

MÁSTERES de la UAM

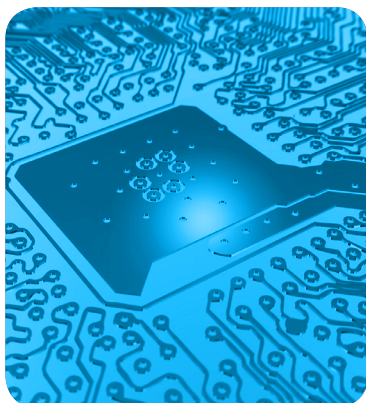
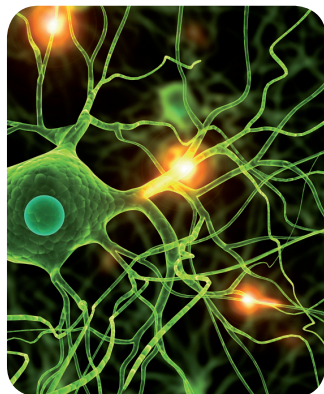
Facultad de Ciencias /13-14

Máster en Energías y
Combustibles para el
Futuro



**Estudio y
evaluación de alea-
ciones de aluminio
para desarrollo de
pilas metal/aire**

*Carlos Cuadrado
Collados*



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Baterías como fuente energética	1
1.2 Funcionamiento de una batería	1
1.3 Baterías metal/aire	2
1.4 Baterías Al/aire	2
2. OBJETIVOS	5
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	6
3.1 Preparación de probetas para el ánodos	6
3.2 Activación del cátodo NiOOH	6
3.3 Preparación del electrolito	6
3.4 Diseño del cátodo de aire	7
3.5 Diseño de la pila en inundada	7
3.6 Diseño de la pila en gel	8
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	10
4.1 Estudio de la pila Al/NiOOH	10
4.2 Estudio de la pila Al/aire	14
4.3. Comparación entre la pila en gel y la inundada en aire	18
5. CONCLUSIONES	19
6. BIBLIOGRAFÍA	20

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el consumo energético mundial se ha visto acelerado como consecuencia tanto del crecimiento de la población como del rápido desarrollo tecnológico de países emergentes tales como India o China. Estos acontecimientos, a los que se añade la dependencia mundial del petróleo, nos hacen recordar la necesidad imperiosa de encontrar y/o potenciar fuentes de energía alternativas, que permitan a los países disponer de una política energética independiente, y por otro lado, aseguren un futuro energético ante las reservas limitadas de combustibles fósiles [1].

Diversas alternativas han sido ampliamente propuestas y estudiadas en las últimas décadas (energía geotérmica, eólica, solar ...), pero todas ellas presentan limitaciones importantes como pueden ser los altos costes de producción, energía intermitente, complejidad de la instalación, etc.

1.1. Baterías como fuente energética

Una alternativa energética muy eficiente es la utilización de fuentes de energía química, mediante pilas o baterías, es decir, dispositivos electroquímicos capaces de convertir en electricidad la energía liberada por una reacción química. Una batería/pila, debe cumplir al menos dos requisitos básicos:

1. Actuar como fuente portátil de energía eléctrica.
2. Almacenar la energía eléctrica suministrada por una fuente externa en el caso de las baterías.

Gracias a estas características, estos dispositivos son utilizados en numerosas y diferentes aplicaciones básicas, considerándose para cada caso el tamaño, el peso, la potencia, y la energía específica que puedan suministrar, etc.

Así, las baterías y pilas, constituyen una clara alternativa a la producción de energía mediante combustión de derivados del petróleo. Por un lado, el desarrollo de vehículos eléctricos supondrá la desaparición progresiva de vehículos equipados con motores de combustión. Por otra parte, las baterías pueden actuar como dispositivos de almacenamiento de excedentes de energía procedente de distintas fuentes, como son las de tipo eólico o solar [1,2].

1.2. Funcionamiento de una batería

El principio de funcionamiento de una batería está basado esencialmente en un proceso químico reversible de oxidación-reducción. En él, uno de los componentes se oxida (pierde electrones) y el otro se reduce (gana electrones). Así, durante el proceso los componentes no se pierden ni se consumen, sino que meramente cambian su estado de oxidación y pueden retornar a su estado original en las circunstancias adecuadas. Estas circunstancias son: el cierre del circuito externo durante el proceso de descarga y la aplicación de una corriente externa, al menos igual, durante la carga.

La batería está formada por un conjunto de celdas electroquímicas. Cada celda unidad consta de un electrodo positivo (cátodo donde se produce la semirreacción de reducción), un electrodo negativo (ánodo, donde se produce la semirreacción de oxidación), un electrolito, que permite el transporte de los iones entre los electrodos y un circuito externo unido a los electrodos en cada extremo, por el que fluye la corriente eléctrica, de tal manera que los electrones viajan desde el ánodo hacia el cátodo. Las propiedades principales de las baterías se definen mediante dos parámetros [1].

1. La fuerza electromotriz, E : Se define esta como la diferencia de voltaje medido entre los electrodos cuando no existe flujo alguno de corriente (voltaje en circuito abierto). $E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$ (V) (1)

2. La capacidad de carga, Q : Se define como la cantidad de carga eléctrica que puede suministrar el dispositivo a un circuito externo, midiéndose en $A \cdot h$. Este parámetro es dependiente de la cantidad de materia activa $Q = \int_0^t i \cdot dt = n \cdot F \cdot M$ ($A \cdot h$) (2)

donde:

M = Número de moles de reactivo consumido al paso de una corriente i .

n = Número de electrones intercambiados en el proceso redox

F = Constante de Faraday, 96490 C/mol

1.3. Baterías metal/aire

Las baterías metal/aire, constan normalmente de un metal para el electrodo negativo y oxígeno, procedente del aire, como electrodo positivo [3]. El O_2 se reduce a OH^- que se desplaza hacia el ánodo, donde el metal se oxida cediendo electrones que circularán por el circuito externo (Figura 1).

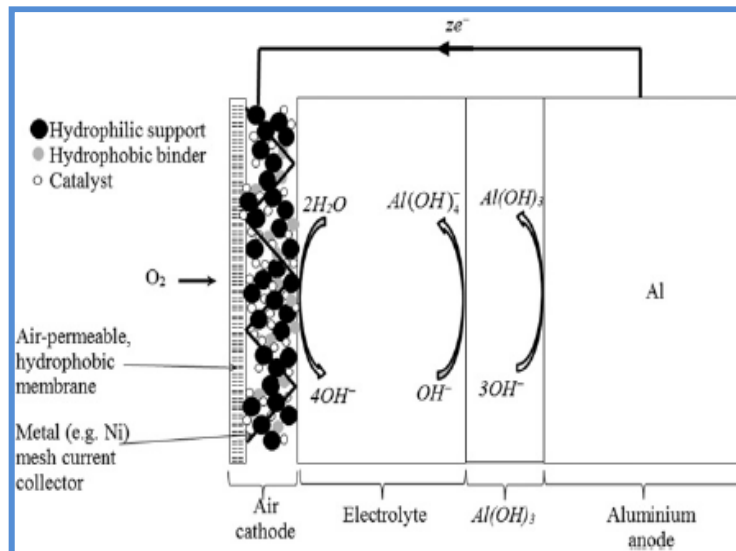


Figura 1. Esquema de funcionamiento de una batería Al/ Aire.

Este tipo de baterías se clasifican en función del metal que se utilice en la batería. En la Tabla 1, aparece un resumen de celdas metal/aire operando con electrolitos alcalinos. Como puede observarse la pila de Li es la más atractiva en términos energéticos, ya que proporciona mayor diferencia de potencial. Sin embargo, el Li presenta varios problemas como son la escasez del metal en la naturaleza, el elevado coste para su obtención y fabricación y su elevada toxicidad. Como alternativa, existen otras pilas con ánodos de Al, Mg o Fe que, aunque reúnen peores propiedades energéticas y siendo el proceso electroquímico más complejo, su abundancia en la naturaleza es mucho mayor [4]. La pila Zn/aire actualmente ya se encuentra en el mercado y tiene su principal aplicación en pilas para audífonos.

Tabla 1. Tipos de baterías metal/aire

Pair	Anode reaction	Anode potential (V) ^a	Metal equiv. (Ah/g)	Cell voltage (V) ^b		Specific energy (kWh/kg)	
				Theoretical	Operating	Of metal	Of cell reactants
Li/air	$Li + OH^- = LiOH + e^-$	-3.05	3.86	3.45	2.4	13.3	3.9
Al/air	$Al + 3OH^- = Al(OH)_3 + 3e^-$	-2.35	2.98	2.70	1.2-1.6	8.1	2.8
Mg/air	$Mg + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2e^-$	-2.69	2.20	3.09	1.2-1.4	8	2.8
Ca/air	$Ca + 2OH^- = Ca(OH)_2 + 2e^-$	-3.01	1.34	3.42	2.0	4.6	2.5
Fe/air	$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e^-$	-0.88	0.96	1.28	1.0	1.2 ^c	0.8
Zn/air	$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e^-$	-1.25	0.82	1.65	1.0-1.2	1.3	0.9

^a The anode potential was vs. the standard hydrogen electrode (SHE).
^b When coupled with an oxygen cathode.
^c 1.8 kWh/kg for Fe^{3+} .

