

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Fabricación de nanofibras de carbono a base de
poliacrilonitrilo (PAN) para baterías zinc-aire recargables**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestra en Ciencias

Presenta:

Norma Alicia Cota López

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Norma Alicia Cota López

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Codirector de tesis

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Codirector de tesis

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Dr. José Manuel Romo Herrera

Dr. José Enrique Íñiguez Pacheco



Dra. Catalina López Bastidas
Cordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Norma Alicia Cota López** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestra en Ciencias en Nanociencias

Fabricación de nanofibras de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN) para baterías zinc-aire recargables

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Codirector de tesis

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Codirector de tesis

Debido a la creciente preocupación a nivel mundial, en torno a los problemas medioambientales generados por el uso de baterías recargables de ion-Li, se requiere de otras alternativas. Es necesario crear una alternativa que utilice materiales abundantes e inocuos, como en las baterías de zinc-aire (ZABs). Estas baterías poseen una gran densidad energética teórica, bajo costo y son respetuosas con el medio ambiente. Sin embargo, las ZABs presentan desventajas, las cuales radican principalmente en el corto periodo de vida y en la baja velocidad de las reacciones redox. Mejorar la frontera de triple fase del electrodo de aire (capa difusora y catalítica) ayuda a combatir dichas problemáticas. En este trabajo nos enfocamos en optimizar la morfología y química de la capa difusora de gas (GDL). Se eligieron nanofibras de carbono porque su fabricación es sencilla, alta área superficial y ofrecen buen control de la porosidad; además, se implementó un dispositivo de batería zinc-aire. Esto permitió tener una buena difusión del O_2 hacia la capa catalítica, mientras que sus propiedades hidrofóbicas filtraron el $H_2O_{(g)}$ del aire, y retardó la evaporación del electrolito. La estructura alifática de poliacrilonitrilo (PAN) electrohilado tratado térmicamente evolucionó a una estructura aromática pre-grafítica. Estos tratamientos consistieron en la oxidación de la molécula del PAN en una atmósfera rica en oxígeno a 250 °C, y en una posterior carbonización en atmósfera de N_2 realizada a dos diferentes temperaturas, 800 °C (C4-8) y 900 °C (C2-9). Los análisis químicos y morfológicos de las nanofibras C2-9 presentaron una notable ventaja con respecto a C4-8, para su aplicación como GDL, debido a que tuvieron un menor diámetro de fibra promedio, mayor conductividad, alineamiento e hidrofobicidad. Por último, se ensamblaron tres ZABs con diferentes configuraciones, utilizando C2-9 como GDL, donde el mayor voltaje obtenido fue de 1.33 V.

Palabras clave: nanofibras, electrohilado, carbono, PAN, batería Zn-aire

Abstract of the thesis presented by **Norma Alicia Cota López** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Science degree in Nanoscience

Fabrication of carbon nanofiber based on polyacrylonitrile (PAN) for zinc-air batteries

Abstract approved by:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez

Thesis co-director

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Thesis co-director

Due to the growing concern worldwide about the environmental problems generated using rechargeable Li-ion batteries, other alternatives are required. It is necessary to create an alternative that uses abundant and harmless materials, such as in zinc-air batteries (ZABs). These batteries have a high theoretical energy density, low cost and are environmentally friendly. However, ZABs have disadvantages, which lie mainly in the short life span and low speed of redox reactions. Improving the triple phase frontier of the air electrode (diffuser and catalytic layer) helps to combat these problems. In this work we focus on optimizing the morphology and chemistry of the gas diffuser layer (GDL). Carbon nanofibers were chosen because they are simple to manufacture, have a high surface area and offer good porosity control; In addition, a zinc-air battery device was implemented. This allowed good diffusion of O_2 into the catalytic layer, while its hydrophobic properties filtered $H_2O_{(g)}$ from the air and retarded the evaporation of the electrolyte. The aliphatic structure of heat-treated electrospun polyacrylonitrile (PAN) evolved into a pre-graphitic aromatic structure. These treatments consisted of the oxidation of the PAN molecule in an oxygen-rich atmosphere at 250 °C, and a subsequent carbonization in an atmosphere of N_2 carried out at two different temperatures, 800 °C (C4-8) and 900 °C (C2-9). The chemical and morphological analyses of C2-9 nanofibers presented a notable advantage over C4-8, for their application as GDL, because they had a smaller average fiber diameter, higher conductivity, alignment, and hydrophobicity. Finally, three ZABs with different configurations were assembled, using C2-9 as GDL, where the highest voltage obtained was 1.33 V.

Keywords: Nanofiber, electrospinning, carbon, PAN, Zn-air battery

Dedicatoria

*A mi familia y amigos que han sido
mi apoyo, motivación e inspiración en este recorrido...*

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, a la Universidad Autónoma de México, y a la Universidad Autónoma de Baja California por haberme permitido desarrollar mis estudios de maestría dentro de sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia, y Tecnologías, por hacer posible que realizará mis estudios de maestría, mediante la beca que me proporcionó.

Agradezco el apoyo financiero otorgado por la DGAPA-UNAM a través de los proyectos de investigación PAPIIT: IN108821, IN119023, IN103220.

Además, se contó con el apoyo financiero del CONAHCyT a través del FORDECyT 272894, SENER-CONAHCyT 117373. Asimismo, al CONAHCyT A1-S-21084, A1-S-26789, A1-S-21323 y 21077, así como a Cátedras CONAHCyT 146. por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo.

A la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos y al Dr. José Romo Herrera, por brindarme las herramientas y materiales necesarios para llevar a cabo la evaluación y fabricación de las diferentes capas catalíticas. Además de sus grandes aportes y consejos que fueron realmente valiosos para la realización de este trabajo. Al Dr. José Enrique Iñiguez Pacheco, quien siempre estuvo en disposición de ayudar.

Al Dr. Hugo Tizado y al Dr. Franklin Muñoz, por confiar en mí y aceptarme como su estudiante. Agradezco infinitamente su paciencia, orientación y dedicación que tuvieron hacia mí y este proyecto el cual representó un gran reto, al ser un tema nuevo en nuestro equipo de trabajo.

A la Dra. Yasmín Esqueda, por la obtención de los resultados Raman, además de enseñarme a utilizar el potenciostato y por ser una de las investigadoras más amables y amantes de su trabajo que he conocido. Al futuro Dr. José Ruíz por brindar el electrodo buckypaper, asimismo por su buena actitud y disposición para la caracterización de la batería Zn-aire.

A mis compañeros de laboratorio, en especial al futuro Dr. Luis López quien me enseñó a utilizar el equipo FTIR y a medir la hidrofobicidad de mis muestras. Al próximo Dr. Jorge Vázquez, por ayudarme a utilizar el equipo RTP, y por la obtención de las curvas I-V. A José Luis, quien fue mi compañero de electrohilado.

Al Dr. Eduardo Murillo por la obtención de imágenes AFM. Al Dr. Fabián por la caracterización de mis nanofibras a través de SEM. Al Dr. Hugo Borbón, por enseñarme a utilizar el equipo microscopio digital de

alta resolución. Al Dr. César López, quien fue fundamental para la reparación del equipo de electrohilado. A la Dra. Eunice por la obtención de los espectros XRD. Al Dr. David Domínguez, por la adquisición de los gráficos XPS. También agradezco la asistencia técnica de F. Ruiz, J. Mendoza, J. A. Díaz, I. Gradilla, E. Medina y E. Aparicio.

A los amigos que formé durante este recorrido, Lalo, Marina, Salma, Carlos y Gerardo quienes sin darse cuenta me enseñaron a ver la vida de una manera más positiva.

A Jael Espinoza, quién fue mi compañera en la universidad y ahora en la maestría; gracias por darme ánimos y por siempre estar presente. Al Mtro. Erick Toledo, por ser el amigo más molesto y adorable que pude haber hecho en este trayecto. Al futuro Dr. Germán Morales por salvarme en más de una ocasión. Al Mtro. Guillermo Bernal por su apoyo moral. A mi amiga más entrañable, Ing. Andrea Reyes quien siempre ha estado y estará presente en mi vida.

Agradezco profundamente el respaldo que significó mi familia, esencialmente mis padres, quienes siempre me demostraron su amor y comprensión, y sobre todo me motivaron a seguir adelante con mis aspiraciones. Sin ustedes mi proyecto no hubiera sido posible. A mi gatito Keiko, que se ha vuelto uno más de mi familia.

Por último, me gustaría agradecer a dos de las personas más importantes en mi desarrollo personal, aquellas que marcaron y forjaron mi carácter. Mi abuelo Teófanos, la persona más admirable, sobresaliente, recta e inteligente que llegué a conocer. A mi abuela Teresa, quien me acompañó al inicio de este proyecto, y me demostró su amor incondicional hasta el fin de sus días. De todo corazón gracias y en paz descansen.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	3
1.1.1 Baterías zinc aire recargables.....	3
1.1.2 Electrodo de aire	7
1.1.3 Capa difusora de gas	7
1.1.4 Capa catalítica	14
1.1.5 Ánodo.....	15
1.1.6 Separador y electrolito.....	16
1.2 Hipótesis.....	19
1.3 Objetivos	19
1.3.1 Objetivo general.....	19
1.3.2 Objetivos específicos.....	19
Capítulo 2. Metodología.....	20
2.1 Preparación de la capa difusora de gas	20
2.1.1 Parámetros de electrohilado de las fibras de poliacrilonitrilo.....	20
2.1.2 optimización de los procesos de estabilidad oxidativa y carbonización.....	22

2.2 Capa catalítica.....	24
2.2.1 Fabricación de la capa catalítica de carbón sotol (CS)	24
2.2.2 Fabricación electrodo Bucky-papers.....	25
Capítulo 3. Resultados	28
3.1 Capa difusora de gas	28
3.1.1 Resolución de los parámetros de electrohilado	28
3.1.3 Microscopio óptico.....	30
3.1.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	33
3.1.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	35
3.1.6 Espectroscopía RAMAN.....	37
3.1.7 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	38
3.1.8 Difracción de Rayos X (DRX).....	40
3.1.9 Prueba de ángulo de contacto	41
3.1.10 Conductividad de la capa difusora de gas.....	42
3.1.11 Análisis en la superficie de la morfología y la rugosidad	44
3.2 Capa catalítica	45
3.3 Hidrogel y electrolito.....	45
3.4 Ánodo de Zinc.....	46
3.5 Evaluación de la batería zinc-aire.....	46
Capítulo 4. Discusión.....	48
Capítulo 5. Conclusiones	54
Literatura citada	56

Lista de figuras

	Página
Figura 1. Esquema de la configuración de una batería zinc aire con un electrolito alcalino cuasi-sólido. Modificada de (P. Chen et al., 2020).....	2
Figura 2. Comparativo de la energía específica práctica y teórica de algunos dispositivos de almacenamiento de energía.	5
Figura 3. Esquemático de una batería eléctricamente recargable zinc aire, se muestran las reacciones químicas (Schröder, 2016).	6
Figura 4. Representación esquemática de los gases atmosféricos que pasan a través de la capa difusora de gas (GDL).	8
Figura 5. Estructura molecular del poliacrilonitrilo (PAN) previo a los procesos térmicos de estabilidad oxidativa y carbonización.	10
Figura 6. Representación esquemática de un equipo de electrohilado tipo colector rotatorio.....	12
Figura 7. Rutas de reacción química de las fibras de PAN a fibras de carbono.	13
Figura 8. Estructura del PVA en ausencia del hidróxido de potasio KOH.	17
Figura 9. Transporte de OH ⁻ basado en el mecanismo de Grotthuss en una membrana PVA-KOH altamente saturada de KOH y H ₂ O. La flecha muestra la dirección del transporte de OH ⁻ . Durante el transporte se rompe un enlace H (rosa) y se forma un nuevo enlace (morado) .18	18
Figura 10. Horno RTA marca YKY utilizado para los procesos térmicos.....	22
Figura 11. Configuración esquemática de la batería zinc-aire. Este método se empleó para los dos tipos de capa catalítica CS y BP.....	26
Figura 12. a) Cono de Taylor. Fibras de PAN b) durante el proceso de electrohilado c) una vez terminado el proceso de electrohilado. d) Recolectadas. e) Vista lateral bajo el microscopio óptico. ...	28
Figura 13. Perfil de temperaturas para la calcinación de fibras de C2-9 y C4-8.	29
Figura 14. Resultado de la evolución de las fibras de poliacrilonitrilo a fibras de carbono después de los tratamientos térmicos. C4-8 son las fibras E9 calcinadas a 800 °C, y C2-9 son las fibras E9 calcinadas a 900 °C, una vez que los procesos fueron optimizados.	30
Figura 15. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las fibras de PAN a) antes de los tratamientos térmicos con un objetivo de 40x. Carbonizadas a 800 °C b) 40x y c) 100x. Carbonizadas a 900 °C d) 40x y e) 100x.	31
Figura 16. Microscopía óptica de la sección transversal de la película de fibras a) C4-8 y b) C2-9. Para el cálculo del espesor se realizaron varias mediciones a través de la sección transversal y se obtuvo una medida promedio los cuales fueron 45.52 μm y 84.13 μm, respectivamente. ...	32

Figura 17. Imagen adquirida por microscopio electrónico de barrido E9.....	33
Figura 18. Imágenes adquiridas por microscopio electrónico de barrido, de C4-8 y C2-9, analizadas a distintas magnitudes.....	34
Figura 19. Histograma de distribución de frecuencias de los diámetros de las fibras obtenidos por las imágenes de SEM para E9, C4-8 y C2-9.	35
Figura 20. Estudio de la composición química en la superficie por ATR-FTIR para E9, E9-250, C4-8, C9-2.	36
Figura 21. Espectroscopía RAMAN para C4-8 y C2-9.	37
Figura 22. Espectros XPS de alta resolución de (a, c y e) C1s y (b,d y f) N1s para E9, C4-9 y C2-9, respectivamente.	38
Figura 23. XRD de las nanofibras antes y después de la calcinación.	40
Figura 24. Promedio del ángulo de contacto para C4-8 y C2-9.....	41
Figura 25. Curva I-V para C4-8 y C4-9.....	43
Figura 26. Imágenes de AFM para las muestras a) C4-8 y b) C2-9 en 2D y 3D.	44
Figura 27. Electrodo de carbón sotol prensado a 8 t.	45
Figura 28. Electrodo Buckypaper.	45
Figura 29. Hidrogel de PVA con el electrolito (KOH) inmerso.....	46
Figura 30. Electrodo de zinc.	46
Figura 31. Medición por multímetro del voltaje la batería CS-E9 con diversos ambientes: a)expuesto al ambiente b) aislada del ambiente c) ambiente rico en oxígeno.	47

Lista de tablas

	Página
Tabla 1. Comparación de celdas metal-aire.....	4
Tabla 2. Parámetros de la técnica de electrohilado y sus efectos en la morfología de las fibras.....	12
Tabla 3. Diseño experimental para la optimización de los parámetros del equipo de electrohilado. Todos los experimentos se realizaron en una atmósfera de alrededor de 40% de humedad dependiente de las condiciones climáticas.	21
Tabla 4 Serie de experimentos realizados para la optimización de los procesos de estabilidad oxidativa y carbonización.	23
Tabla 5. Composición en masa y porcentaje de la capa catalítica CS.	24
Tabla 6. Nomenclatura para cada una de las baterías zinc aire ensambladas en este trabajo según su composición.....	26
Tabla 7. Parámetros óptimos encontrados durante la síntesis de electrohilado	28
Tabla 8. Enlaces y concentración de los grupos funcionales formados en las muestras calcinadas en la ventana N1s.	39
Tabla 9. Enlaces y concentración de los grupos funcionales formados en las muestras calcinadas en la ventana C1s.....	39
Tabla 10. Enlaces y concentración de los grupos funcionales formados en las muestras calcinadas en la ventana C1s de las nanofibras de poliacrilonitrilo.....	40
Tabla 11. Resultados de los cálculos para la distancia interplanar de E9, C4-2 y C2-9.....	41

Capítulo 1. Introducción

Actualmente, existe una creciente preocupación a nivel mundial en torno a los problemas ambientales que se han generado tras la necesidad de producir energía. Esto es porque hasta el momento las baterías de ion-Litio (LIB) son las más utilizadas en el mercado global para los dispositivos electrónicos portátiles y en las baterías de los automóviles eléctricos. Sin embargo, las LIB se componen a base de metales tóxicos, y su extracción, conlleva a problemas éticos y ambientales (Shim et al., 2015), así mismo, su precio es altamente volátil, y por ello afecta su abastecimiento sostenible (Mrozik et al., 2021).

