrosion and inhibiting effect of polyacrylic acid in H₂SO₄ solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(3), 307–315. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0240-5>
78. Umoren, Saviour A., Li, Y., & Wang, F. H. (2010). Effect of polyacrylic acid on the

- corrosion behaviour of aluminium in sulphuric acid solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(12), 2293–2305. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1064-2>
79. Vahl, C. F., Bauernschmitt, R., Bonz, A., Herold, U., Ziegler, S., Lang, A., & Hagl, S. (1992). *Infrared and Raman Spectroscopy Methods and Applications*. VCH (Vol. 40). <https://doi.org/10.1055/s-2007-1022721>
80. Vélez Santa, J. F. (2015). “ Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías sólidas de ión litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel ” Tesis Doctoral. *Universidad Autónoma de Madrid*, 38–40. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.044>
81. Wang, C., Yu, Y., Niu, J., Liu, Y., Bridges, D., Liu, X., ... Hu, A. (2019). applied sciences Recent Progress of Metal – Air Batteries — A Mini Review, 1–22.
82. Wang, H. F., & Xu, Q. (2019). Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries. *Matter*, 1(3), 565–595. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.008>
83. Wang, X. Y., Wang, J. M., Shao, H. B., Zhang, J. Q., & Cao, C. N. (2005). Influences of zinc oxide and an organic additive on the electrochemical behavior of pure aluminum in an alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(2), 213–216. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-6204-x>
84. Wei, W., Xu, Y., Huang, J., & Zhu, J. (2019). Review of the application of metal-air battery principle in water treatment, 35.
85. Wen, X., Zhang, Q., & Guan, J. (2020). Applications of metal – organic framework-derived materials in fuel cells and metal-air batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, 409, 213214. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213214>
86. Went, G. T., Oyama, S. T., & Bell, A. T. (1990). *Journal of Physical Chemistry* Volume 94 issue 10 1990 [doi 10.1021_j100373a067] Went, Gregory T.; Oyama, S. Ted.; Bell, Alexis T. -- Laser Raman spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts.pdf, (18), 4240–4246.
87. Xu, Y., Zhao, Y., Ren, J., Zhang, Y., & Peng, H. (2016). Flexible Batteries An All-Solid-State Fiber-Shaped Aluminum – Air Battery with Flexibility , Stretchability , and High Electrochemical Performance, 7979–7982. <https://doi.org/10.1002/anie.201601804>
88. Ye, L., Hong, Y., Liao, M., Wang, B., Wei, D., Peng, H., ... Peng, H. (2020). Recent advances in flexible fiber-shaped metal-air batteries. *Energy Storage Materials*, 28(January), 364–374. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.015>
89. Zentralverband Elektrotechnik. (2020). What is the difference between a battery and

an accumulator? - zvei.org. Retrieved March 25, 2020, from <https://www.zvei.org/en/association/divisions/batteries-division/what-is-the-difference-between-a-battery-and-an-accumulator/>

90. Zhang, J., Klasky, M., & Letellier, B. C. (2009). The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials*, *384*(2), 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.009>
91. Zhang, R., & Fujimori, S. (2020). The role of transport electrification in global climate change mitigation scenarios. *Environmental Research Letters*, *15*(3), 034019. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab6658>
92. Zhang, X., Wang, X.-G., Xie, Z., & Zhou, Z. (2016). Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries. *Green Energy & Environment*, *1*(1), 4–17. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.04.004>
93. Zhang, Z., Zuo, C., Liu, Z., Yu, Y., Zuo, Y., & Song, Y. (2014a). All-solid-state Al-air batteries with polymer alkaline gel electrolyte. *Journal of Power Sources*, *251*, 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.020>
94. Zhang, Z., Zuo, C., Liu, Z., Yu, Y., Zuo, Y., & Song, Y. (2014b). All-solid-state Al e air batteries with polymer alkaline gel electrolyte. *Journal of Power Sources*, *251*, 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.020>
95. Zhu, C., Yang, H., Wu, A., Zhang, D., Gao, L., & Lin, T. (2019). Modified alkaline electrolyte with 8-hydroxyquinoline and ZnO complex additives to improve Al-air battery. *Journal of Power Sources*, *432*(May), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.077>