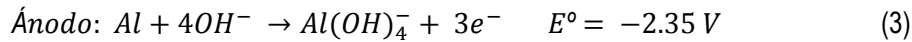
1.4. Batería Al /aire

Desde un punto de vista termodinámico, la oxidación del Al, presenta un potencial de -2.35 V vs SHE en electrolito alcalino (normalmente KOH) [5,6]. Sin embargo, en la práctica, este electrodo opera a potenciales significativamente menores (1-2 V) debido a diferentes razones:

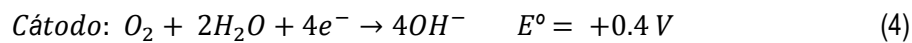
1. La superficie del Al está recubierta por una fina película de óxido (Al_2O_3), que genera una resistencia interna importante hasta alcanzar un potencial estacionario.

2. Paralelamente a la reacción de oxidación del Al, el ánodo sufre una reacción secundaria denominada parásita y no es más que la corrosión del Al, que en medio alcalino reacciona con el electrolito generando H_2 .

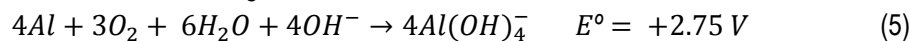
Así, en el ánodo tiene lugar la oxidación del aluminio de acuerdo con la reacción indicada a continuación:



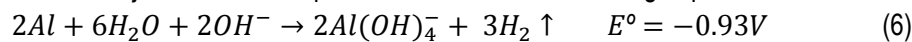
Y en el cátodo, el O_2 se reduce a ión hidroxilo de acuerdo con:



Por tanto, la reacción global de la batería Al/aire será:



Como se dijo, al mismo tiempo, en el ánodo se reduce el agua para formar H_2 .



En estas circunstancias, el potencial del electrodo a circuito abierto alcanza $-1.73V$, debido a la oxidación del Al, reducción del H_2O y la resistencia de la capa de óxido de aluminio. Por lo tanto, las reacciones (3) y (6), compiten en la superficie del Al cuando se trabaja en electrolito alcalino. La corriente neta, (I), será la diferencia entre la corriente de disolución del Al, I_d y la corriente de corrosión, I_{cor} .

$$I = I_d - I_{cor} \quad (7)$$

Existen diferentes estrategias para mejorar el potencial del ánodo:

1. Dopar el Al con otros elementos para reducir el proceso de autocorrosión.
2. Modificar la composición del electrolito mediante aditivos para inhibir la formación de H_2 y disminuir la velocidad de corrosión.

1.4.1. Aleaciones de aluminio

El Al puro en medio alcalino, sin un aditivo inhibidor de la corrosión, no es apropiado para el uso propuesto, debido a la formación de una capa superficial de hidróxido que da lugar a valores altos de sobrepotenciales durante la descarga. Además, en la superficie se produce la reducción de H_2O , especialmente a altas corrientes, limitando la vida del electrodo [7]. Este último factor es mucho más significativo en presencia de impurezas como Cu o Fe. Así pues, mediante la adecuada aleación, se espera, por un lado reducir el sobrepotencial rompiendo la capa de hidróxido y, por otro lado, aumentar el sobrepotencial de reducción de H_2O en puntos superficiales donde se genera H_2 .

Un elemento efectivo para su aleación con aluminio debe poseer las siguientes propiedades:

1. Tener un punto de fusión inferior al punto de fusión del Al puro, para facilitar la difusión del elemento en la matriz de Al por calentamiento y formar una aleación sólida
2. Buena solubilidad en la matriz de Al
3. Buena solubilidad en electrolito alcalino
4. Sobrepotencial de H_2 alto

Las principales aleaciones de Al que satisfacen las características anteriores se basan en elementos como Zn, Ti, Si, Fe, Cu y Mn. En este estudio se ha trabajado fundamentalmente con las aleaciones 2024 y 1085. La primera de ellas se caracteriza por tener un mayor contenido en cobre que el resto y, la segunda, por tener hierro como principal impureza.

Las aleaciones más importantes de aluminio se recogen en la tabla 2.

Tabla 2. Principales aleaciones de Al de distinta composición

	Al	Cu	Mg	Zn	Mn	Si	Fe	Ti	Cr
AA2024	93,12	4,5	1,44	0,02	0,6	0,06	0,03	0,03	0,1
AA1230	98,97	0,1	0,05	0,1	0,05	0,7 (Si+Fe)	-	0,03	-
AA6061	97,73	0,18	0,97	0,01	0,1	0,65	0,05	0,02	0,19
AA7475	90,12	1,45	2,29	5,78	0,02	0,02	0,09	0,02	0,21
AA1085	99,7	0,03	0,02	0,03	0,02	0,1	0,12	0,01	-

1.4.2. Elección del electrolito

Normalmente el electrolito utilizado en las celdas suele ser una disolución alcalina acuosa, como KOH o NaOH. Sin embargo, el electrolito puede carbonatarse en presencia de CO₂, impidiendo el acceso del aire a la celda y la difusión del O₂ en el electrodo. También puede ocasionar daños mecánicos en el electrodo de aire. Por otro lado, cuando se trabaja en medio ácido, pese a que las diferencias de potencial son mayores que en medio alcalino y no se produce carbonatación en el medio, en el ánodo se genera mucha mayor cantidad de H₂, limitándose la vida de éste.

1.4.3. Adición de inhibidores de la corrosión en el electrolito

El principal inconveniente de trabajar con Al altamente puro con aleaciones únicamente de Sn o In, es el elevado coste para obtenerlo [8]. Ahora bien, una alternativa para reducir la autocorrosión en disoluciones alcalinas es añadir aditivos inhibidores al electrolito. Las ventajas de estos aditivos son las siguientes:

1. No se necesita usar aleaciones de Al de alta pureza (precio muy elevado)
2. Aumenta la diferencia de potencial para la reacción parásita de generación de H₂

En general, los aditivos presentes en la disolución son los mismos elementos que pueden formar aleaciones de Al de alta pureza. Los más importantes son: Sn₂O₃, In(OH)₃ y ZnO.

A lo largo del proyecto se trabajó con diferentes aleaciones de aluminio para identificar aquella que mejores prestaciones y comportamiento ofrece en la descarga de la pila, en la corrosión y en la estabilidad de la diferencia de potencial. Por otro lado, como cátodo en una primera fase del proyecto, se utilizó níquel. Posteriormente se cambió por un cátodo de aire, que es verdaderamente la pila de evaluación y estudio del proyecto.

Este trabajo pretende poner de manifiesto las grandes posibilidades que podría ofrecer el aluminio utilizándose en pilas metal/aire como alternativa al litio para un gran número de aplicaciones, incluso para el vehículo eléctrico. Gracias a su abundancia en la naturaleza, así como su fácil obtención, ligereza y no toxicidad, el estudio de las características electroquímicas de este metal constituye un atractivo importante para futuros desarrollos tecnológicos.

2. OBJETIVOS

El presente proyecto se estructura en torno a dos bloques. En el primer bloque, se estudia el comportamiento electroquímico de aleaciones de Al comerciales en diferentes electrolitos y medios. El segundo bloque, se centra en el desarrollo de un electrodo de aluminio, con las prestaciones adecuadas para la batería Al-aire. A continuación se esquematizan los puntos indicados.

2.1. Comportamiento electroquímico de electrodos de aleaciones de Al en diferentes electrolitos

- 1.1 Estudio del proceso electroquímico de oxidación de aleaciones Al en medio alcalino.
- 1.2 Caracterización de cátodos NiOOH y aire.
- 1.3 Efecto de aditivos inhibidores de la corrosión del Al.
- 1.4 Efecto de diferentes aleaciones de Al de uso comercial.
- 1.2 Electrolitos gelificados

2.2. Construcción de celda aluminio-aire

- 2.1 Diseño de batería inundada
- 2.2 Ensayos eléctricos de descargas a distintas intensidades.
- 2.3 Despiece de pilas descargadas y análisis del modo de fallo
- 2.4 Optimización y diseño del electrodo para la recarga de la batería
- 2.5 Estudio con batería gelificada

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de probetas para el ánodo

Se estudiaron diferentes aleaciones de Al con el fin de investigar cuál de ellas presentaba mejor comportamiento electroquímico, tanto en el proceso de descarga frente a un cátodo de O₂, como en la reacción de autocorrosión. Las aleaciones ensayadas fueron Al 2024 *Clad* y *Unclad* cuya composición se muestra en la Tabla 3. Este tipo de aleaciones son ampliamente empleadas en la industria aeroespacial.

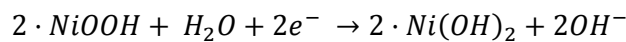
Tabla 3. Composición de la aleación Al 2024

	Al	Cu	Mg	Zn	Mn	Si	Fe	Ti	Cr
AA2024	93,12	4,5	1,44	0,02	0,6	0,06	0,13	0,03	0,1

Ambas aleaciones poseen la misma composición elemental. La diferencia entre ellas reside en que la aleación *Clad* lleva una capa de Al puro de varias micras sobre la aleación base. Se trabajó con probetas de 1 cm x 2,5 cm. El área de reacción del Al, al estar las dos caras en contacto con el electrolito, es de 5 cm².