Adicionalmente, uno de los problemas de las LIB actuales es su densidad energética relativamente baja ($< 350 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), y su coste elevado de aproximadamente $\$150 \text{ kW}^{-1}\text{h}^{-1}$ (J. Zhang et al., 2019). La batería zinc-aire (ZAB) es considerada una alternativa segura y prometedora, por su gran densidad energética teórica de $1086 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (D. Yang et al., 2021) su bajo coste menor a $100 \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$, y en un futuro potencialmente podría reducirse a $10 \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (J. Zhang et al., 2019). Otra de las ventajas de las ZAB se debe a que el metal Zn es cuantiosamente más abundante que el metal Li en la tierra. Además, las baterías zinc-aire son respetuosas con el medio ambiente, puesto que los recursos principales se derivan de la energía del Zn y del amplio suministro de oxígeno del aire ambiental (Leong et al., 2022).

Con la progresiva concienciación sobre la necesidad de proteger el medio ambiente, entre las aplicaciones más prometedoras de la ZAB se destaca su implementación en los vehículos eléctricos (Han et al., 2019), aparatos electrónicos portátiles y fuentes de energías inalámbricas (J. Zhang et al., 2019).

La configuración típica de la batería de zinc-aire se muestra en la Figura 1. Está compuesta por un electrodo de aire, que generalmente está fabricado de carbono poroso, y consta de dos capas: la capa difusora de gas (GDL, por sus siglas en inglés) y la capa catalítica (Peng & Robert Ilango, 2020).

La capa difusora de gas está expuesta al aire ambiental para captar los iones de oxígeno y brindar protección mecánica a la capa catalítica. Por otro lado, la capa catalítica está en contacto con el electrolito y tiene como función llevar a cabo las reacciones REDOX. Los catalizadores mejoran la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) y de la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés) durante el proceso de descarga y carga de las baterías de metal-aire, respectivamente (Sumboja et al., 2019).

El rendimiento de la conductividad iónica de los metales y las propiedades interfaciales de las baterías de zinc-aire están determinados directamente por el electrolito (P. Chen et al., 2020).

Los electrolitos contenidos en un separador son los más avanzados para la ZAB porque sus propiedades de transporte difusivo de iones son similares a las de los electrolitos líquidos y su flexibilidad cohesiva es comparable a la de los electrolitos sólidos (Pei et al., 2020). El hidróxido de potasio a altas concentraciones se utiliza habitualmente como electrolito en las baterías de zinc-aire (Bell, 2021).

Por último, el ánodo de zinc tiene varias ventajas sobre otros metales como el aluminio, el litio o el magnesio (Batoool et al., 2021). Entre estas ventajas se encuentran su bajo peso equivalente, su alta densidad de energía específica y su carácter altamente electropositivo y constante en medios acuosos y alcalinos. El ánodo es el lugar donde ocurren los procesos de oxidación del zinc, lo que resulta en la descarga de la batería (P. Chen et al., 2020).

Actualmente hay una tendencia a unir la capa difusora de gas y la capa catalítica en un solo cátodo, pero la idea de una estructura de doble capa mantiene la porosidad e hidrofobicidad de la GDL. Esto mejora la permeabilidad de la humedad atmosférica y la transferencia de oxígeno, y una capa catalítica hidrofílica ayuda a la conducción de iones de oxígeno hacia el electrolito, logrando densidades de corriente significativas (Neburchilov & Zhang, 2017).

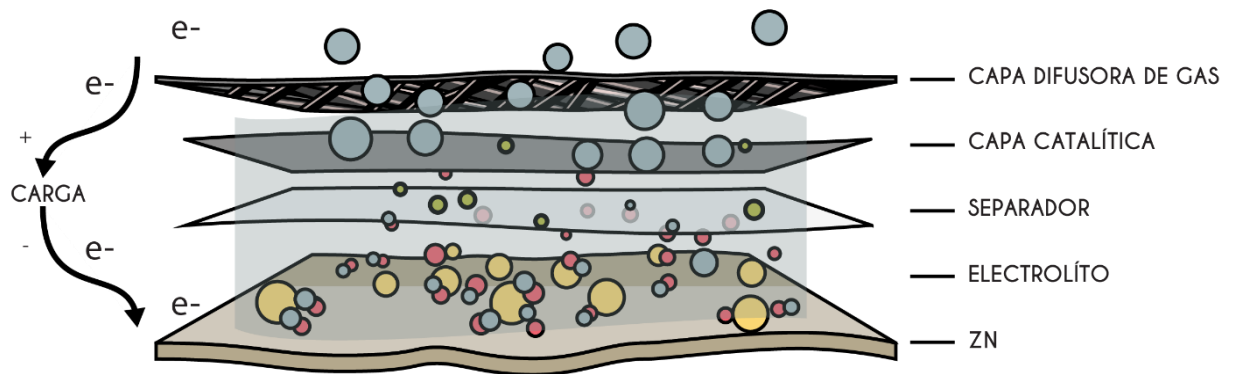


Figura 1. Esquema de la configuración de una batería zinc aire con un electrolito alcalino cuasi-sólido. Modificada de (P. Chen et al., 2020).

El cátodo es esencial debido a su superficie específica, estructura porosa y conductividad eléctrica (Niu et al., 2019). La morfología es clave para lograr una menor energía de activación para el oxígeno, pero

también se debe evitar que el electrolito invada la estructura porosa y genere un cortocircuito en la celda (Bell, 2021). Es posible agregar electrocatalizadores como Pt, Ru e Ir a la capa catalítica para reducir la energía de activación. Sin embargo, varios de estos se ven limitados por su alto costo, baja estabilidad química y pobre difusión del O₂ (D. Yang et al., 2021). En general, los materiales carbonosos sin metales cumplen con las características necesarias para un buen electrodo catalítico de la ZAB, ya que tienen estructuras porosas, buena estabilidad química (Ruiz-Marizcal et al., 2020), son asequibles y tienen propiedades electrónicas superiores (D. Yang et al., 2021). Por tal motivo, han surgido innovadoras alternativas basadas en variar la morfología del carbono. El control de los parámetros de fabricación del cátodo es crucial para un buen desempeño en el funcionamiento de las ZABs. Una opción prometedora son las nanofibras de carbono poroso (Hiralal et al., 2010).

El electrohilado es una técnica sencilla, eficaz y económica para la fabricación a gran escala de nanofibras. Recientemente, las nanofibras de carbono preparadas mediante electrohilado y su posterior carbonización se han utilizado como electrodos de alto rendimiento para su aplicación en baterías (Cai et al., 2018). Entre sus principales ventajas se encuentran la alta conductividad eléctrica gracias a la conexión entre las nanofibras, la rápida transmisión de masa debido a su estructura de red y a la elevada área superficial, y su rentabilidad gracias al sencillo procedimiento de preparación (X. Zhang & Wang, 2021). En este trabajo nos enfocamos principalmente en el control sobre la morfología de una capa difusora de gas fabricada a base de nanofibras de carbono, debido a que es un área de oportunidad que no ha sido muy explorada en la actualidad. La síntesis consistió en optimizar los parámetros de electrohilado del poliacrilonitrilo; y posteriormente perfeccionar los criterios de calcinación a 800 °C y 900°C. También se ensambló una batería zinc-aire recargable, utilizando un hidrogel de polivinil alcohol con hidróxido de potasio (KOH) como electrolito y una lámina comercial de zinc como ánodo. La capa catalizadora utilizada consistió en buckypapers con nanotubos de carbono dopados con nitrógeno o un carbón altamente poroso.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Baterías zinc aire recargables

Las baterías de zinc han sido muy estudiadas a lo largo de la historia, los primeros artículos científicos sobre una batería de Zn-Cu se remontan a más de 200 años. No obstante, las baterías de zinc que existen

en el mercado actual son primarias, ya que las ZAB recargables han tenido dificultades para alcanzar una comercialización (Borchers et al., 2021).

Recientemente se ha reanudado el estudio de estos sistemas de almacenamiento y se han revisado las configuraciones de las ZAB con el fin de resolver las antiguas limitaciones, como la escasa ciclación, mediante el desarrollo de nuevos materiales para los electrodos, nuevas formulaciones de electrolitos y diseños innovadores de celdas (Parker et al., 2018).

Como resultado, han encontrado que las baterías zinc-aire recargables son una de las tecnologías más prometedoras para su uso comercial, debido a una serie de ventajas que posee frente a otros sistemas de almacenamiento de energía (Shim et al., 2015). Por ejemplo, en el año 2018, Davari y colaboradores desarrollaron una investigación sobre los avances de las ZAB, y compararon su desempeño con otros sistemas metal aire, (Tabla 1) (Davari & Ivey, 2018).

Tabla 1. Comparación de celdas metal-aire (Davari & Ivey, 2018).

Ánodo	Electroquímica equivalente del metal ($A h g^{-1}$)	Voltaje teórico de la celda (V)	Voltaje experimental de la celda (V)	Energía específica teórica del metal ($kW h kg^{-1}$)	Carga de valencia
Li	3.8	3.4	2.4	13.3	1
Al	2.9	2.7	1.6	8.1	3
Mg	2.2	3.0	1.4	6.8	2
Ca	1.3	3.4	2.0	4.6	2
Fe	0.9	1.2	1.0	1.2	2
Zn	0.8	1.6	1.2	1.3	2
Cd	0.4	1.2	0.8	0.6	2

En este estudio se observó que los ánodos de litio, calcio y aluminio tienen la mayor energía específica. Sin embargo, estos sistemas presentan graves limitaciones, como un alto coste, un ánodo inestable que reacciona con el electrolito y problemas de seguridad, lo que dificulta su comercialización a corto plazo. Las baterías recargables que han logrado ser comercializables hasta el momento son las baterías Li-ion (LIB), pero las ZAB poseen una densidad de energía volumétrica teórica de $4400 W h L^{-1}$ y una densidad

de energía específica de 180-200 W·h/kg (Obsérvese la Figura 2), que es casi tres veces mayor que las LIB convencionales con 1,400 W·h/L y 160 W h kg⁻¹ (Han et al., 2019).

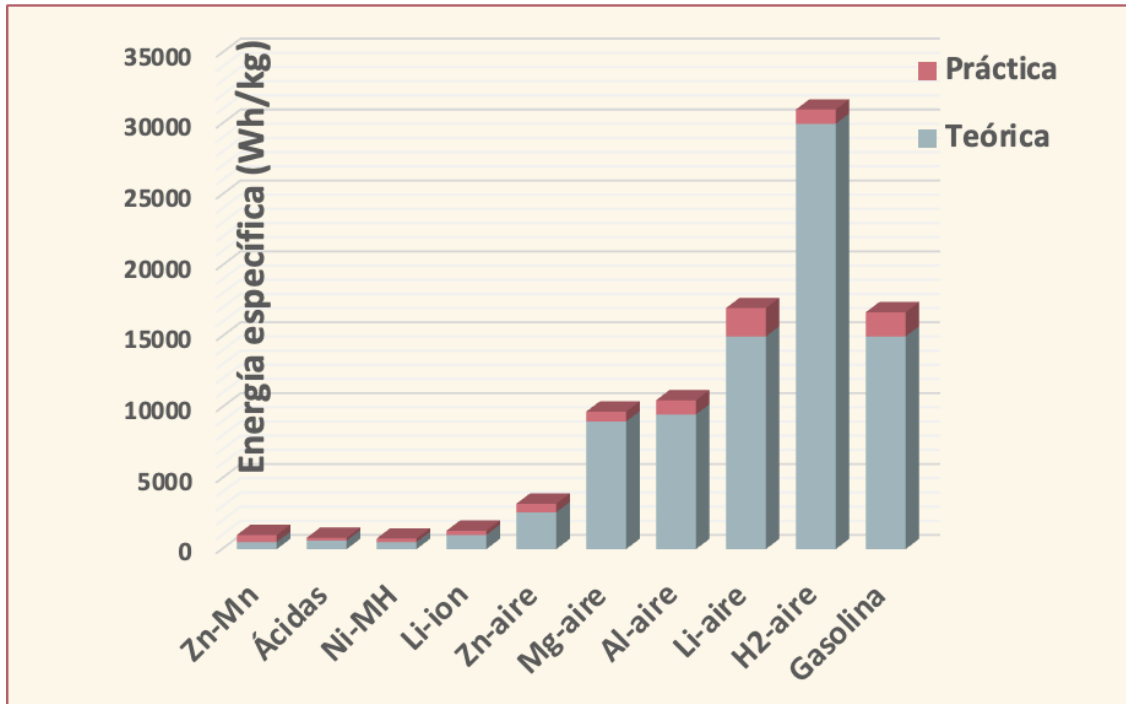


Figura 2. Comparativo de la energía específica práctica y teórica de algunos dispositivos de almacenamiento de energía (Batool et al., 2021).