3.2. Activación del cátodo NiOOH

Se ha utilizado en primer lugar un cátodo de NiOOH, que consiste en una espuma de Ni de 25 cm² sobre la que se empasta hidróxido de níquel, de color negro. Tras la activación electroquímica, el cátodo queda en forma de una mezcla de óxido e hidróxido de níquel, de color verdoso. Se trata de un electrodo reversible, que permite la recarga electroquímica. La reacción de descarga se describe como:



Cuando el cátodo está completamente cargado, el Ni se encuentra mayoritariamente en forma de óxido de color verde (Ni^{+3,4}) con algo de hidróxido, y a medida que el cátodo va descargándose (se reduce), el óxido pasa a la forma de hidróxido hasta que la mayoría del níquel se encuentra en forma Ni⁺² (color negro).

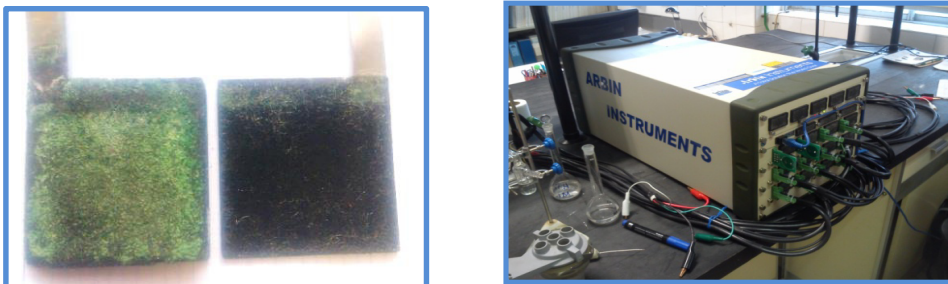


Figura 3. a) Cátodos de NiOOH: izq., cargado, color verdoso; dcha., descargado, color negro.
b) Potenciostato Arbin para ensayos de activación del cátodo.

El proceso de activación (carga del cátodo) se realiza mediante un potenciostato / galvanostato Arbin, aplicando una corriente de 500 mA durante una hora.

3.3. Preparación del electrolito

El electrolito de la pila consiste en una disolución de KOH que permite el transporte de los iones hidroxilo (OH⁻) desde el cátodo al ánodo. Además, se añade una pequeña cantidad de ZnO como inhibidor de la corrosión natural del Al, aproximadamente 1 parte por cada 30 de KOH en peso. Cuando se trabajó con la pila inundada, se prepararon disoluciones comprendidas entre 4 y 0,2 M de KOH. Por otro lado, para la pila en gel, puesto que el electrolito está en fase semisólida, el transporte de

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

los OH⁻ es más lento que en el caso de la pila inundada y se decidió trabajar con una concentración 10 M de KOH. También se añade ZnO. El gel se sintetiza a partir de una disolución acuosa de KOH 10 M. Tras agregar el ZnO, se añade a la mezcla de ácido acrílico un reticulador, "cross linker", el N-N metylheneacrilamide denominado MBA. Esta disolución se mezcla obteniéndose un líquido transparente y viscoso. Para iniciar el proceso de polimerización se añaden unas gotas de persulfato potásico (K₂SO₄) al 32% en peso. Así se consiguen cadenas de ácido acrílico que quedan unidas entre sí por la acción reticulante del MBA. Mediante dicha polimerización se obtiene un gel viscoso y elástico, que permite un buen contacto entre electrodos y electrolito. Así, la configuración tipo sándwich, es decir, la superposición de ánodo, electrolito y cátodo, es sencilla de realizar. La efectividad de la concentración del KOH, se reduce al 40%, por lo que se obtiene un gel con una [OH⁻] efectivo de aproximadamente 4M. [8]



Figura 4. a) Reactivos para la síntesis del gel; b) Electrolito gelificado;

3.4. Diseño del cátodo de aire

La pila Al/aire está basada en el proceso de oxidación del Al y reducción del O₂ contenido en el aire. El cátodo de aire está formado por una tela de carbón conductora con nanopartículas de MnO₂ como catalizador de la reacción de reducción del O₂. Para darle mayor consistencia mecánica, la tela está embebida en una malla metálica de Ni que, al mismo tiempo, actúa como colector de corriente. Así, una cara del cátodo queda expuesta al aire para la entrada del O₂. Esta cara está cubierta por una fina lámina de Teflon, que impide el paso de agua pero permite el paso de O₂. La otra cara estará en contacto directo con el electrolito, ya sea en gel o en disolución. La capa de Teflon resulta especialmente útil en caso de pilas inundadas, donde el mismo cátodo conforma la pared del recipiente de la pila.

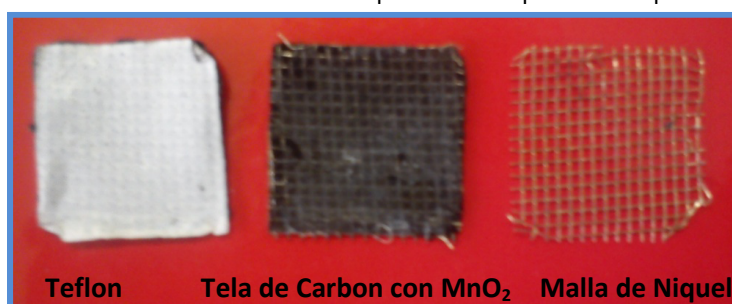


Figura 5. Desglose del cátodo de aire en cada una de sus partes

3.5. Diseño de la pila en inundada

El cátodo de aire requiere de O₂ para su funcionamiento. Una de sus caras deberá estar en contacto con el aire. Se diseñó una celda de metacrilato en la que una de las paredes fuese directamente el cátodo permitiendo el contacto con el aire por una de las caras y el contacto con el electrolito líquido por la otra. Así, se trabajó con un recipiente en forma de cubo de metacrilato con un volumen de aproximadamente 40 mL, donde una de las caras contenía un recorte de 4 cm² para acoplar el cátodo y 4 puntos de anclaje fuera de la cavidad destinada al electrolito, para sujetar una tapa exterior que

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

mantendría el cátodo confinado a presión. En esta tapa exterior se situará el contacto metálico de cobre que, tras ser apretada por medio de 4 tornillos, consigue un buen contacto con el cátodo además de sellar la celda, consiguiendo un recipiente estanco (Figura 6).

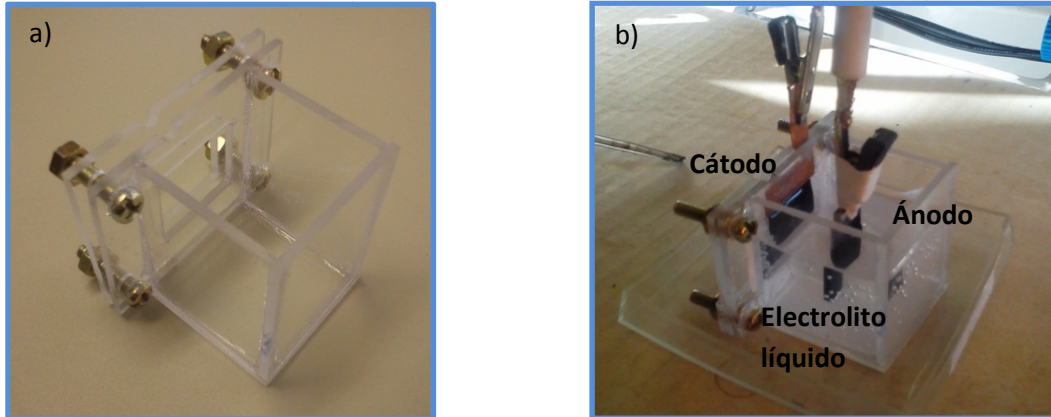


Figura 6. Celda inundada para Al-Aire: a) Detalle de la celda; b) Celda durante el ensayo.

Las medidas de la pila Al/aire y el peso de cada una de sus partes fueron las siguientes.

Tabla 4. Área de trabajo de la pila Al/Aire en inundada

	Cátodo	Ánodo	Electrolito, gel
Área (cm ²)	2·2	2·1	2·2

Pila total (g)	65,5
Celdas y cobre (g)	37,2
Electrolito inundado (g)	27
Ánodo, aluminio (g)	0,53
Cátodo, aire (g)	0,5

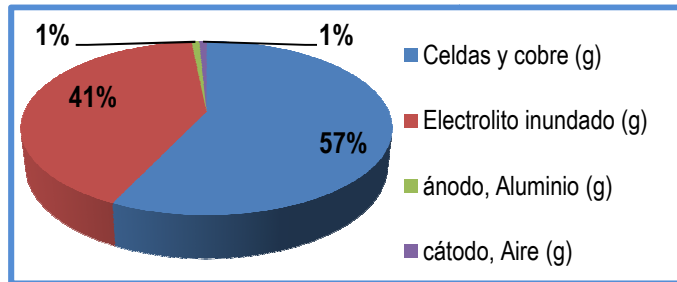


Figura 7. Relación de pesos de la pila Al/Aire en inundada

3.6. Diseño de la pila en gel

Se diseñó una celda de metacrilato donde se pudieron acoplar los electrodos positivo, negativo y el electrolito en gel de forma que todas las partes quedasen confinadas entre sí.