Debido a estos grandes retos actuales, las baterías basadas en el zinc son las principales candidatas para la era post-litio (Borchers et al., 2021), por sus cualidades energéticas como lo son, capacidad gravimétrica de 820 mA·h/g, y densidad energética de 1086 W·h/kg (Batool et al., 2021). Además, de tener un coste inferior a 10 \$ k/W·h, la reacción anódica es segura, los electrolitos no inflamables (Zhu et al., 2021), y representa un respeto para el ambiente, debido a la abundante disponibilidad de materias primas (Batool et al., 2021). De manera general, las ZABs están formadas por un electrodo de aire de estructura porosa conformado por una capa difusora de gas que admite el suministro de oxígeno de manera casi infinita desde el aire ambiental, y una capa con catalizadores integrados, un electrodo de zinc y un separador empapado en electrolito conductor de iones metálicos.

En la Figura 3 se muestra un esquema de una ZAB recargable. La electricidad se genera a través de las reacciones de reducción y oxidación entre el Zn y el oxígeno en el aire (X.-B. Zhang, 2018). La reacción

química global en las ZABs se divide en dos partes, una de oxidación y otra de reducción. Las reacciones que se producen se muestran en la Figura 3: Las partículas de zinc ($Zn_{(s)}$) y los iones hidróxido ($OH_{(aq)}^-$) se convierten electroquímicamente en iones de zincato ($Zn(OH)_{4(aq)}^{2-}$) que luego precipitan en óxido de zinc sólido ($ZnO_{(s)}$), agua (H_2O) y OH^- en el electrodo de zinc. En el electrodo de aire, el oxígeno (O_2) y el H_2O se convierten electroquímicamente en OH^- .

Todas las reacciones pueden invertirse. En cada electrodo se aplica un colector de corriente para conducir eléctricamente los electrones generados y necesarios para las reacciones electroquímicas. Ambos electrodos están conectados eléctricamente entre sí a través de una carga. Los iones, OH^- en el caso de las ZABs, necesitan ser transportados entre ambos electrodos a través del separador para compensar el transporte de carga debido al transporte de electrones. La misma cantidad de H_2O se produce y se necesita en ambos electrodos, respectivamente. Para mantener las reacciones en ambos electrodos, es necesario transportarlo a través del separador o proporcionar un exceso de este, por ejemplo, a través del electrolito.

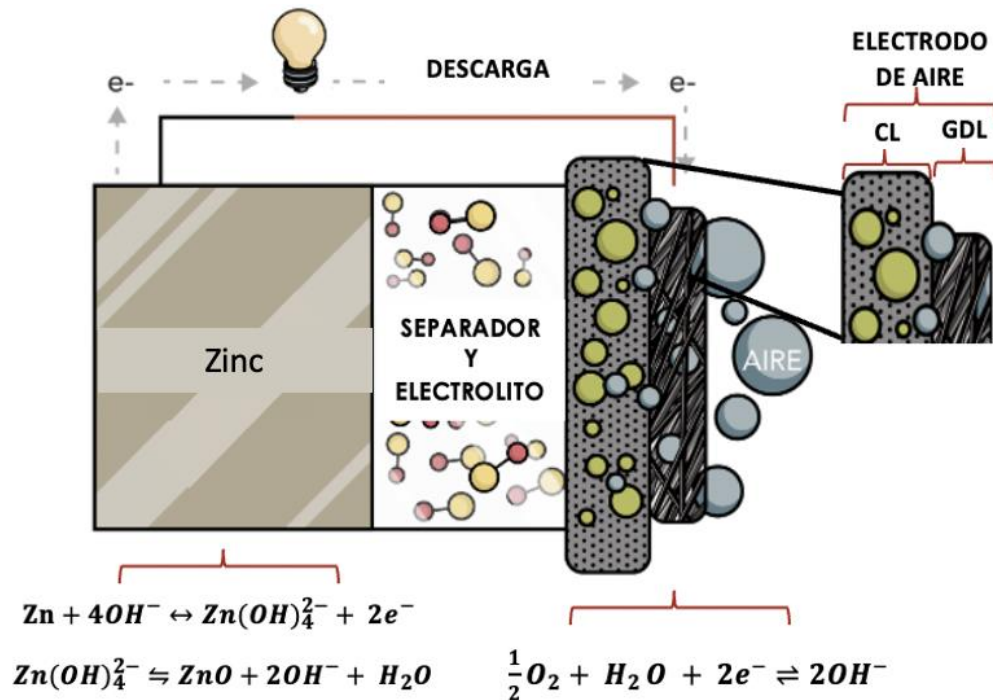


Figura 3. Esquemático de una batería eléctricamente recargable zinc aire, se muestran las reacciones químicas (Schröder, 2016).

Las ZABs funcionan a temperatura ambiente (25 °C), y funcionan con el oxígeno del aire (Figura 4). Las ZABs pueden interactuar con el aire circundante, el cual contiene principalmente nitrógeno (N_2), dióxido

de carbono (CO_2), vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$) así como 21% de O_2 , que puede entrar o salir a través del electrodo de aire. Y lo que es más importante, es que se puede ver que las mismas cantidades de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ y OH^- son en cada caso proporcionadas y consumidas en el electrodo de aire. Este punto se hace evidente que cualquier pérdida o ganancia de los reactivos y componentes gaseosos, debido al intercambio con el aire circundante, podría influir en las reacciones y, por tanto, en el comportamiento de las ZAB.

1.1.2 Electrodo de aire

Para que un dispositivo electroquímico funcione requiere que exista la llamada “frontera de triple fase”, es decir, un nexo de transferencia de electrones, transporte de masa reactiva y electrolito, que permite que se produzca la reacción electroquímica. Esta reacción inicia por la difusión de oxígeno que se promueve en el electrodo de aire. Por esta razón, los medios porosos de carbono son materiales ideales para muchas estructuras clave de estos dispositivos, ya que permiten una buena conductividad de los electrones, así como una alta porosidad, conduciendo a un transporte eficaz de los reactivos gaseosos o en fase de solución a la superficie de las estructuras (Wen et al., 2021).

Inicialmente, el oxígeno se disuelve en el electrolito y reacciona electroquímicamente con el agua para formar iones hidróxido durante la descarga (4).



Esta reacción es clave para permitir la recarga eléctrica de la ZAB. De este modo, el oxígeno se consume en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) o se produce en la reacción evolución de oxígeno (OER), respectivamente. La reacción (4) se produce como reacción directa de transferencia de electrones, o bien como reacción vía de peróxido de dos electrones con formación de un intermedio de peróxido, OH_4^{2-} (Schröder, 2016).

1.1.3 Capa difusora de gas

La GDL es crítica para el buen funcionamiento de la batería, sus funciones básicas son transportar el gas reactivo hacia la capa catalítica de forma eficaz, drenar el agua en fase líquida y conducir los electrones.

Cuando el agua líquida se acumula en la GDL, el transporte de oxígeno hacia la CL se ve obstruido (Salahuddin et al., 2018).

La arquitectura de los electrodos convencionales no puede proporcionar una frontera de triple fase suficiente para mantener una ORR continua y de alta densidad de corriente, y por lo tanto, son bastante ineficientes como electrodos de aire. Una forma de aumentar la densidad de corriente electrocatalítica es mediante la preparación de electrodos porosos de difusión de gas. Los electrodos modernos de difusión de gas constan de varias capas de carbono unidas con politetrafluoroetileno (PTFE) con dos subsistemas interpenetrados de microcanales hidrofílicos e hidrofóbicos sobre materiales colectores de corriente. Sus microcanales hidrofílicos están debidamente humedecidos para acceder al electrolito, y facilitar una difusión rápida del oxígeno de la atmósfera a los sitios catalíticos.

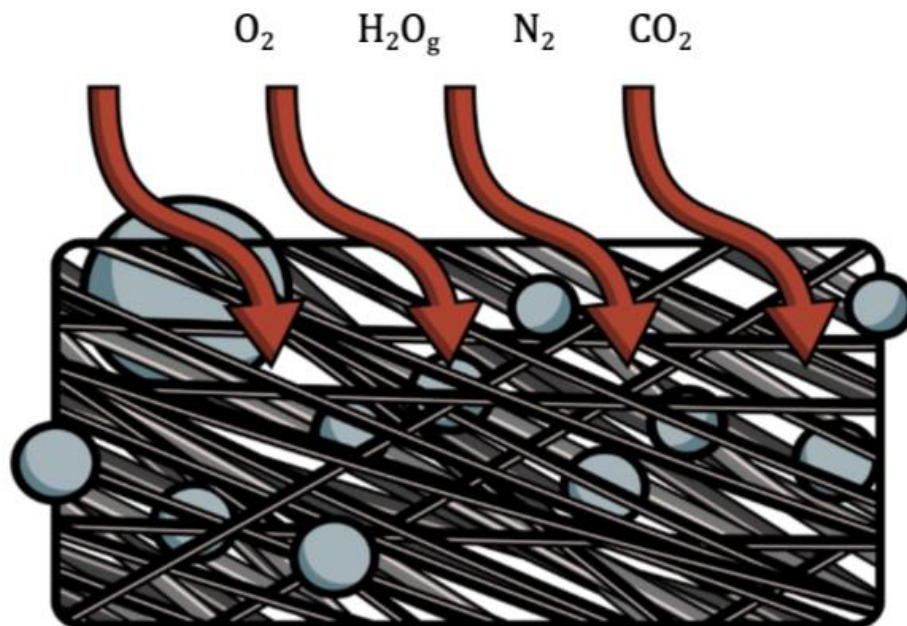


Figura 4. Representación esquemática de los gases atmosféricos que pasan a través de la capa difusora de gas (GDL).

El contenido de CO_2 en el aire, reduce el tiempo de vida de las ZABs. Debido a la obstrucción de los poros por la precipitación de los carbonatos. Además, al utilizar un electrolito a base de KOH , se produce la caída de la densidad de corriente por la formación de K_2CO_3 en los microporos (Tsehaye et al., 2020). También, a altas densidades de corriente, el agua producida durante la reacción electroquímica tiende a acumularse dentro de la GDL, lo que bloquea las vías de transporte de los reactantes y también limita el rendimiento de la batería (Balakrishnan et al., 2020).

El diseño de los electrodos de aire con una buena difusión de O_2 es indispensable para una buena transferencia de electrones/iones. En los últimos años, se han investigado numerosas estrategias para mejorar la estabilidad de los electrodos de aire. Estas tienen el objetivo de controlar su composición química y arquitectura (Wu et al., 2019).

La GDL debe tener una superficie altamente efectiva para la transferencia de oxígeno, asimismo, debe ser hidrofóbica para el contacto con el aire, evitando al mismo tiempo la fuga y aliviando la pérdida de evaporación del electrolito. Debe de cumplir otros requisitos estrictos como la resistencia mecánica suficiente, una alta conductividad eléctrica y una mayor resistencia a la oxidación y a los entornos altamente alcalinos. La diferencia de humectabilidad de la GDL y la CL es de gran importancia. Por ello, la ausencia de la capa de difusión de gas afectaría inevitablemente al rendimiento de la batería. Los materiales de carbono poroso proporcionan una estructura óptima para una distribución eficaz del aire para que acceda a la capa catalítica (Wu et al., 2019).

Las nanofibras de carbono presentan propiedades mecánicas y electroquímicas extraordinarias, por lo que son aptas para una amplia categoría de aplicaciones, como refuerzo a los materiales, membranas separadoras, componentes para la nanoelectrónica y fotónica (Zussman et al., 2005), en los superconductores, como soporte para catalizadores y en las baterías como capa GDL (Zhu et al., 2021).

Ji et al. (2019) fabricaron una batería ZABs con una capa difusora de gas a base de Poliacrilonitrilo (PAN). El PAN, además de funcionar como capa difusora de oxígeno, también fue utilizado como soporte para los electrocatalizadores. En ese estudio, consiguieron crear dos baterías flexibles zinc-aire. El poliacrilonitrilo (Figura 5) es un polímero muy resistente y su punto de fusión se encuentra por encima de los polímeros convencionales. Por ello, muchos de los estudios actuales apuestan por capas difusoras de gas a partir de PAN (Rahaman et al., 2007).

La elección del disolvente óptimo para el PAN es de suma importancia en la producción de fibras precursoras mediante procesos de electrohilado. Los grupos nitrilo altamente polares del PAN experimentan una fuerte interacción dipolo-dipolo, lo que hace que el polímero sea soluble sólo en disolventes altamente polares como lo es el DMF (Frank et al., 2017).

Los autores han optado por la implementación del PAN en las capas de difusión de gas, gracias a sus propiedades mecánicas y a su alto punto de fusión. Además, la fibra de carbono a base de PAN puede obtenerse a través de la técnica de electrohilado (Ji et al., 2019).

El electrohilado es una técnica versátil para generar micro/nanofibras para una amplia variedad de aplicaciones. Este proceso de electrohilado se remonta a patentes cerca de los 1900s y fue descrita teórica en los 1960s por Geoffrey Taylor. En años recientes la capacidad de producir nanofibras controlables ha suscitado un mayor interés en el ámbito de la nanotecnología, con un uso generalizado en las áreas de la filtración, las membranas para el tratamiento del agua y los textiles (Wen et al., 2021).

La configuración del equipo de electrohilado es sencilla (Figura 6) consiste en i) un inyector de flujo con una jeringa cargada con la solución polimérica ii) una fuente de alimentación de alto voltaje para crear campo potencial necesario y iii) un colector metálico para recoger las fibras electrohiladas. Cuando la solución polimérica se hace pasar por la bomba de inyección de flujo. Tiende a formar una gota esférica como resultado de la tensión superficial.

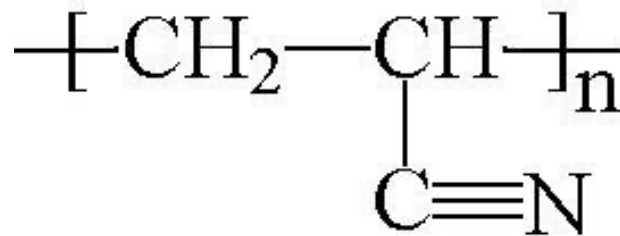


Figura 5. Estructura molecular del poliacrilonitrilo (PAN) previo a los procesos térmicos de estabilidad oxidativa y carbonización.