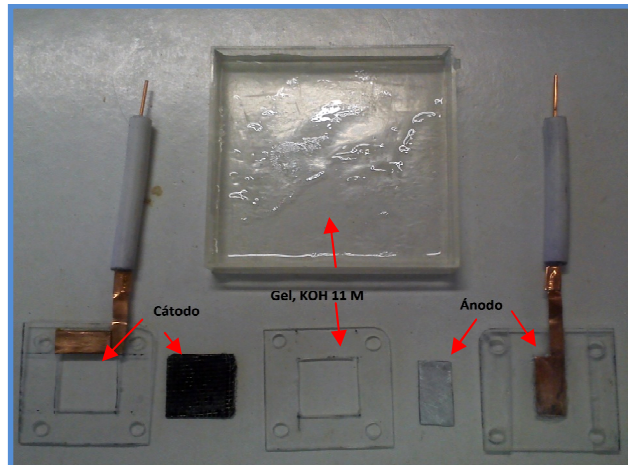


Figura 8. Despiece de la celda de la pila en gel Al/aire

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se trata de una celda de metacrilato de tres piezas: tapa positiva con recorte de 4 cm² y contacto metálico de cobre para acoplar el cátodo de aire; separador intermedio con recorte de 4cm², donde se acomoda el electrolito gelificado permitiendo el contacto con los dos electrodos; tapa negativa con contacto metálico de cobre donde se acopla la placa de aluminio. Por superposición de las partes, la celda queda montada, y se fija mediante 4 tornillos con sus respectivas tuercas.

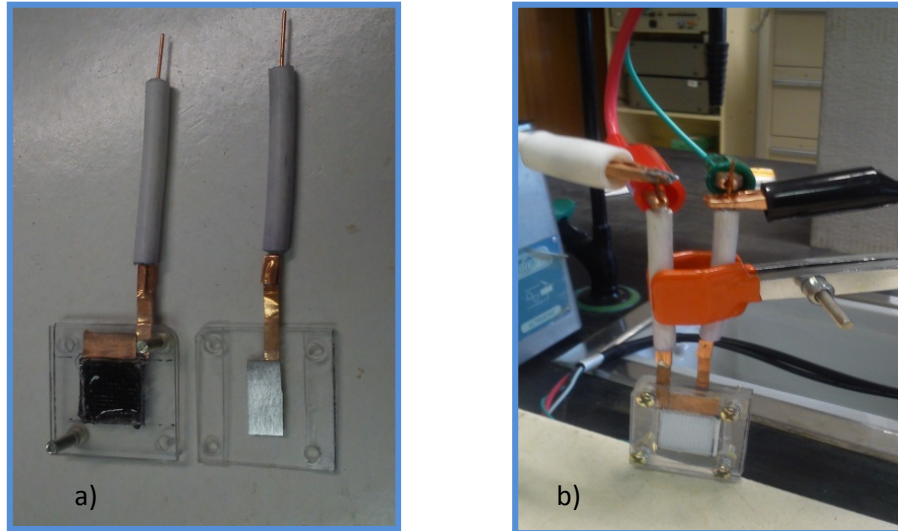


Figura 9. a) Desglose de una celda de Al/aire b) Montaje final durante ensayo.

Las dimensiones del cátodo y del ánodo se mantuvieron como en la pila inundada. Los pesos quedaron ahora de la siguiente manera:

Pila total (g)	27
Celdas y cobre (g)	15,72
Tornillos y tuercas (g)	9,2
Electrolito gel (g)	1,1
Ánodo, aluminio (g)	0,53
Cátodo, aire (g)	0,45

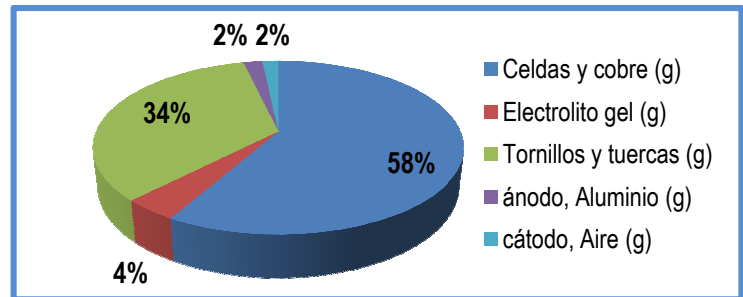


Figura 10. Relación de pesos de la pila Al/Aire en gel

Comparándose el sistema en gel con el inundado, con el primer caso se consigue una reducción importante del peso de la celda con respecto a la pila inundada, donde el electrolito representa un porcentaje mucho menor que en el caso anterior: solo un 4 %, equivalente a 1,1 g de los 27g totales de la pila, frente al 40% de la pila en inundada.

Esta configuración de la pila en forma gelificada es muy interesante, especialmente en aplicaciones portátiles o móviles donde la capacidad específica es un factor limitante para su diseño, por lo que la pila en estos casos deberá ser lo más ligera posible. Por otro lado, las diferencias entre un sistema u otro, van más allá del peso total y/o diseño de la celda. A lo largo del apartado "Resultados y discusión", se presentan una serie de estudios y ensayos de la pila aluminio/aire en ambos medios, gel e inundada, para evaluar las diferencias y el comportamiento electroquímico, corrosión etc. entre un sistema y otro.

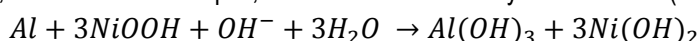
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo del proyecto se centra esencialmente en el estudio de diferentes aleaciones de aluminio como ánodo de una pila metal/aire. A lo largo del proyecto se ha trabajado con diferentes aleaciones de Al y distintos tipos de cátodos para observar las diferencias en el comportamiento global de la pila. En todos los casos, el cátodo tenía un área mayor que el ánodo, para que la descarga se encontrara influenciada mayoritariamente por el ánodo de Aluminio que es el objeto de este estudio.

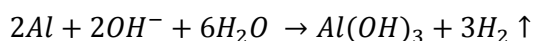
4.1. Estudio de la pila Al/NiOOH

En primer lugar se realizaron ensayos de descarga de la pila Al/NiOOH en medio alcalino con el fin de estudiar diferentes parámetros y determinar bajo qué circunstancias éstos se encuentran afectados.

La reacción que tiene lugar es, por un lado, la oxidación del aluminio a hidróxido de aluminio y, por otro, la reducción del níquel, desde el ión trivalente y cuatrivalente ($\text{Ni}^{3,4}$) al ión divalente (Ni^{2+}):



Paralelamente a esta reacción, se produce una segunda reacción en el ánodo correspondiente a la formación de H_2 .



4.1.1. Caracterización de los electrodos de NiOOH y de Al 2024

Se estudió la curva de polarización de la aleación de Al 2024 (Clad y Unclad) y del electrodo oxihidróxido de níquel mediante el análisis de Tafel [10]. Esta técnica consiste en aplicar una rampa de voltaje desde un valor de 700 mV más negativos que el potencial a circuito abierto, E_{OCP} , de la muestra frente al electrodo de referencia (Ag/AgCl o NHE), hasta 700mV más positivos que el E_{OCP} . El ensayo se realizó a una velocidad de barrido de 1 mV/s, en una disolución de KOH 4 M. Durante el ensayo se mide la variación de corriente frente a la variación de voltaje aplicado, obteniéndose la curva de polarización.

En la figura 11, se muestran dichas curvas tanto para el electrodo de NiOOH como para el de Al-2024, con electrolito KOH 0,2 M. El primer punto de la curva del tramo horizontal, señala el potencial asociado a la menor corriente registrada durante el barrido de potencial, es decir, el E_{OCP} del electrodo de trabajo. El desdoblamiento de la curva muestra una subida y una caída del potencial asociados a un valor de corriente. Éstas se refieren a los procesos de oxidación y de reducción de los electrodos ensayados.

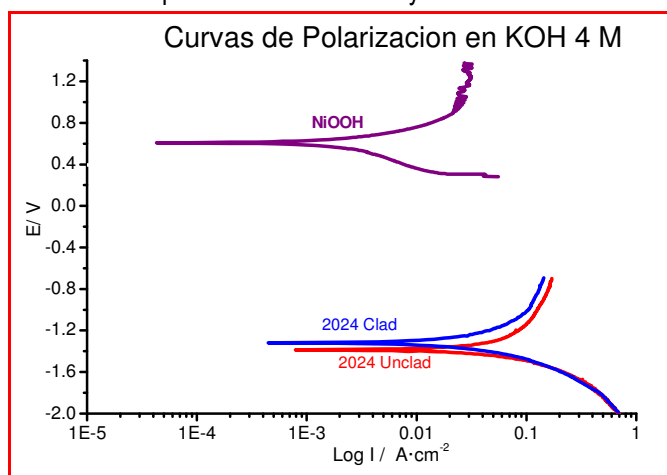


Figura 11. Curvas de polarización de Al-2024 Clad y Unclad y de NiOOH

De acuerdo con la gráfica, se observa que apenas hay diferencia de potencial entre las aleaciones de aluminio Clad y Unclad. Así, la diferencia de potencial de la pila NiOOH y Aluminio en este electrolito sería:

$$E_{\text{Pila}} = E_{\text{Catodo}} - E_{\text{Anodo}} = 0,6\text{V} - (-1,4\text{V}) = 2,0\text{V}$$

4.1.2. Efecto de la concentración del electrolito KOH.

Se realizaron ensayos a diferentes concentraciones de KOH (0,2, 0,8, 1 y 4 M). Estos ensayos se llevaron a cabo con el equipo Arbin Potenciostato / galvanostato de 12 canales, que permite trabajar simultáneamente con múltiples descargas. Se trabajó con la aleación Al2024 Unclad, de 5cm² de área (2,5 cm² por cara), y el cátodo sobredimensionado (25 cm²). Todos los ensayos se estudiaron a $j = 0,8$ mA/cm².