Como la jeringa que contiene la gota está conectada a una fuente de alimentación de alto voltaje, su superficie se cubrirá rápidamente de cargas de la misma polaridad eléctrica. La repulsión entre las cargas iguales contrarresta la tensión superficial y desestabiliza la forma esférica. Si la repulsión es lo suficientemente fuerte como para superar la tensión superficial, la gota se deformará en forma cónica, y del vértice del cono saldrá un hilo. Al iniciarse el hilo, la gota entra inmediatamente en un proceso que se conoce como “cono de Taylor”. Como resultado del efecto conjunto del campo eléctrico y de la repulsión entre las cargas superficiales. Justo después, el hilo se ve atraído hacia las cargas contrarias presentes en el colector metálico, mientras que en el trayecto el diámetro del hilo se disminuye drásticamente con el tiempo y el disolvente se evapora. Finalmente, el hilo se solidifica generando micro/nanofibras

poliméricas (Xue et al., 2017). La morfología de estas fibras puede ser bien controlada por medio de los parámetros que se listan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de la técnica de electrohilado y sus efectos en la morfología de las fibras (Ding et al., 2019)

Parámetros	Efecto sobre la morfología de las fibras	Ref
<i>Solución</i>		
Viscosidad	Baja viscosidad promueve la generación de perlas, una alta viscosidad ensancha el diámetro de las fibras.	(Ramakrishna S. et al. 2006)
Concentración polimérica	A mayor concentración aumenta el diámetro de las fibras	(Megelski et al., 2002)
Peso molecular del polímero	Menor cantidad de perlas y gotas con el incremento del peso molecular	(Malik et al., 2015)
Conductividad	Disminución en el diámetro de la fibra con el incremento de la conductividad	(Lee et al., 2015)
Tensión superficial	Una alta tensión superficial resulta en inestabilidad para el hilado.	(Pandey et al., 2015)
<i>Parámetros de la técnica de electrohilado</i>		
Voltaje	El diámetro de las fibras decrece con el incremento del voltaje aplicado	(Topuz & Uyar, 2017)
Distancia entre aguja y colector	Generación de perlas con una distancia muy corta o grande. Se requiere una distancia precisa para obtener fibras uniformes	(Ki et al., 2005)
Flujo	El diámetro de las fibras disminuye con el incremento del flujo. Con flujos elevados genera perlas en las fibras	(Nadri et al., 2017)
Tipo de colector	Influye sobre la morfología estructural de las fibras electrohiladas. Un colector con baja conductividad produce poros en la superficie de las fibras	(Sill & von Recum, 2008)
<i>Parámetros ambientales</i>		
Humedad	El exceso de humedad incrementa la porosidad en las fibras	(Bedane et al., 2016)
Temperatura	La temperatura elevada reduce el diámetro de las fibras	(Q. Liu et al., 2016)

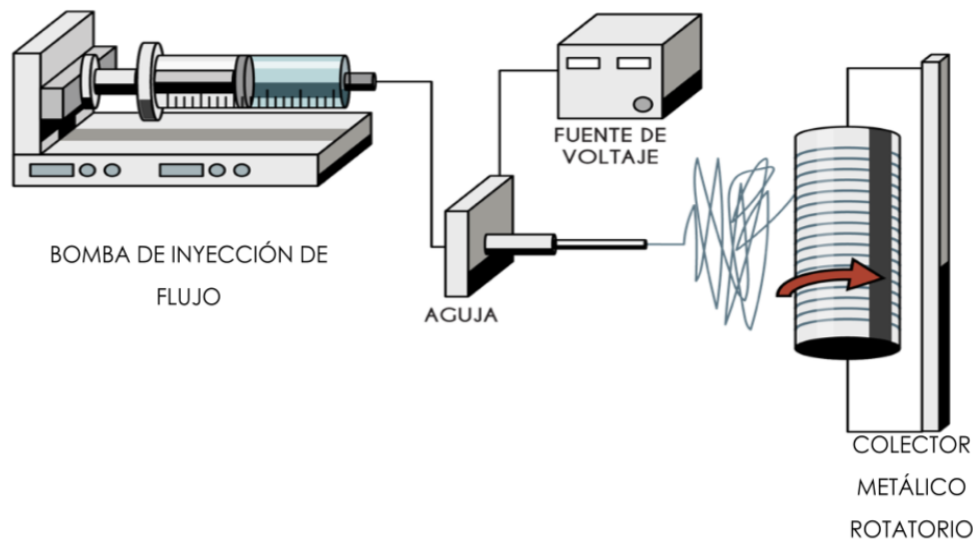


Figura 6. Representación esquemática de un equipo de electrohilado tipo colector rotatorio (Ding et al., 2019)

Comparando con otras morfologías, las matrices electrohiladas de micro/nanofibras poseen un área superficial específica extremadamente alta. Además, dependiendo del arreglo de estas fibras, las membranas electrohiladas poseen una red tridimensional altamente porosa con una excelente interconexión de poros (Ding et al., 2019). Una vez obtenidas las micro/nanofibras de PAN es necesario llevar a cabo los procesos térmicos para lograr una carbonización en las fibras. Estos pasos consisten en dar un secado a temperaturas bajas en atmósfera de vacío para retirar el exceso de humedad, después dar lugar a la estabilidad oxidativa (en un ambiente rico en oxígeno), y finalmente, llegar a la carbonización en atmósfera inerte (Chevalier et al., 2017).

En la

Figura 7 se representa el modelo de las reacciones químicas que ocurren durante los procesos térmicos para transformar las micro/nanofibras de PAN a micro/nanofibras de carbono. La estabilidad oxidativa es el tratamiento de las fibras en una atmósfera oxidante a temperaturas entre 200 y 300 °C. La velocidad de ciclación en atmósfera oxidante es más rápida y con ello se obtienen fibras de carbono con mayor rendimiento y mejores propiedades mecánicas. Este tratamiento provoca el inicio de varios procesos que se activan térmicamente, los cuales implican una considerable reorganización de las cadenas poliméricas y la reticulación de las cadenas moleculares mediante enlaces de oxígeno. Estas acciones intermedias preservan la estructura supramolecular orientada incluso después de la liberación de la tensión para los siguientes pasos de procesamiento. La composición química de la estructura en escalera resultante

depende en gran medida de la atmósfera en la que se lleve a cabo el tratamiento térmico (Frank et al. 2017).

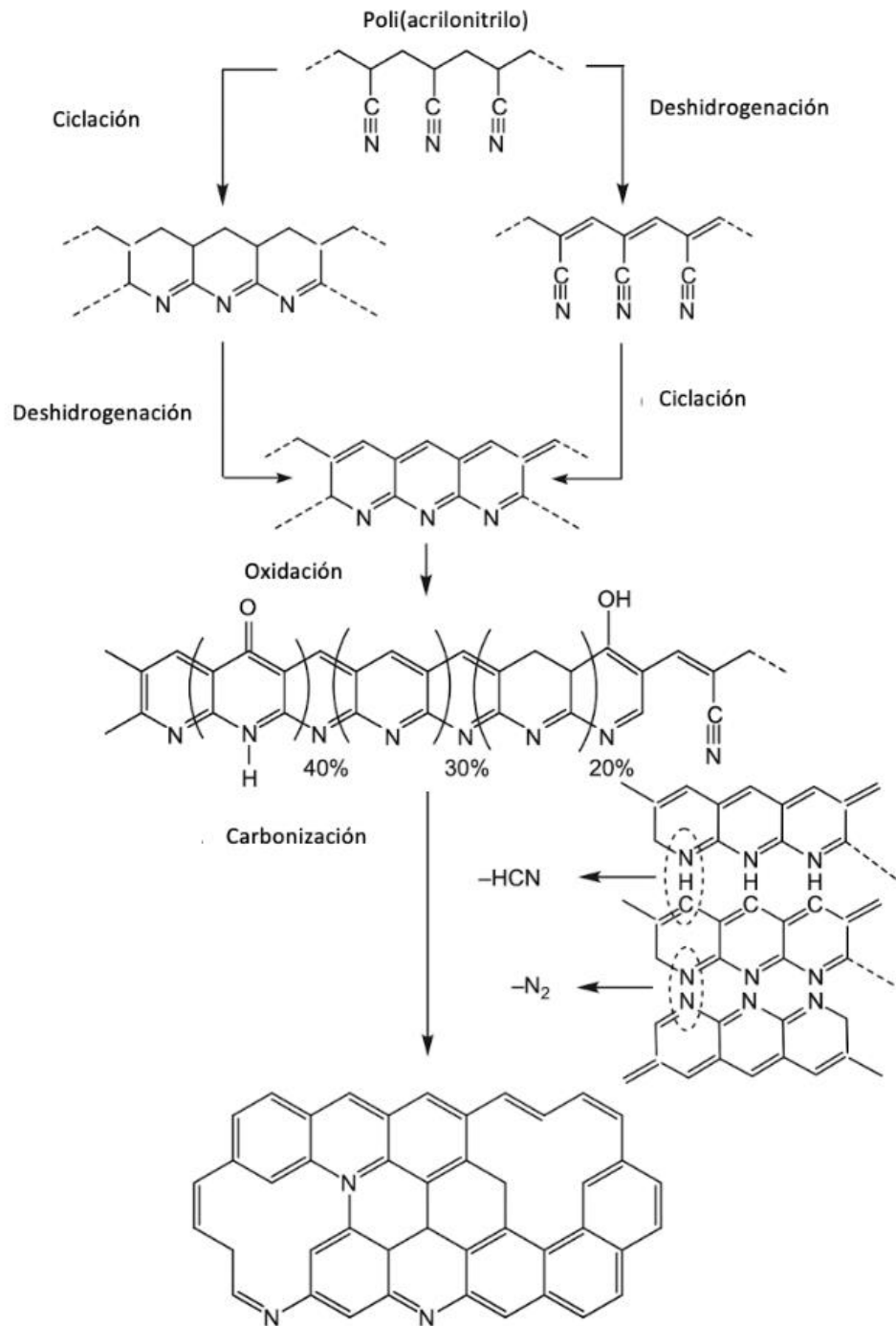


Figura 7. Rutas de reacción química de las fibras de PAN a fibras de carbono.

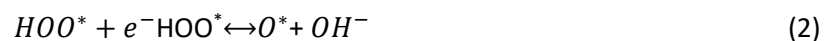
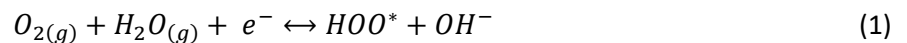
El siguiente paso es la carbonización, las fibras estabilizadas previamente son capaces de soportar temperaturas más elevadas en atmósfera inerte para ser convertidas en fibras de carbono. Los compuestos diferentes del carbono son removidos. En esta etapa, el contenido de las fibras de carbono es >98 wt % de carbono, 1-2 wt % de nitrógeno y un 0.5 wt % de hidrógeno (Frank et al. 2017). En la primera etapa del proceso de carbonización, la tasa de calentamiento debe ser baja para que la evolución de los compuestos gaseosos de descomposición no dañe la fibra. En el rango de temperaturas entre 400 y 500 °C, los grupos hidroxilos presentes en las fibras de PAN oxidadas sufren reacciones de condensación de reticulación que dan lugar a la reorganización y coalescencia de las secciones cicladas, produciendo una estructura similar a la del grafito unida por átomos de nitrógeno.

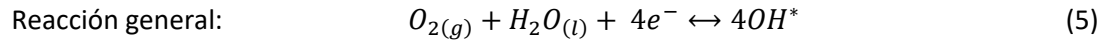
La deshidrogenación intermolecular se produce entre 400 y 600 °C, seguida de la deshidrogenación y la formación de capas de grafito liso a temperaturas más altas. La mayoría de los productos que se desprenden en el rango de temperaturas entre 200 y 1000 °C son los gases de HCN, CO₂, H₂O, O₂, H₂, CO, NH₃, CH₄. La estructura resultante es responsable de la alta resistencia a la tracción típica de las fibras de carbono (Frank et al. 2017).

1.1.4 Capa catalítica

La capa catalítica determina la eficiencia de las reacciones bifuncionales de oxígeno. Por ello, se han investigado una amplia gama de materiales capaces de acelerar la cinética de la reacción y bajar los sobrepotenciales de la descarga/carga, esto aumenta el rendimiento de la batería. Entre los materiales más prometedores se encuentran aquellos basados en carbono esto se debe a sus propiedades como una nanoestructura versátil y altamente porosa, poseen una alta conductividad y estabilidad química, y son de bajo costo. Otra de las ventajas de los materiales de carbono es su posible modificación de las propiedades químicas por medio de diversas estrategias, así como, el dopaje con heteroátomos, por defectos, ingeniería de superficies.

Las reacciones catalíticas ORR y OER constan de cuatro pasos elementales en el electrolito alcalino:





Donde * representa el sitio activo.

Generalmente, la ORR inicia con la difusión del O_2 hacia la superficie de la capa catalítica y posteriormente ocurre la adsorción. La adsorción de la molécula de oxígeno absorbida recibe electrones para generar HOO^* , O^* , HO^* , y OH^- como intermediarios y el producto final se obtiene a través de una transferencia directa de cuatro electrones o de dos pasos (de dos electrones), aunque también es posible que se dé una combinación de ambas reacciones. Sin embargo, la ruta más deseable para las ZABs es aquella de cuatro electrones, debido a que tiene un mayor rendimiento, lo cual se puede lograr optimizando el diseño de los electrocatalizadores.

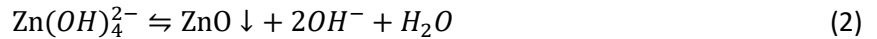
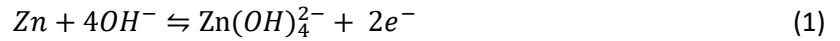
De manera teórica se ha comprobado que existe una relación entre las energías de adsorción de diferentes intermedios en la superficie de los catalizadores y sus actividades catalíticas, por ejemplo, los metales, óxidos metálicos, y los carbones nanoestructurados. Con esto es posible predecir la actividad de los sitios activos (D. Liu et al., 2019).

1.1.5 Ánodo

En este trabajo de tesis nos centramos en la optimización de la fabricación de la capa difusora de gas. Sin embargo, es importante comprender los procesos de reacción que ocurren en el electrodo de zinc.

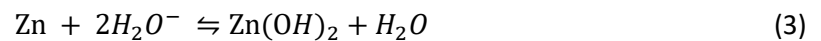
Durante la descarga de la batería, las partículas de Zn y los iones hidróxido se convierten en iones de zincato por medio de reacciones químicas. Los iones de zincato pueden precipitarse a $ZnO_{(s)}$, agua y iones de hidróxido en la reacción (Gordon Briggs, et al., 1974).

Las reacciones son las siguientes:



El componente principal que se forma en la solución del zinc en el KOH es el ion zincato, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. En el caso de que ocurra una supersaturación de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ en el electrolito, se comienza a formar $\text{ZnO}_{(s)}$.

La corrosión del zinc se producirá al entrar en contacto con soluciones acuosas como el electrolito KOH. Esto puede dar lugar a una reacción secundaria no deseada, la reacción de evolución del hidrógeno (HER), que se puede describir como sigue:



Esta reacción tiene dos efectos negativos en el funcionamiento de las ZAB. Consume el material activo del Zn, y forma hidrógeno en fase gaseosa, el cual se expande en el electrodo de zinc y causa cambios estructurales para toda la batería, o incluso un fallo completo de la misma.

1.1.6 Separador y electrolito

Las ZABS funcionan principalmente en medios alcalinos acuosos, como el hidróxido de potasio (KOH). El KOH tiene una buena conductividad iónica y una buena difusión del oxígeno.

Un problema grave en las ZAB basadas en electrolitos acuosos es la pérdida de agua debido a la estructura abierta del electrodo de aire. La evaporación del electrolito degrada drásticamente el rendimiento de la batería (Zhang, 2018). Una de las soluciones más prometedoras ante esta problemática es la implementación de electrolitos en gel cuasi-sólidos (GPE), ya que tienen una buena resistencia mecánica y flexibilidad, lo que beneficia a los dispositivos electrónicos actuales (Lin et al., 2021).

La desventaja principal de los GPE es el contacto interfacial entre el electrodo de aire y el electrolito. En los electrolitos líquidos, el electrodo de aire se encuentra en un buen contacto con el electrolito líquido y, por tanto, hay más sitios activos disponibles para las reacciones de la triple fase (reducción/evolución del oxígeno). En comparación con los electrolitos líquidos, los electrolitos de gel tienen una mala

humectabilidad y, por lo tanto, un peor contacto con el electrodo de aire, lo que conduce a una alta impedancia interfacial y la correspondiente baja capacidad de tasa (Lin et al., 2021).

Los GPE's se pueden preparar atrapando electrolitos líquidos en diferentes anfitriones poliméricos. En este caso, la sal proporciona iones libres y móviles que participan en el proceso de conducción; mientras que el polímero proporciona estabilidad mecánica. Por lo tanto, la morfología y las propiedades de los GPE's dependen del tipo y la cantidad de polímero huésped, sal y disolvente presentes en la matriz polimérica (Santos et al., 2019).

Para la ZAB realizada en este trabajo de tesis, se utilizó un GPE a base de hidróxido de potasio contenido en un polímero de polivinil alcohol (PVA). Debido a que estos han demostrado tener buenas propiedades de transporte iónico. El transporte de OH^- depende de la cantidad de agua, de la concentración de KOH incluidos en la membrana y del tamaño de los poros formados en la estructura del polímero.

Es evidente que una mayor porosidad del polímero facilitará el movimiento iónico. Además, la cantidad de agua influye en el proceso de conductividad de varias maneras: 1) Una mayor absorción de agua aumentará los espacios de los poros entre las cadenas de polímeros y disminuirá la fuerza de la interacción del OH^- con las cadenas de polímeros. 2) Es necesaria una cantidad suficiente de agua dentro de la matriz polimérica para formar una red de enlaces H y construir aniones hidroxilo con conchas de solvatación estables. 3) Finalmente, las moléculas de agua que entran en la matriz polimérica proporcionan la disminución de la fase cristalina en beneficio de las regiones amorfas, mejorando los valores de conductividad de las membranas basadas en PVA. Santos et al. (2019) presentaron un mecanismo de transporte de OH^- basado en el mecanismo de Grotthuss para su GPE de PVA-KOH.

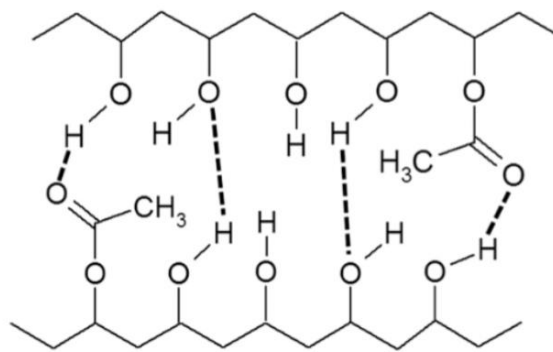


Figura 8. Estructura del PVA en ausencia del hidróxido de potasio KOH.

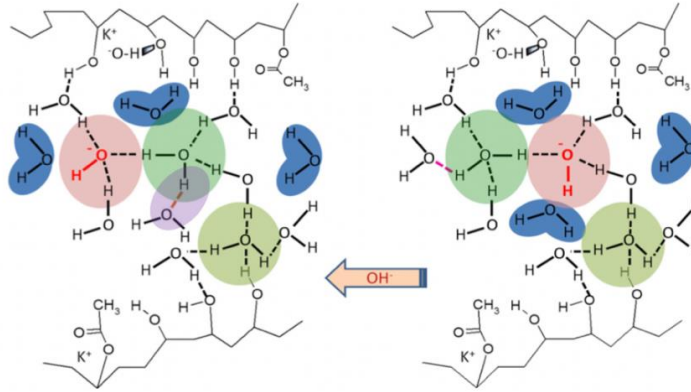


Figura 9. Transporte de OH⁻ basado en el mecanismo de Grotthuss en una membrana PVA-KOH altamente saturada de KOH y H₂O. La flecha muestra la dirección del transporte de OH⁻. Durante el transporte se rompe un enlace H (rosa) y se forma un nuevo enlace (morado)

La Figura 8 representa la estructura de PVA sin KOH y H₂O, así que se logra observar una gran cantidad de enlaces de hidrógeno entre el PVA cercano. La estructura se encuentra muy empaquetada, lo que impide el movimiento de los iones. Por esto mismo el valor de la resistencia a la conductividad iónica es elevado. Por otro lado, cuando se agrega KOH y H₂O al PVA, se rompen los enlaces de hidrógeno entre las cadenas, a la vez que se forma una nueva red de enlaces de H, que probablemente incluye grupos OH. Este proceso provoca la separación de las cadenas creando canales más amplios y facilitando el movimiento de los aniones OH⁻. En este mecanismo, los OH⁻ son solvatados por cuatro moléculas (H₂O). El OH⁻-(H₂O)₄, se consideran aniones OH⁻ inactivos y pasan a un estado de solvatación activo cuando se rompe un enlace H en la primera capa de solvatación (OH⁻ - (H₂O)₃).

En este estado, el hidrógeno OH forma un enlace H con otra molécula de H₂O, con lo que el anión OH inicial pasa a ser una molécula de H₂O tetraédricamente solvatada, es decir, una molécula de agua con un patrón ideal de solvatación en masa. En la Figura 9 se muestra el mecanismo de Grotthuss que ocurre dentro del PVA-KOH, el cual muestra el transporte de OH⁻ a través de los canales de PVA.

Cuando la matriz de PVA se encuentra bien saturada, es decir, con grandes cantidades de KOH y H₂O absorbidas presentan una estructura con un buen espaciado entre las cadenas, esto permite que un mayor número de aniones OH puedan desarrollar cápsulas de solvatación solo con las moléculas de H₂O sin que se formen enlaces de H con los grupos OH del PVA (Santos et al., 2019).

1.2 Hipótesis

Optimizar los parámetros de fabricación para una capa difusora de gas, permite la obtención de características estructurales ideales para su posible aplicación en batería zinc aire recargables.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar una capa difusora de gas a partir de nanofibras de carbono poroso por la técnica de electrohilado y encontrar sus parámetros óptimos para su funcionamiento en baterías zinc aire recargables.

1.3.2 Objetivos específicos

- Optimizar los parámetros de la técnica de electrohilado para la síntesis de nanofibras de poliacrilonitrilo y posteriormente dar un tratamiento de estabilidad oxidativa y carbonización, para obtener un electrodo de nanofibras de carbono con alta conductividad e hidrofobicidad.
- Caracterizar el diámetro, morfología y ordenamiento de las fibras de carbono.
- Monitorear la evolución química de las nanofibras de PAN a nanofibras carbono.
- Realizar el ensamblaje de una batería zinc aire y verificar su operación básica.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Preparación de la capa difusora de gas

La capa difusora de gas se conformó de nanofibras de carbono a base de poliacrilonitrilo, debido a que poseen una excelente conductividad, resistencia mecánica y flexibilidad. Para su fabricación fue necesario encontrar los parámetros óptimos, tanto para el electrohilado de las nanofibras de poliacrilonitrilo como para perfeccionar los procesos de estabilidad oxidativa y de carbonización.

2.1.1 Parámetros de electrohilado de las fibras de poliacrilonitrilo

La optimización de los parámetros de electrohilado se realizó a partir del diseño experimental mostrado en la Tabla 3. Como punto de partida, utilizamos los parámetros propuestos por la literatura y consideramos tres distintas concentraciones para la solución polimérica, además de cuatro variables. Estos valores se ajustaron hasta obtener fibras homogéneas color blanco depositadas sobre el colector rotatorio.

La preparación de la solución polimérica se realizó por adición del poliacrilonitrilo (PAN, Sigma Aldrich, con peso molecular de 150,000 g/mol) a N, N-dimetilformamida (DMF, Sigma Aldrich). Para lograr homogeneizar la mezcla se utilizó agitación magnética durante 12 h (este paso se efectuó para tres soluciones de PAN/DMF a concentraciones de 8%, 9% y 10%). Subsecuentemente, se colocaron 5 mL de la solución en una jeringa de plástico, a su vez la jeringa cargada se colocó sobre una bomba de inyección de flujo variable (New era pump systems NE-300). La distancia entre la punta de la jeringa y el colector fue ajustada a 24 cm.

El colector rotatorio se cubrió con cinta adhesiva de aluminio. Una vez puesta en funcionamiento la bomba de inyección y que se lograra formar una gota de solución en la punta de la jeringa, se administró un voltaje alrededor de 20.8 kV. En este punto se revisó que se originara el cono de Taylor. El proceso se repitió hasta lograr electrohilar aproximadamente 20 mL de solución polimérica sobre el colector, con el objetivo de controlar el espesor de la película formada por la colección constante de fibras de PAN. Finalmente, la cinta adhesiva con las fibras fue retirada del circuito y puesta en un horno de vacío a 80 °C

x 12 h para eliminar los excesos de humedad. Después, las películas formadas por las fibras fueron extraídas desde la cinta de aluminio y almacenadas para su posterior tratamiento térmico.

Tabla 3. Diseño experimental para la optimización de los parámetros del equipo de electrohilado. Todos los experimentos se realizaron en una atmósfera de alrededor de 40% de humedad dependiente de las condiciones climáticas.

Serie	Concentración PAN/DMF (%)	Flujo (mL/h)	Voltaje (kV)	Distancia (cm)	Observaciones
E1	8	0.1 - 10	20	25	La baja viscosidad de la solución produjo una mala calidad en las fibras debido al exceso de gotas y espurreo.
E2	9	0.1 - 10	20	25	Hubo una buena calidad en las fibras, sin embargo, la cantidad recolectada fue escasa
E3	10	0.1 - 10	20	25	A mayor viscosidad se generó taponamiento por solidificación de la solución en la punta de la jeringa
E4	9	0.1 - 10	21	25	Voltajes ≥ 21 V produjeron aglomeraciones y malformación en las fibras
E5	9	0.1 - 10	19	25	Voltajes ≤ 20 generaron muchas gotas y no llegaban al colector
E6	9	0.1 - 10	20.6	25	Las fibras eran de buena calidad, pero no alcanzaron a llegar al colector
E7	9	0.1 - 10	20.6	24	Una distancia menor y un flujo de alrededor de 9.5 mL/h permitió obtener fibras en mayor cantidad y calidad
E8	9	9.5	20.6	23.5	Al reducir aún más la distancia aumentó la probabilidad de que las gotas lleguen al colector y produzcan recubrimiento
E9	9	9.5	20.8	24	Se sintetizaron fibras en mayor cantidad y de excelente calidad en comparación con los demás experimentos

Del conjunto de experimentos de la tabla anterior se seleccionó la muestra que produjo fibras de PAN de mayor calidad, homogéneas, sin formación de perlas o gotas, ni recubrimientos (lo cual fue observado por medio de un microscopio óptico). Según estos criterios, la muestra E9 fue la seleccionada para continuar

con los procesos de optimización de estabilidad oxidativa y carbonización, los cuales se encuentran enlistados en la tabla 4.

2.1.2 optimización de los procesos de estabilidad oxidativa y carbonización

Para optimizar los procesos de estabilidad oxidativa y carbonización de las nanofibras de PAN electrohiladas, se utilizó un horno RTA YKY (**Figura 10**). Este equipo permite programar un perfil de temperaturas dependientes del tiempo para los tratamientos térmicos, a la vez que posibilita mantener atmósferas controladas de aire seco o gas nitrógeno según la conveniencia.



Figura 10. Horno RTA marca YKY utilizado para los procesos térmicos.

En base a la literatura mostrada en la sección de antecedentes, se seleccionó un perfil de temperaturas de dos etapas a temperatura constante, el cual fue perfeccionado hasta lograr nanofibras de carbono mecánicamente resistentes y flexibles.

El diseño de experimentos para la optimización de la estabilidad oxidativa y carbonización se muestra en la Tabla 4.

Para ello, se tomaron en consideración tres variables para cada una de las etapas, la temperatura, el tiempo y la tasa de calentamiento. Durante los experimentos, se usó una atmósfera de aire seco en la estabilidad oxidativa, después se cambió a una atmósfera inerte de N₂ para el tratamiento de carbonización. La primera etapa dio lugar a la estabilidad oxidativa, la cual se fijó a 250 °C durante 1 hora.

Tabla 4 Serie de experimentos realizados para la optimización de los procesos de estabilidad oxidativa y carbonización.

Muestra	Estabilidad oxidativa (aire seco)			Carbonización (N ₂)			Observaciones	
	(T °C)	t (min)	(°C/min)	(T °C)	t (min)	(°C/min)	Masa (%)	Flexibilidad
C1-8	200	60	20	800	60	20	0	✗
C2-8	200	60	10	800	60	10	7.44	✗
C3-8	250	60	10	800	60	10	19.23	✓
C4-8	250	60	5	800	60	5	45.08	✓
C1-9	250	60	5	900	60	5	33.4	✓
C2-9	250	60	5	900	60	5	40.07	✓

El proceso se mantuvo en un flujo constante de aire seco de 10 L/h. Después, se suspendió el flujo de aire seco para dar lugar a la segunda y última etapa, la carbonización.