La figura 12 muestra la evolución del potencial según la concentración del electrolito. Cuando se trabajó con electrolito KOH 0,2M, se llegaron a las 30 horas de descarga. Al principio, E_{OCP} es de 1,8V y tras un periodo de estabilización de 10 minutos se inicia la descarga. En las primeras horas, el potencial de la pila decrece hasta 1,6V, manteniéndose prácticamente estable hasta el final del ensayo. Para KOH 4 M, el potencial se mantuvo constante en torno a 1,7 V. Sin embargo, la descarga duró tan solo 14 horas debido a la autocorrosión del Al que llegó a agotar toda la placa ensayada por contacto directo con el electrolito muy concentrado y corrosivo. Considerando los resultados obtenidos, se decidió optar por el electrolito KOH 0,2M para el resto de estudios.

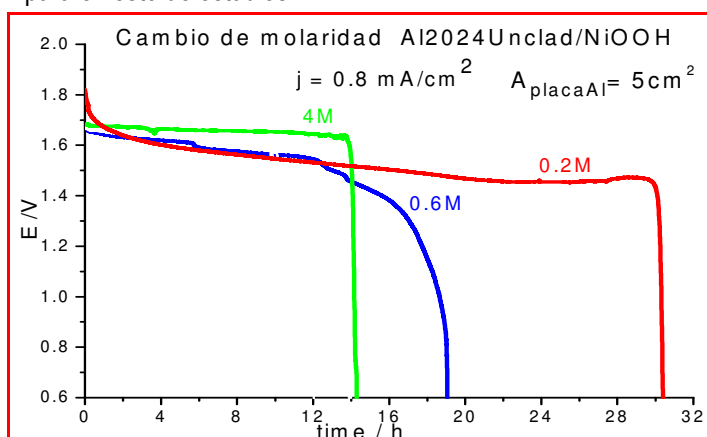


Figura 12. Descargas a $j = 0,8$ mA/cm² de la pila Al 2024 Unclad/ NiOOH, para diferentes concentraciones de KOH.

4.1.3. Efecto del aditivo anticorrosivo: ZnO

Se estudió el efecto de un compuesto para inhibir la auto-corrosión natural del aluminio y tener más control sobre el proceso de oxidación en la descarga de la pila. La descarga se efectuó a 4 mA/cm². Este aditivo es el óxido de zinc, que se añade al electrolito en una proporción 1/30 en peso de ZnO respecto de KOH en peso. En la figura 13, se aprecia que aunque con ZnO no se consigue mayor tiempo de descarga, la diferencia de potencial sin embargo es más estable y alta. A partir de estos resultados, se decidió utilizar este aditivo como un componente más de la pila para el resto de estudios.

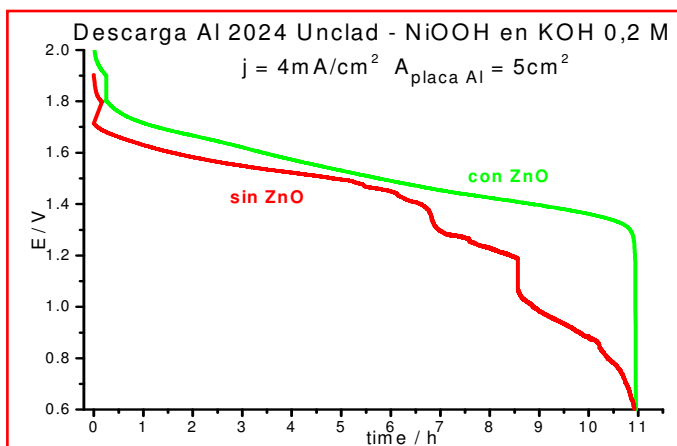


Figura 13. Descargas a $j = 4$ mA/cm² de la pila Al 2024 Unclad/NiOOH, con y sin aditivo anticorrosivo

4.1.4. Efecto de la corriente de descarga de la pila

Se realizaron ensayos a diferentes densidades de corriente; $j = 2, 4, 10$ y 20 mA/cm^2 , con el fin de observar el comportamiento de la pila, durabilidad, corrosión y estabilidad de los electrodos. Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizándose Al2024Unclad en KOH 0,2 M.

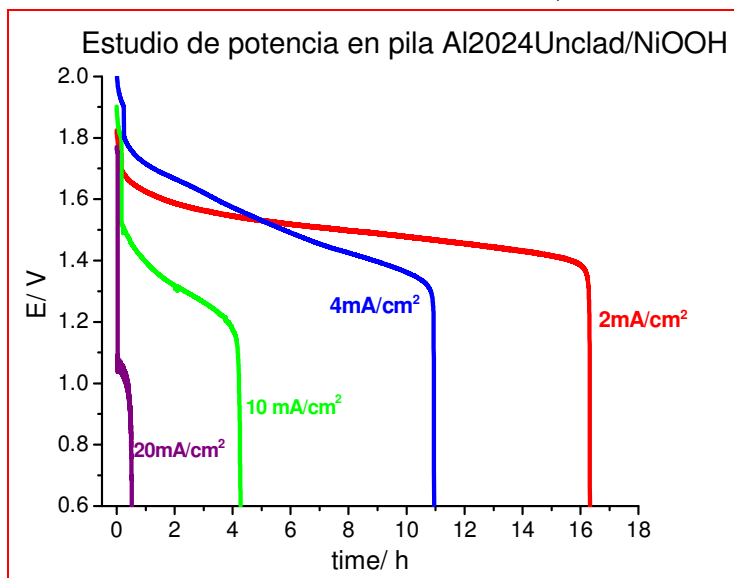


Figura 14. Descarga, $j = 2, 4, 10$ y 20 mA/cm^2 de la pila Al 2024 Unclad/NiOOH, en KOH 0,2M.

En la figura 14, se aprecia que la descarga a 2 mA/cm^2 se completa en 16 horas y media. El cambio del potencial resulta muy plano, manteniéndose muy estable en torno a los 1,5V. En el otro extremo, la descarga a 20 mA/cm^2 apenas dura 1 hora ya que la demanda en corriente es muy alta. Conforme va aumentando la densidad de corriente de descarga, la caída de voltaje es mayor y, cuando la densidad de corriente es demasiado alta, se produce un agotamiento de los OH^- próximos a la placa de aluminio, que no consiguen hacer frente a la alta velocidad de reacción exigida.

También se aprecia que, al aplicar mayor corriente de descarga, la evolución de H_2 es mayor. Este problema tiene especial importancia, como se verá más adelante en el caso de los sistemas en gel, ya que el H_2 da lugar a un aumento de la presión, dañando la estructura mecánica de la pila si el gas no se evacua adecuadamente.



Figura 15. Ensayos simultáneos de potencia de la pila Al 2024 Unclad/NiOOH, en KOH 0,2M.

4.1.5. Comparación del electrodo de Aluminio 2024 Clad y Unclad

En el apartado "Introducción", se habló de la diversidad de aleaciones comerciales de aluminio. Dentro de todas ellas, para este tipo de aplicación, la aleación 2024 resultó ser la más interesante ya que presentaba mayor diferencia de potencial, estabilidad y tiempo durante la descarga de la pila que el resto

de aleaciones. En este apartado se trabajó con aleaciones 2024 Clad y Unclad (véase el "Procedimiento experimental") cuya diferencia estriba en la capa superficial de Al puro. La descarga de la pila se llevó a cabo en KOH 0,2M y ZnO como compuesto inhibidor. En la figura 16a, se muestra la descarga de la pila Al/NiOOH, Clad y Unclad realizada a 2 mA/cm².

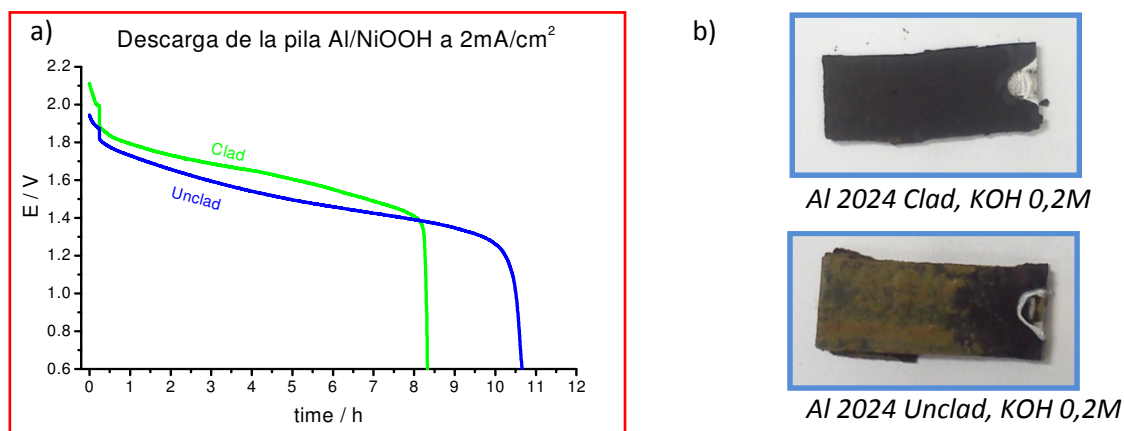


Figura 16. a) Descarga de la pila Al-NiOOH, Clad y Unclad b) Aspecto final tras descarga de Clad y Unclad

Se observa que el tiempo de descarga en Unclad es mayor que en Clad. Asimismo, los efectos de la corrosión son muy evidentes en ambos casos. Por un lado, la muestra Unclad tiene un color pardo, mientras que la Clad, es prácticamente negra. El color pardo, puede deberse a la presencia de CuO, que ha migrado más fácilmente a la superficie al no llevar una capa superficial de Al puro (Figura 16b). También se observó que, durante la descarga, la muestra Unclad generó más H₂ que la Clad, presentando al final del experimento mayor corrosión que esta última. Este efecto se aprecia en la gráfica, donde el potencial en Clad es mayor que en Unclad pues sufre menos la reacción parásita de evolución de H₂. Tanto el factor de generación de H₂ como la degradación fina de las muestras por corrosión son parámetros a tener en cuenta a la hora de considerar este sistema como una posible batería.