El proceso se efectuó en una atmósfera de flujo constante de N₂ a 10 L/h. Durante este paso, la temperatura se elevó a 800 °C por 1 h. Después de la última etapa, el horno se enfrió de forma controlada hasta llegar a 100 °C, instante en el que se apaga el equipo.

Para ambos procesos, la tasa de calentamiento fue de 5 °C/min. Para la fabricación de las nanofibras de PAN calcinadas a 900 °C, se siguió la misma metodología, pero solamente se varió la temperatura en el proceso de la carbonización.

2.2 Capa catalítica

Para este trabajo de tesis se fabricaron dos capas catalíticas distintas, a modo de comparación para el rendimiento de la batería zinc aire. Uno de ellos consistió en la elaboración de un electrodo de carbón sotol (CS), mientras que el otro se basó en un electrodo de buckypapers con nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (BP).

2.2.1 Fabricación de la capa catalítica de carbón sotol (CS)

La preparación de la capa catalítica de CS, consistió en colocar un vaso de precipitado de 20 mL en una balanza química, luego se añadieron dos gotas de teflón al 60 % y se consideró el peso en masa del teflón como el 10 %. Posteriormente, se hicieron los cálculos necesarios para agregar 30 % de carbón conductor y un 60 % del carbón sotol.

En la Tabla 5 se expresan los porcentajes y la cantidad en mg utilizados de cada compuesto para la conformación de ésta.

Tabla 5. Composición en masa y porcentaje de la capa catalítica CS.

Teflón		Carbón conductor		Carbón sotol	
%	mg	%	mg	%	mg
10	15.72	30	47.16	60	94.32

Subsecuente, se incorporó 10 mL de etanol y se colocó el vaso de precipitado sobre una plancha de agitación magnética, la cual se programó a 60 °C a 300 RPM. La mezcla se mantuvo en agitación hasta obtener una pasta espesa color negro, luego se colocó sobre un vidrio y con una espátula se moldeó hasta obtener una textura similar a la de la plastilina. Enseguida, se le dio una forma circular con un diámetro de 7/16". Por último, fue necesario prensar el electrodo aplicando 8 toneladas durante 1.30 min.

2.2.2 Fabricación electrodo Bucky-papers

La capa catalítica BP se fabricó a partir de 100 mg de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno dispersados en 400 mL de agua desionizada. Esta dispersión se efectuó en un sistema de dispersión hidrotérmica, agitando con una punta ultrasónica durante 5 horas con agitación magnética continua, a una temperatura de 80 °C. Terminado este proceso, se hizo una filtración asistida con vacío y se dejó secar por un día a temperatura ambiente para obtener los buckypapers con nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Para finalizar, se hizo un recorte con tijeras convencionales en forma de círculo con diámetro de 7/16" a la película formada por los nanotubos, para ser implementada en la batería zinc aire.

2.3 Preparación del electrolito cuasi-sólido

El electrolito cuasi-sólido se preparó siguiendo la metodología de (Xiayue F., Jie L., et. al. 2019). Para ello, se calentó 24 mL de agua destilada a 90 °C y se mantuvo en agitación magnética. Luego, se agregaron lentamente 3 g de polivinil alcohol (PVA, Sigma Aldrich, PM: 85,000-124,000) hasta formar una mezcla homogénea, viscosa y transparente. Justo después, se añadió una solución de 3 g de hidróxido de potasio (KOH, Sigma Aldrich) disueltos en 6 mL de agua y se dejó en agitación magnética por 20 min.

Para tener un control sobre el espesor del electrolito cuasi-sólido, se tomaron 15 mL de la solución y se colocaron en un envase de vidrio de 8 cm de diámetro. Seguido de esto, la solución viscosa se refrigeró por 3 h a 10 °C. Al final, se verificó que la consistencia del electrolito cuasi-sólido fuera flexible, uniforme y transparente.

2.4 Ánodo de zinc

Para el ánodo de zinc se empleó una lámina con pureza del 99.9%, el cual tenía un área circular de 5.06 cm² con un espesor de 0.2 mm. Además, se pulieron las capas superficiales con una lija de 920 para eliminar la capa de óxido nativo.

2.5 Ensamblaje de la batería

La configuración de la batería zinc aire mostrada en la Figura 11 fue “tipo sándwich” y el método de ensamblaje fue capa a capa. En un inicio se colocó el electrolito cuasi-sólido en el centro del ánodo de zinc, después se agregaron la capa catalítica y la capa difusora de gas. No resultó necesario prensar o aplicar fuerza manual para el ensamble.

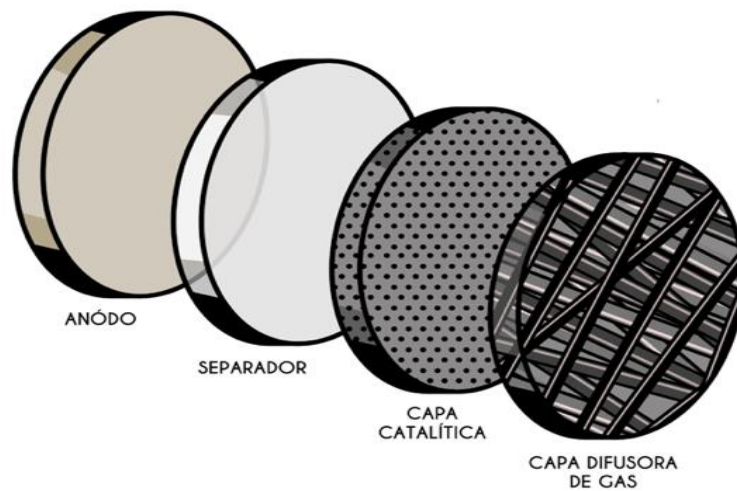


Figura 11. Configuración esquemática de la batería zinc-aire. Este método se empleó para los dos tipos de capa catalítica CS y BP.

La nomenclatura para referirnos a cada una de las ZABs ensambladas dependerá del tipo de capa catalítica empleada y de la temperatura de carbonización para la capa difusora de gas, esto se puede observar en la Tabla 6.

Tabla 6. Nomenclatura para cada una de las baterías zinc aire ensambladas en este trabajo según su composición.

Batería zinc aire (ZAB)	Capa catalítica	Temperatura de carbonización de la GDL (°C)
CS-E8	Carbón sotol	800
CS-E9	Carbón sotol	900
BP-E8	Buckypapers	800
BP-E9	Buckypapers	900

Para acceder a los electrodos, la parte sobrada del ánodo se conectó a un puente conductor, mientras que, al electrodo de aire se accedió por medio de un cable de cobre. Finalmente, todo se cubrió con un recipiente de vidrio, el cual permitió controlar la atmósfera a una rica en O_2 durante las mediciones electroquímicas.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Capa difusora de gas

3.1.1 Resolución de los parámetros de electrohilado

La optimización de los parámetros de electrohilado encontrados para el diseño de la capa difusora de gas se encuentra en la Tabla 7. Este experimento, bajo estos mismos parámetros, se replicó siete veces más para obtener la cantidad suficiente de material para los siguientes experimentos de carbonización.

Tabla 7. Parámetros óptimos encontrados durante la síntesis de electrohilado

Concentración PAN/DMF (%)	Flujo (mL/h)	Voltaje (kV)	Distancia (cm)	Humedad (%)
9 %	9.5	20.8	24	40

Las fibras depositadas sobre el colector metálico rotatorio se pueden contemplar en la Figura 12

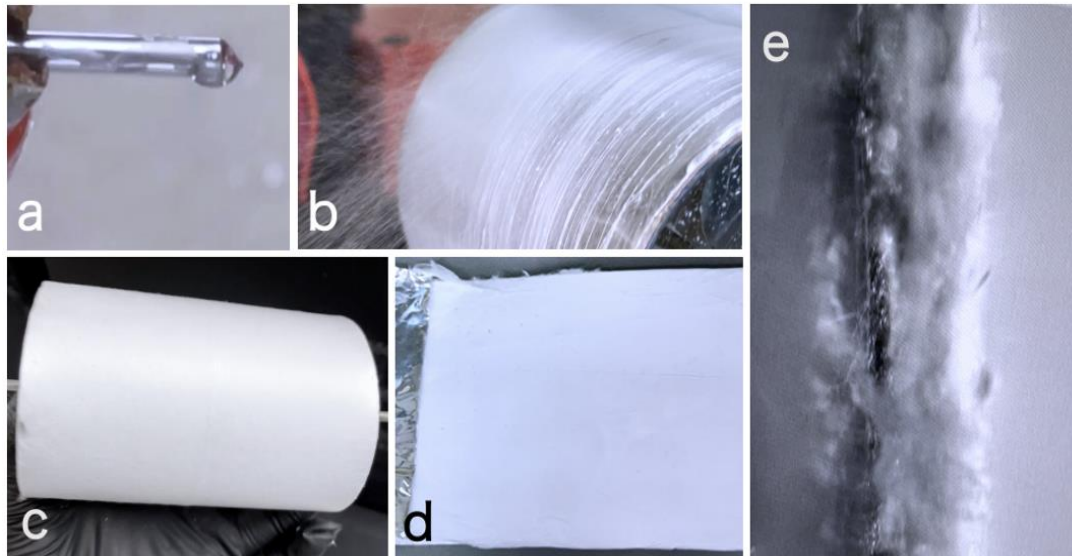


Figura 12. a) Cono de Taylor. Fibras de PAN b) durante el proceso de electrohilado c) una vez terminado el proceso de electrohilado. d) Recolectadas. e) Vista lateral bajo el microscopio óptico.

3.1.2 Resolución de los parámetros para la estabilidad oxidativa y carbonización

La **Figura 13** representa el perfil de temperaturas optimizado para la calcinación de las muestras C4-8 y C2-9 (Tabla 4). En ella se pueden observar los parámetros utilizados para cada una de las etapas, además de una representación esquemática del cambio físico y a nivel estructural. En ambos casos, la estabilidad oxidativa se realizó a 250 °C en atmósfera de aire seco y se mantuvo así por 1 h, mientras que la carbonización se calentó por 1 h, a 800 °C para la muestra C4-8 y a 900 °C para C2-9 en atmósfera de N₂. Entre las etapas, la tasa de calentamiento fue de 5° C/min.

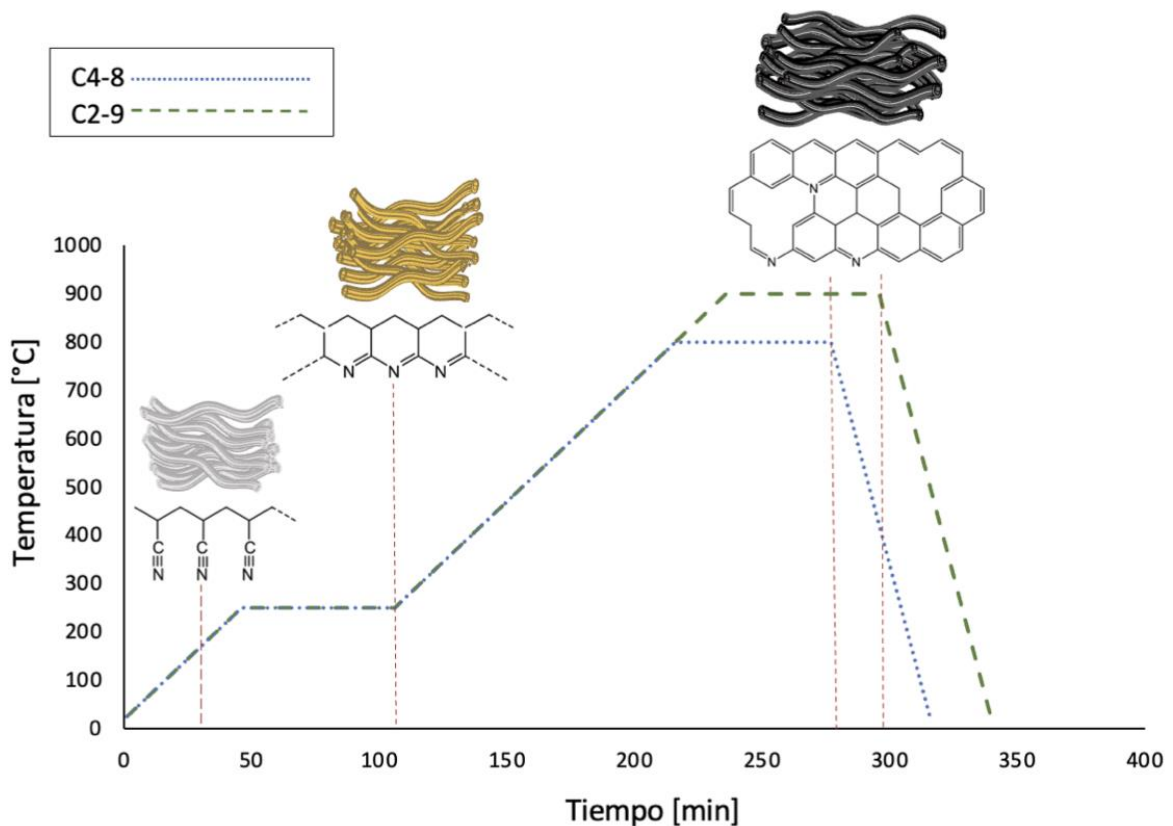


Figura 13. Perfil de temperaturas para la calcinación de fibras de C2-9 y C4-8.

La evolución en las fibras de poliacrilonitrilo, después de los tratamientos térmicos, se aprecia en la Figura 14. En el secado se observa que las fibras mantienen su estructura, sin embargo, es importante este proceso para eliminar la humedad ambiental, mientras que después del tratamiento de oxidación, el color de las fibras se tornó de color amarillo oscuro. Aun así, el peso y la flexibilidad de las fibras se mantuvo

igual. Una vez que se realizó el tratamiento de carbonización, las fibras cambiaron a un color negro carbón, la flexibilidad se conservó y el peso recuperado fue aproximadamente un 45% y 40% para las fibras calcinadas a 800 °C (C4-8) y 900 °C (C2-9) respectivamente.

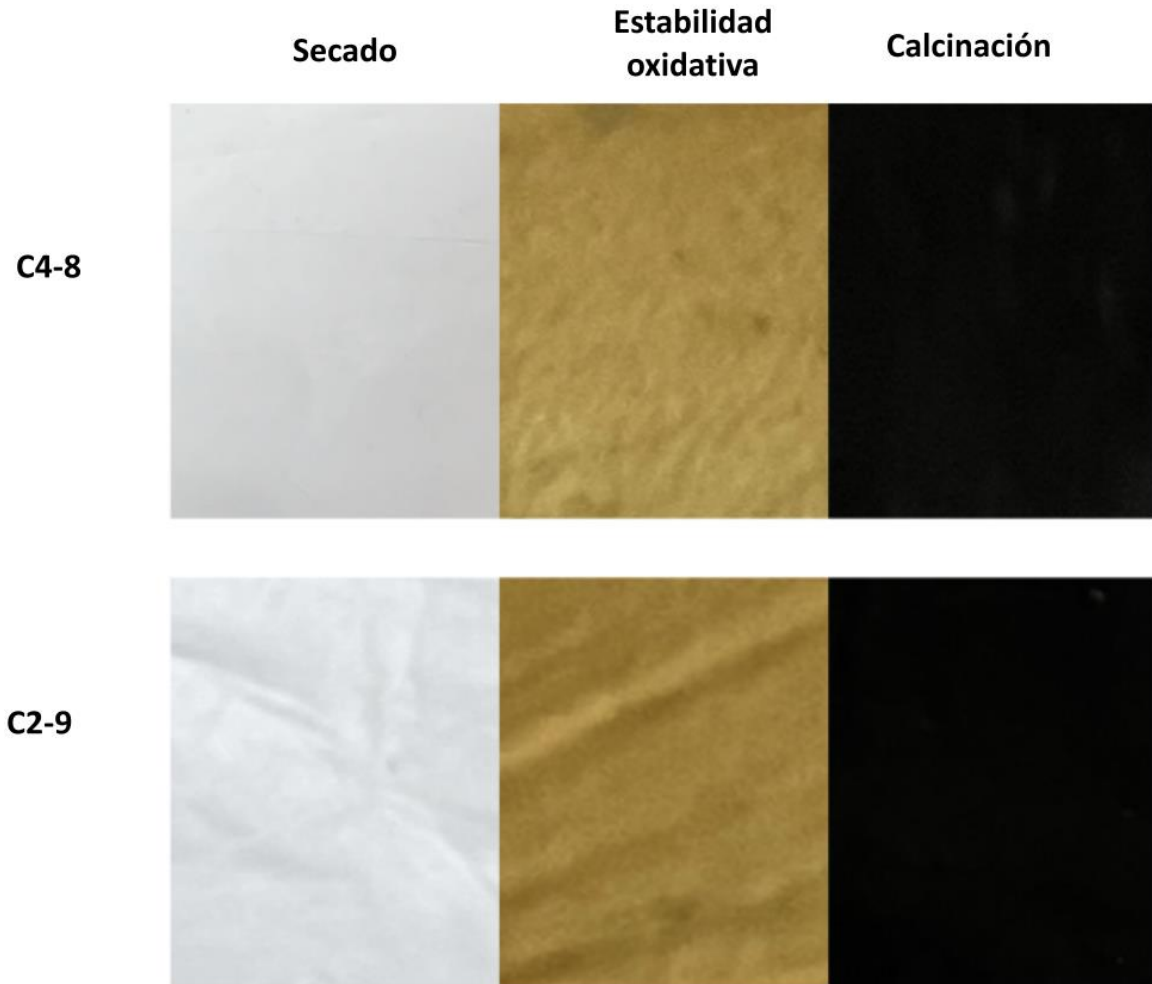


Figura 14. Resultado de la evolución de las fibras de poliacrilonitrilo a fibras de carbono después de los tratamientos térmicos. C4-8 son las fibras E9 calcinadas a 800 °C, y C2-9 son las fibras E9 calcinadas a 900 °C, una vez que los procesos fueron optimizados.

3.1.3 Microscopio óptico

El microscopio óptico se utilizó para un estudio preliminar, ya que nos permitió conocer que la morfología de las fibras se mantuvo a través de los procesos térmicos, de esto dependen un sinnúmero de propiedades de interés para la capa difusora de gas, los cuales serán discutidos más adelante.

En la Figura 15a se observa la película de fibras de PAN, en comparación con las fibras calcinadas en Figuras 15(b-c) para C4-8 y para C2-9 (d-e), no es posible apreciar un cambio evidente en la morfología de las fibras, por lo que podemos inferir una conservación a nivel estructural de las mismas. Para complementar esta aseveración se realizaron estudios de SEM (sección 3.1.4).

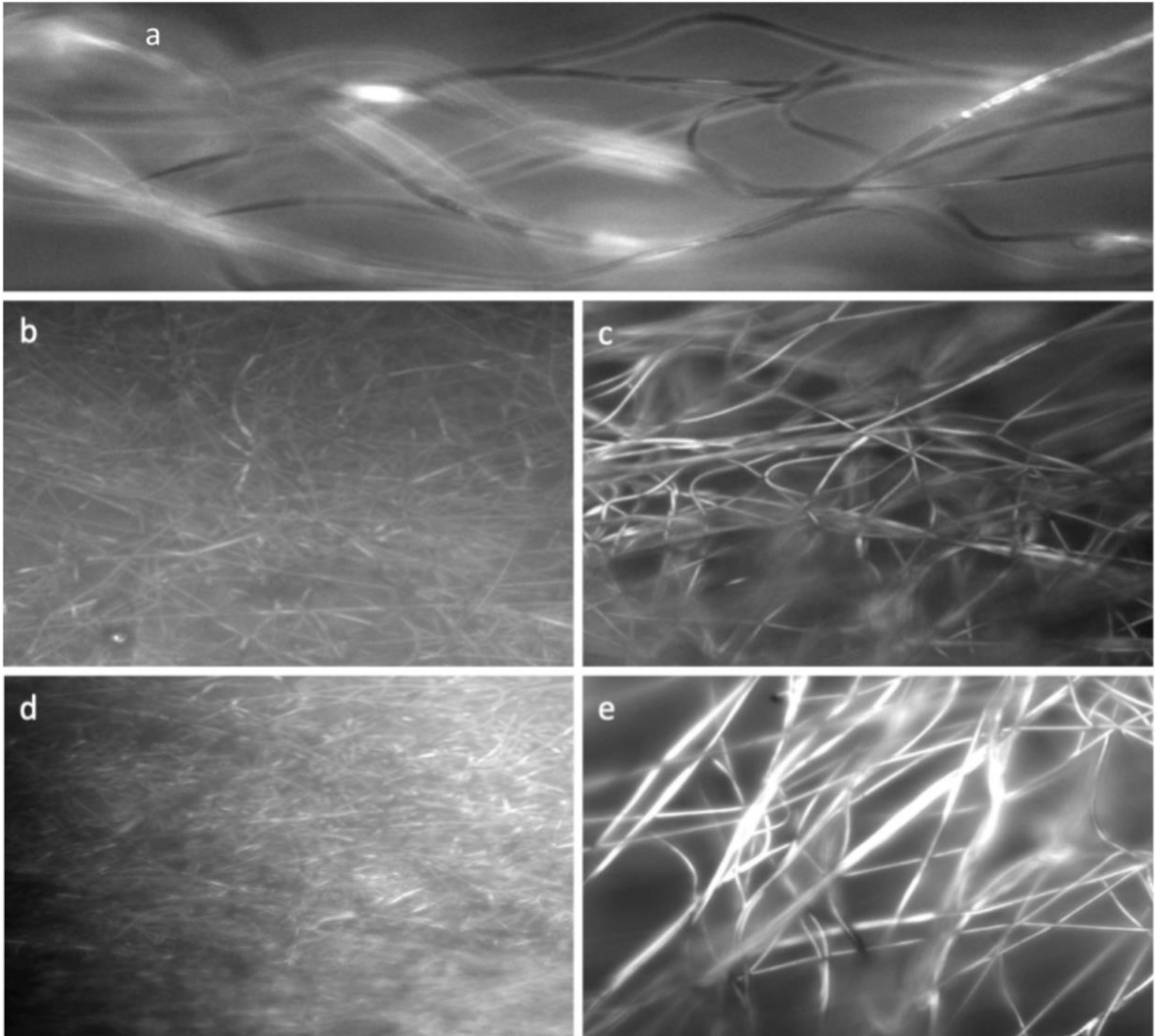


Figura 15. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las fibras de PAN a) antes de los tratamientos térmicos con un objetivo de 40x. Carbonizadas a 800 °C b) 40x y c) 100x. Carbonizadas a 900 °C d) 40x y e) 100x.

Además de observar la morfología de la red de fibras, el microscopio óptico permitió hacer un análisis de la sección transversal de las muestras C4-8 y C2-9 (Figura 16). Esta información es importante para obtener otros datos como la conductividad de las fibras.

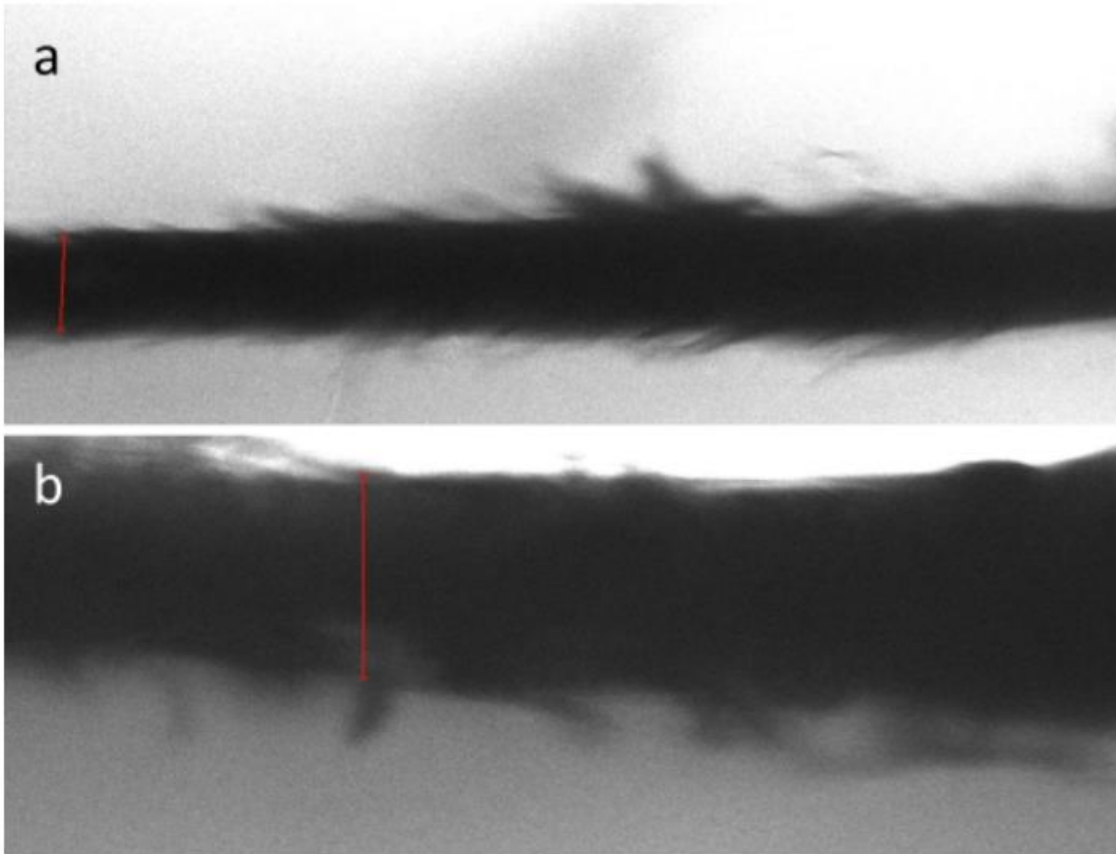


Figura 16. Microscopía óptica de la sección transversal de la película de fibras a) C4-8 y b) C2-9. Para el cálculo del espesor se realizaron varias mediciones a través de la sección transversal y se obtuvo una medida promedio los cuales fueron $45.52 \mu\text{m}$ y $84.13 \mu\text{m}$, respectivamente.

La línea roja nos sirvió como guía para convertir cada píxel a μm (Ecuación 9) donde el objetivo fue de 20x y cada píxel equivale a $6.5 \mu\text{m}$.

$$\frac{111.83 \text{ px}}{20X} (6.5 \mu\text{m}) = 36.34 \mu\text{m} \quad (9)$$

$$\frac{242.18 \text{ px}}{20X} (6.5 \mu\text{m}) = 78.71 \mu\text{m} \quad (10)$$

Así, fue posible hacer el análisis del espesor promedio, el cual se estimó en $45.52 \mu\text{m}$ para C4.8 y en $84.13 \mu\text{m}$ para C2-9. Esto se obtuvo a partir del software ImageJ para proseguir a caracterizaciones más determinantes para la capa difusora de gas, como lo es el microscopio electrónico de barrido.

3.1.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El SEM proporcionó información importante con respecto a la morfología de las fibras, como lo es el ordenamiento y la distribución media del diámetro. Todas las muestras recibieron un tratamiento previo que consistió en un recubrimiento de oro por la técnica de evaporación térmica.

En la Figura 17 y Figura 18 se aprecian las muestras E9, C4-8 y C2-9 analizadas por SEM a diferentes escalas. Se puede observar que en la muestra E9, las fibras de PAN se encuentran, en su mayoría, orientadas hacia el mismo eje, por tal motivo podemos decir que hay un alto ordenamiento después del electrohilado. Sin embargo, una vez que las muestras son calcinadas, las fibras tienden a desordenarse y a perder la alineación, esto sucede para ambos casos como puede observarse en las Figuras C4-8.1, C4-8.2, C2-9.1 y C2-9.2 (**Figura 18**). Además, otro cambio evidente es la reducción del diámetro de las fibras C4-8 y C2-9 con respecto a E9. Esto se evaluó por medio del software ImageJ, en el que se realizó un análisis estadístico sobre el diámetro promedio de las fibras superficiales a través de un histograma.

Los resultados del histograma se muestran en la Figura 19. En ellos se puede notar que los diámetros más grandes corresponden para E9, mientras que conforme la temperatura de calcinación incrementa, las fibras presentan una reducción en su diámetro. Por ejemplo, en E9 la mayoría de las fibras presentan un diámetro de 300 – 400 nm, mientras que en C4-8 es de alrededor de 100-170 nm, y en C2-9 es aproximadamente entre 90 – 140 nm. Este resultado era esperado, ya que concuerda con la pérdida de peso de alrededor del 55 y 60% para las fibras calcinadas a 800 y 900 °C, respectivamente.