4.1.5 Desglose de la pila en cada una de sus partes

La diferencia de potencial de una pila se obtiene a partir de la diferencia de potencial de cada electrodo (cátodo y ánodo):

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Cuando la diferencia de potencial decae con el tiempo, es debido a que uno de sus dos electrodos se ha agotado o bien que lo han hecho los dos. En este caso se ha considerado como potencial de corte 0,6 V. Los cátodos de NiOOH utilizados acaban por desgastarse a lo largo del tiempo y son necesarias activaciones (cargas) periódicas para mantener su funcionamiento adecuadamente. Para asegurar que el cátodo se encuentra en condiciones estables, y poder estudiar el comportamiento del Al más a fondo, se midió en la descarga de la pila tanto la diferencia de potencial neta como la diferencia de potencial del cátodo. Con este estudio se consigue conocer cómo evolucionan los potenciales de cada una de las partes de la pila, lo cual resulta determinante en la pérdida de potencial durante la descarga.

La figura 17 muestra la diferencia de potencial global e individual de la pila. La descarga se llevó a cabo a 2 mA/cm². Se aprecia la pérdida de potencial de la pila y por tanto de eficiencia con la disminución de la diferencia de potencial del ánodo. El potencial del cátodo de NiOOH comienza en los 0,4V positivos y no cambia prácticamente de este valor durante la descarga completa de la pila. El aluminio parte de un potencial de -1,5V, que restados a los 0,4V positivos del NiOOH, generan la diferencia de potencial de pila de 1,9V. Conforme la descarga avanza, la aleación de aluminio pierde progresivamente voltaje y cuando llega a las 10 horas y media de descarga el potencial cae a los 0,6V que es el punto de corte del ensayo de la pila. Se podría decir que, la etapa limitante es en este caso la

oxidación del aluminio por lo que los cátodos de trabajo no parecen un problema para la evaluación de la descarga de la pila.

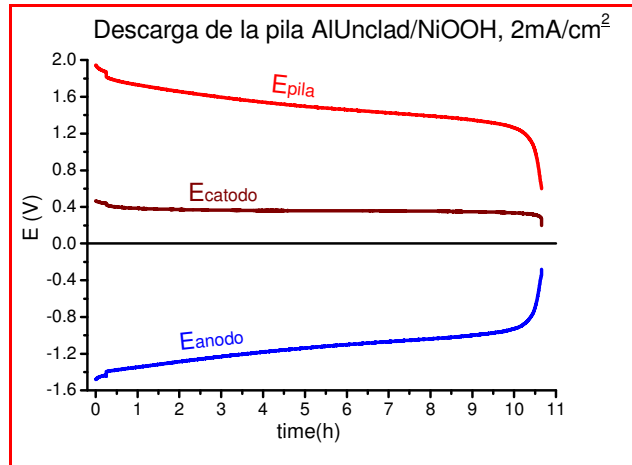


Figura 17. Estudio de descarga de la pila Al/NiOOH separada en cada una de sus partes

4.2. Estudio de la pila Al/aire

Tras diseñar una pila primaria de aleación de aluminio con cátodo de NiOOH, se procedió al estudio de la pila de aluminio-aire siendo éste uno de los principales objetivos del proyecto. Para ello se ha ensayado con un cátodo de aire comercial E-4 Air Cathode de la casa Electric Fuel. El estudio de las reacciones electroquímicas que ocurren en esta pila, fue explicado en el apartado "Introducción".

4.2.1 Caracterización del cátodo de aire

En el "Procedimiento experimental" se explicó en detalle las diferentes partes que conforman el cátodo y la función de cada una de ellas. Se ha determinado la diferencia de potencial del cátodo con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl tal y como previamente se caracterizó el cátodo de NiOOH mediante las curvas de Tafel.

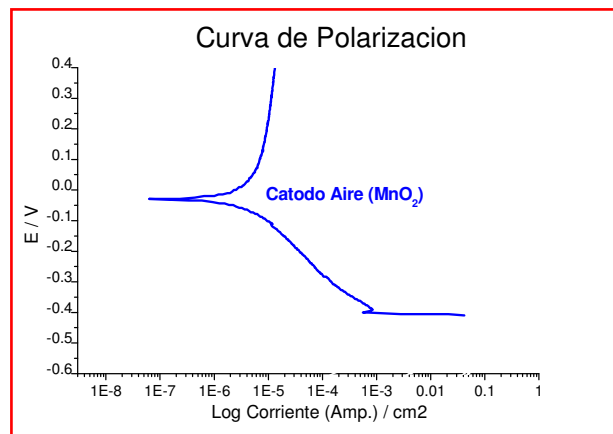


Figura 18. Curva de polarización, cátodo de aire comercial E-4 Air Cathode.

En la figura 18, se observa que el cátodo de aire parte de un E_{OCP} en torno a los -50 mV, y a medida que la corriente de descarga aumenta, sufre pérdidas, (sobrepotencial) que suponen menor diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo de aire. Por lo tanto, para esta pila con cátodo de aire, en electrolito KOH 4 M y Al 2024 como ánodo, la diferencia de potencial sería de 1,6V, ya que el potencial del cátodo se sitúa en torno a los 0,0V, y el del ánodo sobre los -1,6V respecto del Ag/AgCl. A continuación, en la figura 19 se compara la descarga de la pila utilizando cátodo de aire y cátodo de NiOOH. Se observa que tanto Clad como Unclad en la pila de NiOOH la diferencia de potencial es

considerablemente mayor que en la pila de aire. Así se constata que el cátodo de aire apenas aporta diferencia de potencial a la pila tal y como se estimó en el análisis mediante la curva de Tafel.

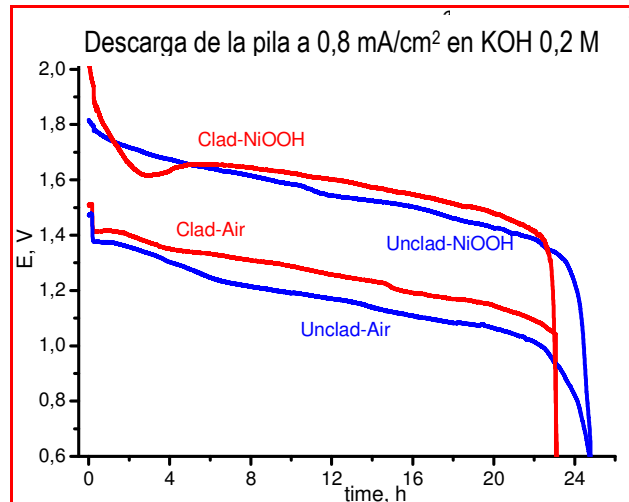


Figura 19. Comparación de la pila Al/aire y Al/NiOOH a $j = 0,8 \text{ mA/cm}^2$ en KOH 0,2M

4.2.2. Diseño de la pila Al/aire en inundada

Una vez caracterizado el cátodo se procedió a realizar diferentes ensayos de la pila Al/aire inundada. El diseño y montaje de esta nueva pila se explicó en detalle en el "Procedimiento experimental". La configuración es la misma que para la pila Al/NiOOH, solo que ahora una de las paredes de la celda es el cátodo de aire, de manera que una cara está en contacto con el aire (requiere oxígeno para funcionar) y la otra se encuentra en contacto directo con el electrolito líquido. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la pila inundada con cátodo de NiOOH, se decidió seguir trabajando con la misma composición: KOH 0,2M y ZnO como inhibidor de la corrosión natural del aluminio.

En primer lugar se comparó la descarga de la pila con Al 2024 Clad y Unclad. En la figura 20, se observa que los tiempos de descarga de la aleación Clad y la Unclad son parecidos, pero en el caso de la Clad el voltaje es mayor durante la mayor parte de la descarga, hasta cruzarse con la curva del Unclad que evoluciona de forma más estable. Este mismo efecto ya se apreciaba cuando se utilizaba NiOOH. El pico que se observa sobre las 6 horas de descarga, correspondiente al aluminio Clad a $1,6 \text{ mA/cm}^2$, se debe a problemas de estanqueidad de la celda que generaron una pérdida de parte del electrolito. Fue necesario rellenar la celda con más electrolito para mantener los electrodos en contacto íntimo.

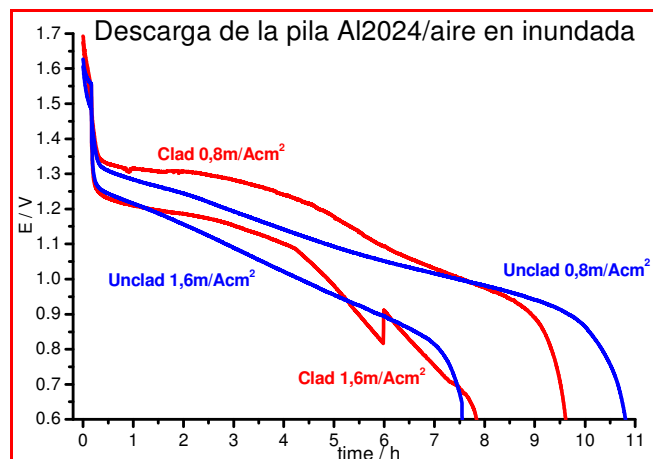


Figura 20. Evolución de $E(V)$ a diferentes corrientes de descarga en celda Al-Aire inundada, Clad y Unclad.

Finalmente, se realizó un estudio de potencia de la aleación 2024 Unclad (comercialmente es más económica que Unclad), a densidades de corriente 0,8, 1,6, 3,2, 6,4 y 12,8 mA/cm², para conocer con más detalle las pérdidas de sobrepotencial del cátodo y el comportamiento de la reacción electroquímica de la aleación de aluminio a velocidades (corrientes de descarga) mayores (figura 21a).

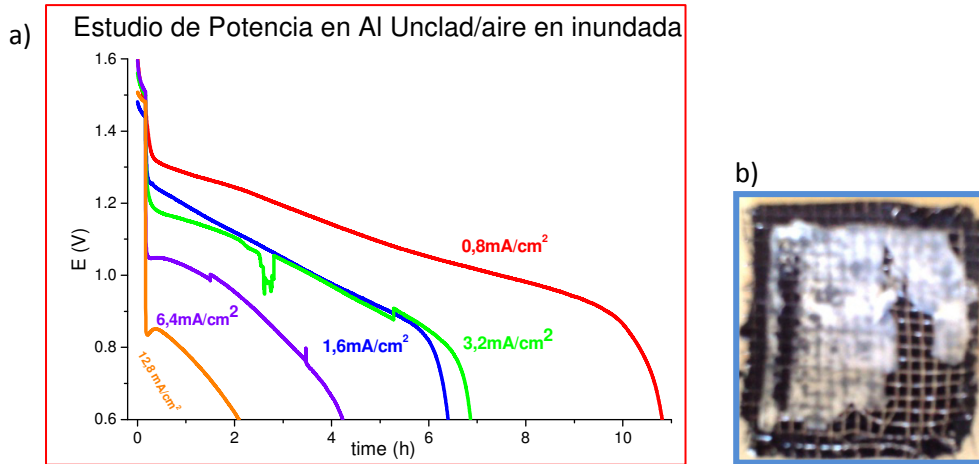


Figura 21 a) Estudio de potencia, Al2024 Unclad en pila Al-Aire inundada. b) Estado final del cátodo de aire

Como cabía esperar, se cumple que, a mayores corrientes, la descarga es muy rápida pero sobre todo el sobrepotencial del cátodo aumenta, reduciendo la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo. Un factor a tener en cuenta es que, tras realizar varios ensayos, el cátodo pierde eficiencia ya que se produce una carbonatación por la presencia del potasio en la disolución (figura 21b). El área de reacción disminuye y al final, hay que reemplazar el cátodo por otro nuevo. Se realizó un análisis elemental mediante microscopía electrónica de barrido del cátodo antes y después del ensayo. En la figura 22a, se observa la composición del cátodo, rica en óxido de manganeso y silicio. En la figura 22b, el análisis determina la presencia de potasio procedente del electrolito y otros metales como zinc y cobre, procedentes del anticorrosivo y aluminio Clad respectivamente.

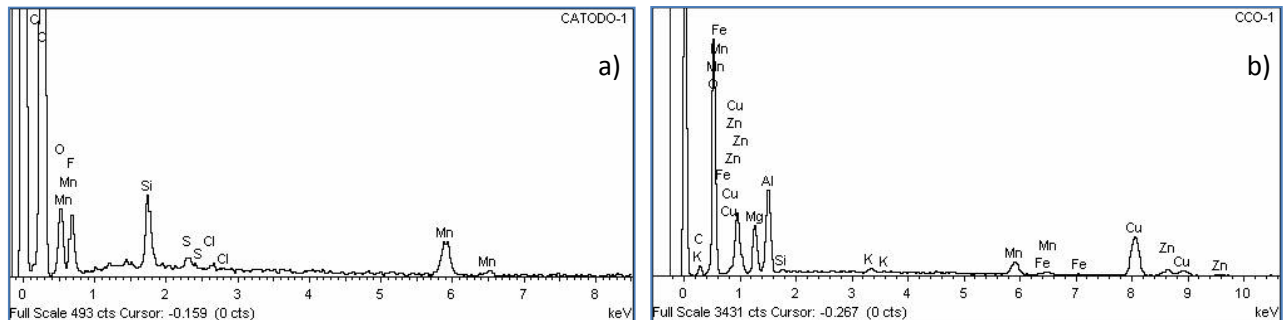


Figura 22 a) Composición elemental del cátodo antes del ensayo. b) Después del ensayo

4.2.3 Desglose de la pila inundada en cada una de sus partes

En el ensayo con Al2024 Unclad a $j = 1,6\text{mA/cm}^2$, se registró simultáneamente el potencial del ánodo de forma independiente, de tal manera que se pudieron separar las diferencias de potenciales asociados a cada electrodo. En la figura 23 se observa cómo el potencial del cátodo sufre al inicio de la descarga una caída óhmica, debida a la falta de capacidad por parte del cátodo de llevar a cabo la reacción de reducción del oxígeno a la velocidad que exige la corriente demandada. Tras esta caída, el potencial del cátodo se estabiliza, por lo que la variación de la curva de potencial de la pila se asigna fundamentalmente a la pérdida de potencial constante del ánodo de aluminio durante el proceso de descarga.

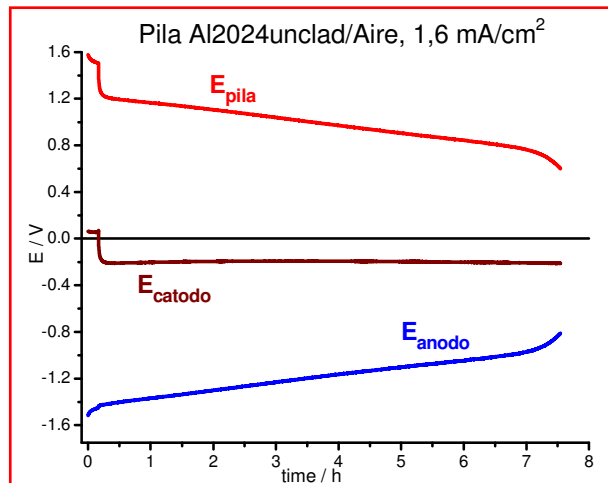


Figura 23. Descarga pila Al/aire, desglosada en cada una de sus partes

4.2.4 Diseño de la pila Al/aire en gel

El principal problema que implica la pila inundada es el elevado peso del sistema al tener el electrolito en disolución, lo cual puede ser especialmente importante en aquellas aplicaciones donde el peso sea un factor limitante. Este problema se solventa cuando se diseña la pila en el electrolito semisólido, es decir, gel, donde el peso total se reduce a más de la mitad (véase "Procedimiento experimental"). Por esta razón se decidió estudiar el comportamiento de la pila con electrolito en gel. En primer lugar se comparó la descarga de la pila para Clad y Unclad (figura 24a)

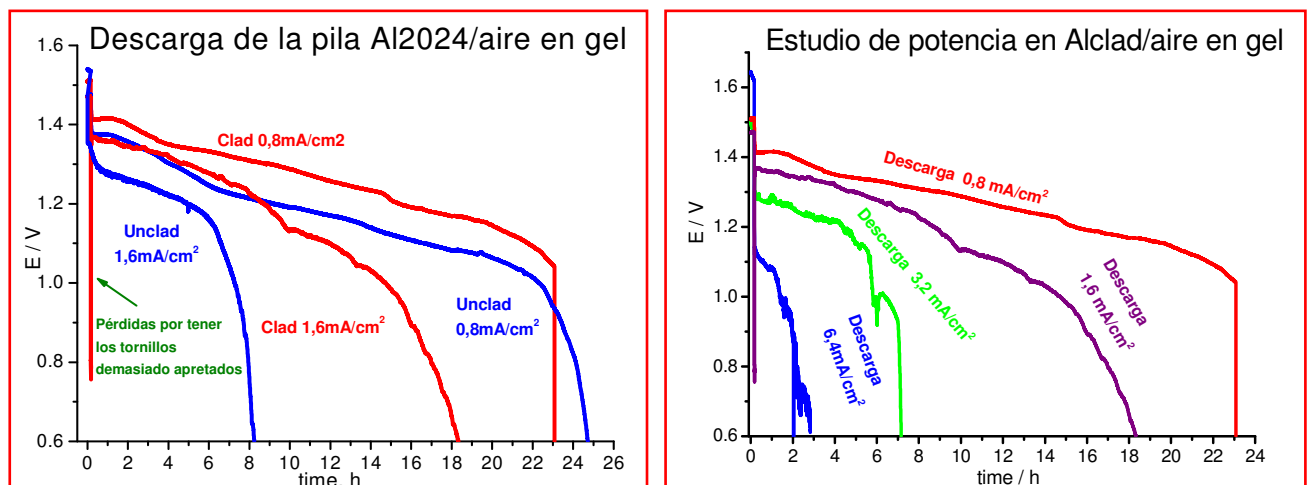


Figura 24 a) Evolución de $E(V)$ a diferentes corrientes de descarga en celda en gel. b) Estudio de potencia Al2024 Unclad

Como se puede ver en la figura superior, se repite el comportamiento que se observaba en la pila primaria Al-aire inundada: el voltaje de descarga en Clad es mayor que en Unclad. En las descargas a menor densidad de corriente ($0,8 \text{ mA/cm}^2$) se aprecia una evolución parecida del potencial. Sin embargo, en la descarga a mayor densidad de corriente ($1,6 \text{ mA/cm}^2$), la diferencia es mucho mayor entre las dos aleaciones, obteniéndose valor del potencial más alto y durante más tiempo en Al2024 Clad. Esto se atribuye a una menor generación de H_2 que con la aleación Unclad lo que permite mejor aprovechamiento del área activa de placa (2 cm^2). No obstante, el montaje de la pila en gel juega un papel crítico, ya que si se encuentra excesivamente apretada, la evacuación del H_2 no es eficaz y se produce un aumento en la presión del sistema ocasionando daños en la estructura cátodo-electrodo en gel-ánodo, que acaba derivando en pérdidas muy importantes. Por último, se repitió un estudio de potencia de la aleación 2024 Clad igual que en la pila en electrolito inundado a densidades de corriente de $0,8, 1,6, 3,2, 6,4$ y $12,8 \text{ mA/cm}^2$ (Figura 24b).

Las descargas a densidades de corriente pequeñas siguen la misma tendencia comentadas en los experimentos anteriores. A mayores corrientes de descarga, menor estabilidad del potencial y saltos causados posiblemente por la generación de burbujas de H_2 .

4.3. Comparación entre la pila en gel y la inundada en aire

Si se comparan los resultados de la pila de electrolito inundado con los de electrolito gelificado para el mismo cátodo de aire, se puede ver cómo, a corrientes bajas, el electrolito gelificado consigue mejores resultados en descarga. Sin embargo, a corrientes mayores, ocurre lo contrario: el electrolito líquido de la celda inundada obtiene mejores valores de tiempos de descarga (Figura 25).

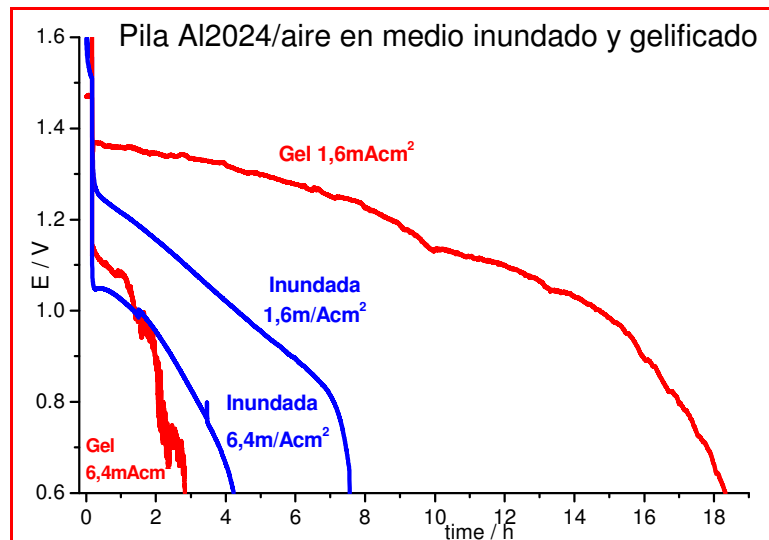


Figura 25. Descarga para pila Al-Aire con electrolito inundado y gelificado a corrientes altas y bajas.

Esto puede deberse a que el gel dispone de una disolución con alta concentración de iones OH^- , permitiendo una reacción rápida con el aluminio cercano. Pero en descarga, a corrientes más altas, la difusión de los OH^- es más compleja que en el medio acuoso, por lo que, una vez agotados los OH^- más próximos a la placa de aluminio, la pila no soporta más la descarga. En el electrolito líquido los OH^- viajan con mayor facilidad, lo que permite al aluminio descargas a altas corrientes, para ello se necesita un flujo constante y alto de OH^- . En descargas a menor corriente, donde la difusión de los iones negativos no es tan determinante, la menor concentración de la disolución acuosa con respecto al gel explica que proporcione peores resultados. Por último, también se aprecia una notable diferencia en el aspecto final de las placas de aluminio (Figura 26).



Figura 26. Aspecto final de las muestras de Al2024Unclad en pila inundada y gelificada

En el caso de la pila en gel, la aleación de Al sufre una corrosión muy alta por contacto directo con el electrolito alcalino. Se observa que, incluso en ciertas partes de la placa, el KOH ha terminado por "destruir" la placa de aluminio.

5. CONCLUSIONES

Tras la realización del proyecto y una vez evaluados los resultados obtenidos se puede concluir a partir de este estudio que:

1. De acuerdo con las curvas de polarización con el par Al/NiOOH, se obtiene una diferencia de potencial de 2 V y, para la pila Al/aire, la diferencia de potencial decae a 1,6 V.

2. La aleación 2024 Unclad, proporciona mayor tiempo de descarga que 2024 Clad. Sin embargo, la primera genera mayor cantidad de hidrógeno y, por eso, la estabilidad de la diferencia de potencial de Clad a lo largo del tiempo de descarga es mayor que en Unclad.

3. La descarga de la pila tanto Al/NiOOH como Al/aire se debe a la caída del potencial del ánodo.

4. El aumento de la concentración del electrolito (KOH) proporciona mayor estabilidad del potencial de la pila, aunque ocasiona también mayores daños por corrosión en el electrodo de aluminio, que lleva a menores tiempos de descarga de la pila.

5. La adición de ZnO en el electrolito disminuye la corrosión del aluminio y mejora los tiempos de descarga así como la disminución en la generación de hidrógeno.

6. La generación de hidrógeno es tanto mayor cuanto más corriente se demanda al sistema. Esta apreciación es particularmente relevante en el diseño de la pila en gel.

7. La carbonatación del cátodo tras una serie de ensayos acaba por disminuir la eficiencia de la pila y reduce el tiempo de descarga, por lo que es necesario reemplazarlo por otro nuevo.

8. La celda inundada con cátodo de aire consigue mejores resultados a densidades de corriente altas, mientras que, a bajas corrientes, la pila en gel proporciona mayores tiempos de descarga.

9. El electrolito gel aporta mejores prestaciones en peso que la pila inundada

6. BIBLIOGRAFÍA

[1]: Luis Sánchez Granados, "Baterías y Pilas electroquímicas, una fuente de energía para el futuro" Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2001.

[2]: Maria Nestoridi, Derek Pletcher, Robert J.K. Wood, "The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries", Journal of Power Sources, 2008 pag 445–455.

[3]: D.R. Egan, C. Ponce de León, R.J.K. Wood, "Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium/air batteries", Journal of Power Sources, 2013, pag 1-18.

[4]: Qingfeng Li, Niels J. Bjerrum, "Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review", Journal of Power Sources 110, pag 1–10.

[5]: A.A. Mohamad, "Electrochemical properties of aluminum anodes in gel electrolyte-based aluminum-air batteries, Corrosion Science, 2008 pag 3475–3479.

[6]: Md. Arafat Rahman, Xiaojian Wang, and Cuie Wenz, "High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review", Journal of The Electrochemical Society, 2013, pag 1759-1771.

[7]: Young-Gi Lee, Min Gyu Choi, Kun-Young Kang, "Preparation and Electrochemical Performance of 1.5 V and 3.0 V-Class Primary Film Batteries", Journal of Electrochemical Science and Technology, 2010, pag 39-44.

[8]: Zhao Zhang, Chuncheng Zuo, Zihui Liu, Ying Yu, "All-solid-state Al-air batteries with polymer alkaline gel electrolyte, Journal of Power Sources, 2014, pag 470-475.

[9]: Jingling Ma, Junwei Gao, Quanan Li, "Performance of Al-0.5 Mg-0.02 Ga-0.1 Sn-0.5 Mn as anode for Al/air battery in NaCl solutions", Journal of Power Source, 2014, pag 419-423.

[10]: William A. Ferrando, "Development of a novel composite aluminum anode", Journal of Power Sources, 2004, pag 309–314.

[11]: Mohammed A. Amina, Sayed S. Abd El-Rehima, Essam E.F. El-Sherbini, Omar A. Hazzazi, "Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions" Corrosion Science, (2009, pag 658–667.

[12]: V. Kapali, S. Venkatakrisna Iyer, V. Balaramachandran, K.B. Sarangapani, M. Ganesan "Studies on the best alkaline electrolyte for aluminium/air batteries", Journal of Power Sources, 2004, pag 263-269.

[13]: Chacon Guadalix J (2000). *Nuevo método para la preparación de electrodos de Níquel de alto rendimiento para baterías alcalinas*. Universidad Autónoma de Madrid.

[14] Macdonald DD, Lee KH, Moccari A, Harrington F (1988). *Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-Air Batteries: Corrosion Studies*. Corrosión 44: 652-657.

Infografía

<http://ciencias/view/90263-bateria-electricidad-phinergy>

<http://www.motorpasionfuturo/baterias-de-aluminio-aire-prometen-1-600-km-de-autonomia-pero-de-que-manera>