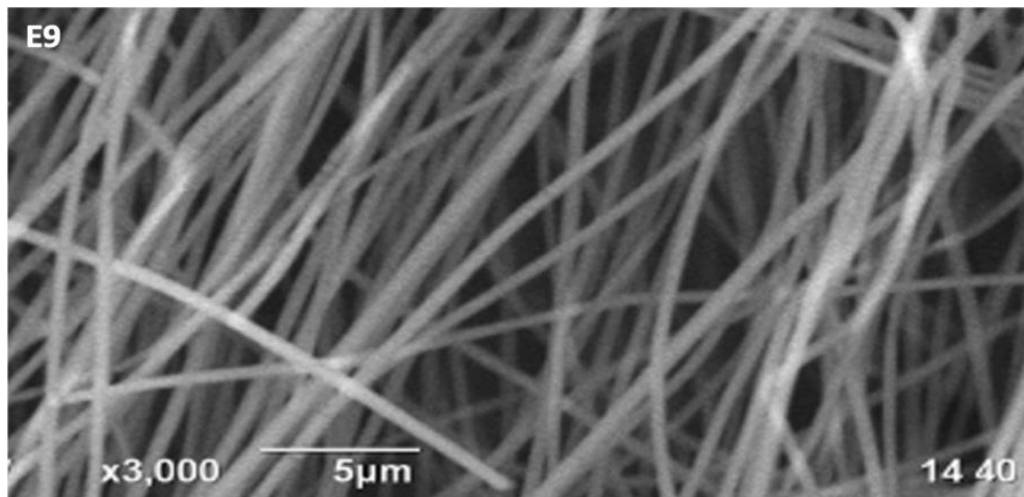


Figura 17. Imagen adquirida por microscopio electrónico de barrido E9.

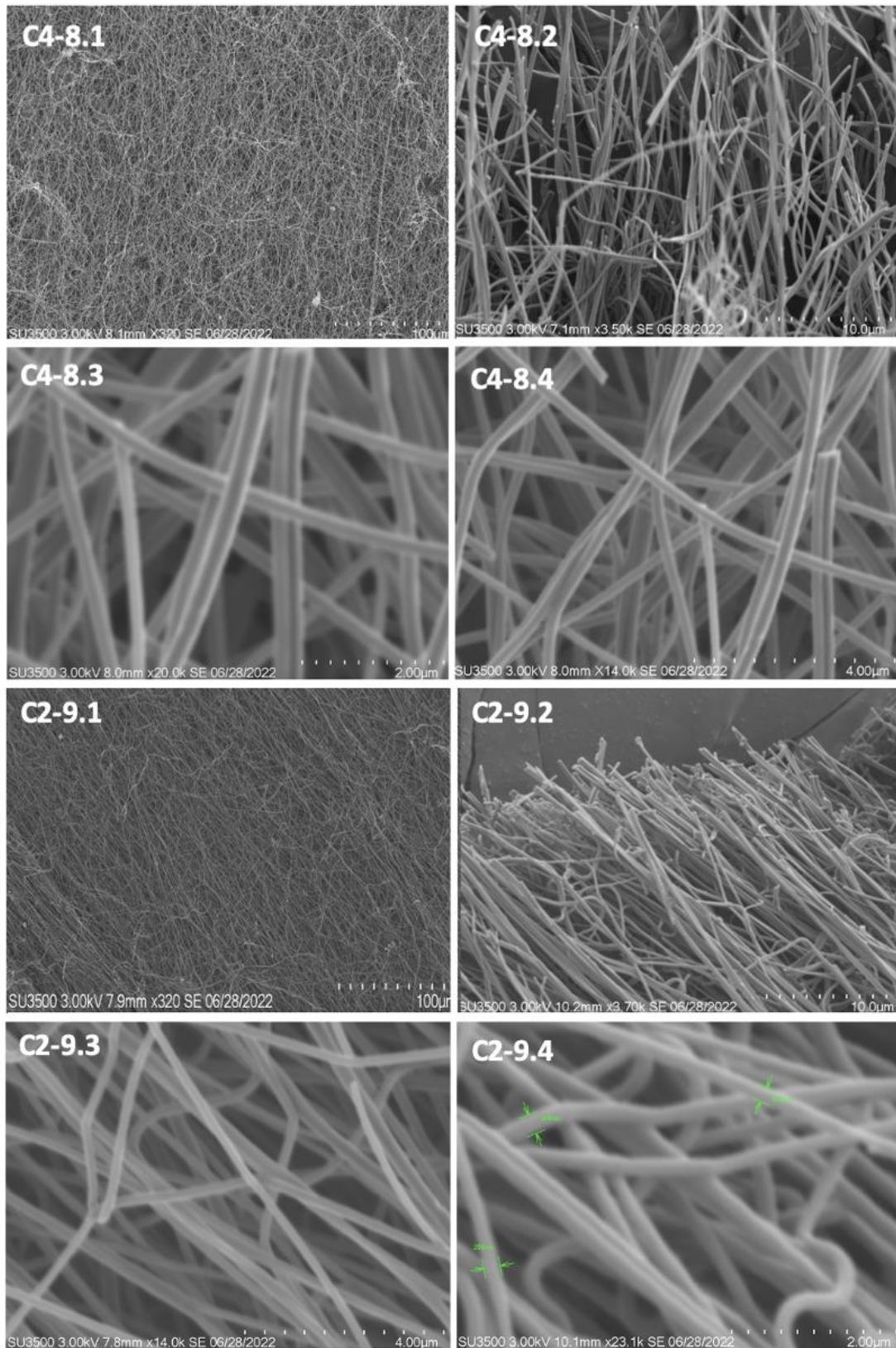


Figura 18. Imágenes adquiridas por microscopio electrónico de barrido, de C4-8 y C2-9, analizadas a distintas magnitudes.

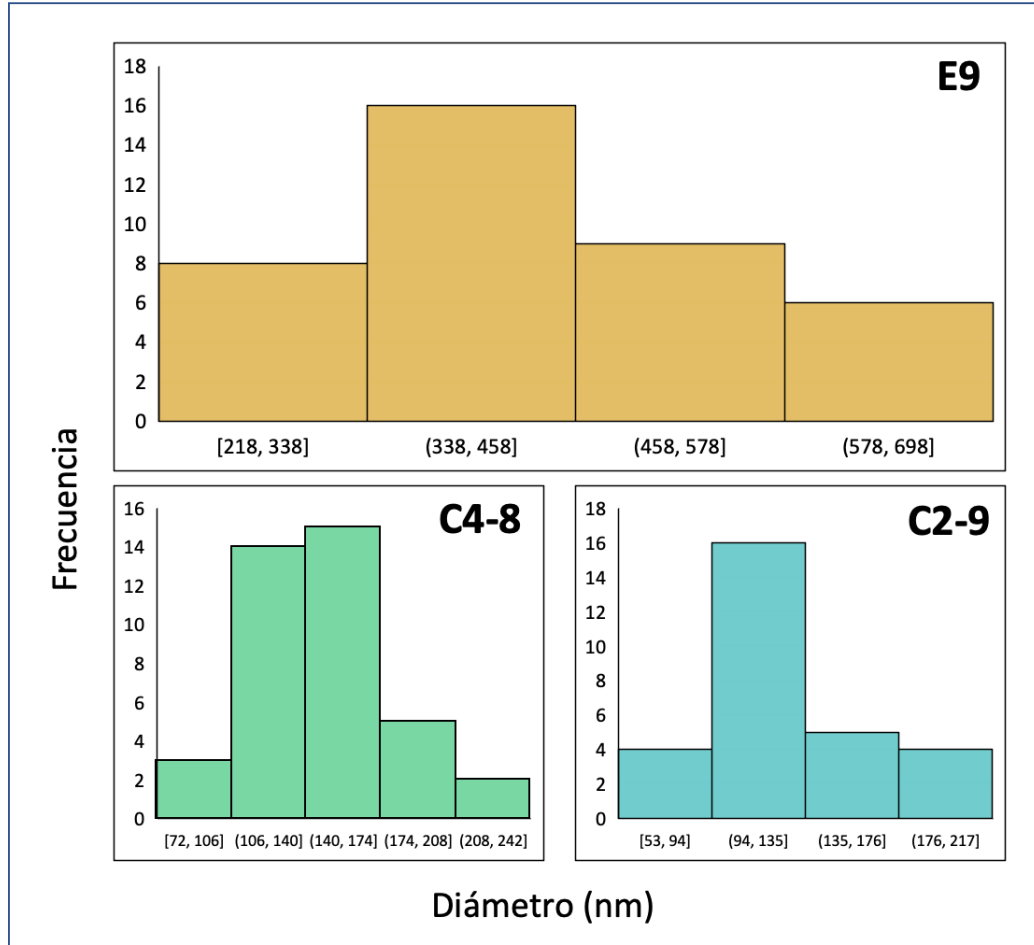


Figura 19. Histograma de distribución de frecuencias de los diámetros de las fibras obtenidos por las imágenes de SEM para E9, C4-8 y C2-9.

3.1.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de las fibras de PAN (E9), oxidadas (E9-250) y calcinadas a 800 (C4-8) y 900 °C (C2-9) se muestran en la Figura 20. En los espectros E9 y E9-250 se presenta una banda de absorción a 2243 cm^{-1} que se atribuye a los estiramientos y flexiones del grupo $\text{C}\equiv\text{N}$. Mientras que en C4-8 y C2-9 esta señal desaparece por completo. Lo que indica una pérdida total de los grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ para las muestras calcinadas.

La banda a 798.49 cm^{-1} aumenta su intensidad en las muestras calcinadas. Esta señal es asignada a estiramientos del enlace $\gamma(\text{C}=\text{C}-\text{H})$. Además, la aparición de la banda en 1255.4 cm^{-1} indica la formación de anillos heteroaromáticos con doble enlace y/o enlaces CH.

El estiramiento y flexión del grupo metileno se encuentra en 1455.4 cm^{-1} y 1587 cm^{-1} , estos grupos son característicos de anillos aromáticos $\gamma(\text{C}=\text{N})$. Comparando C4-8 y C2-9, la mayor diferencia es que la intensidad incrementa para las señales 1705.74 cm^{-1} y 2928.18 cm^{-1} , atribuibles al estiramiento y flexión de carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) y de los grupos CH_2 y $\gamma(\text{CH})$, respectivamente.

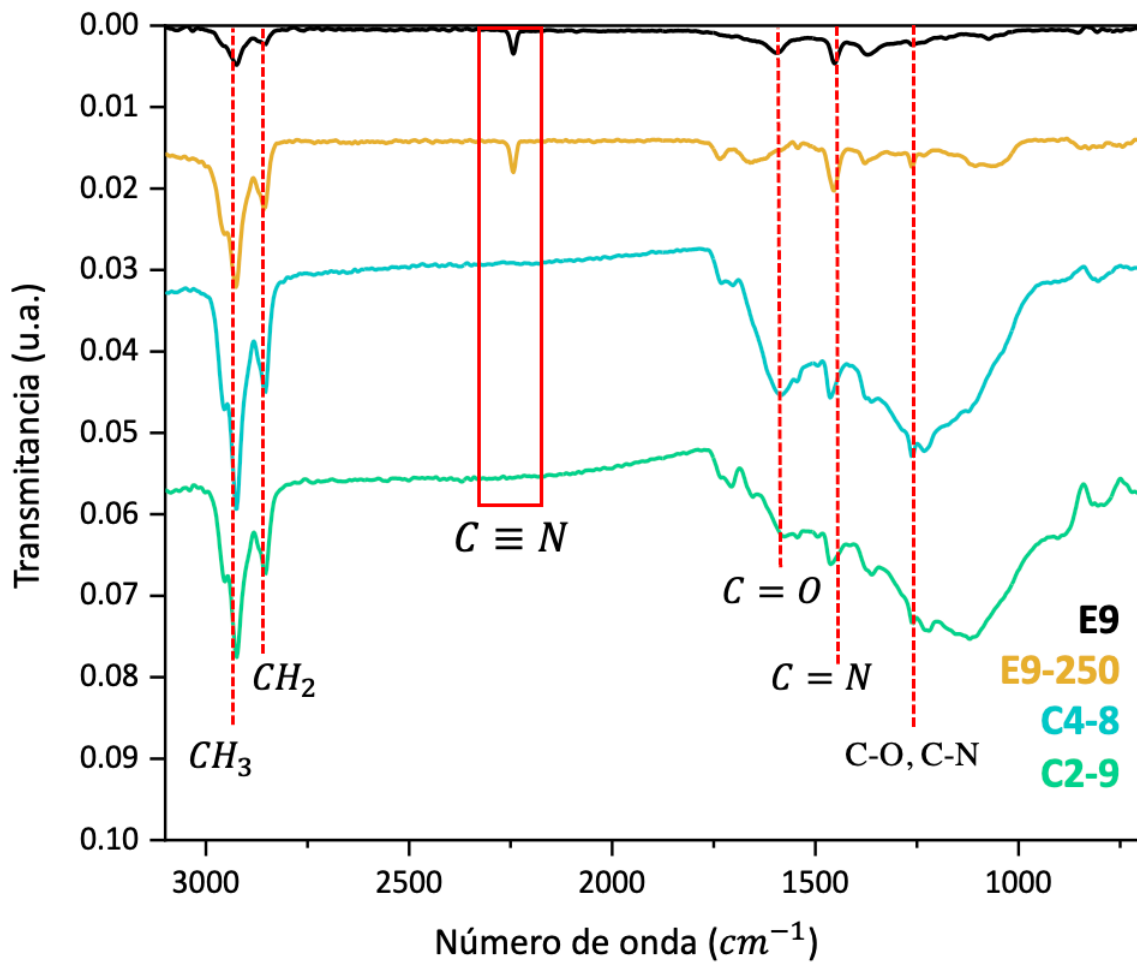


Figura 20. Estudio de la composición química en la superficie por ATR-FTIR para E9, E9-250, C4-8, C9-2.

En resumen, la desaparición de las bandas correspondientes a la función nitrilo y la aparición de bandas que indican la formación de dobles enlaces entre átomos de carbono, confirman que el paso de fibras de PAN a fibras de carbono, después del tratamiento térmico.

3.1.6 Espectroscopía RAMAN

Se estudiaron las nanofibras carbonizadas por espectroscopía RAMAN para conocer, con mayor detalle, su estructura química. Con la intención de calibrar la medición se utilizó un silicio tipo (100).

Como se ilustra en la Figura 21, ambas muestras presentan dos bandas a 1348 y 1594.6 cm^{-1} que corresponden a la banda D y G, respectivamente. El pico G se atribuye a un modo del grafito E_{2g} y hace referencia a los átomos de carbono que se encuentran unidos por enlaces sp^2 a lo largo de una capa gráfica hexagonal bidimensional.

En cambio, la banda D es representativa a los defectos en la estructura de la capa hexagonal de las paredes del carbono.

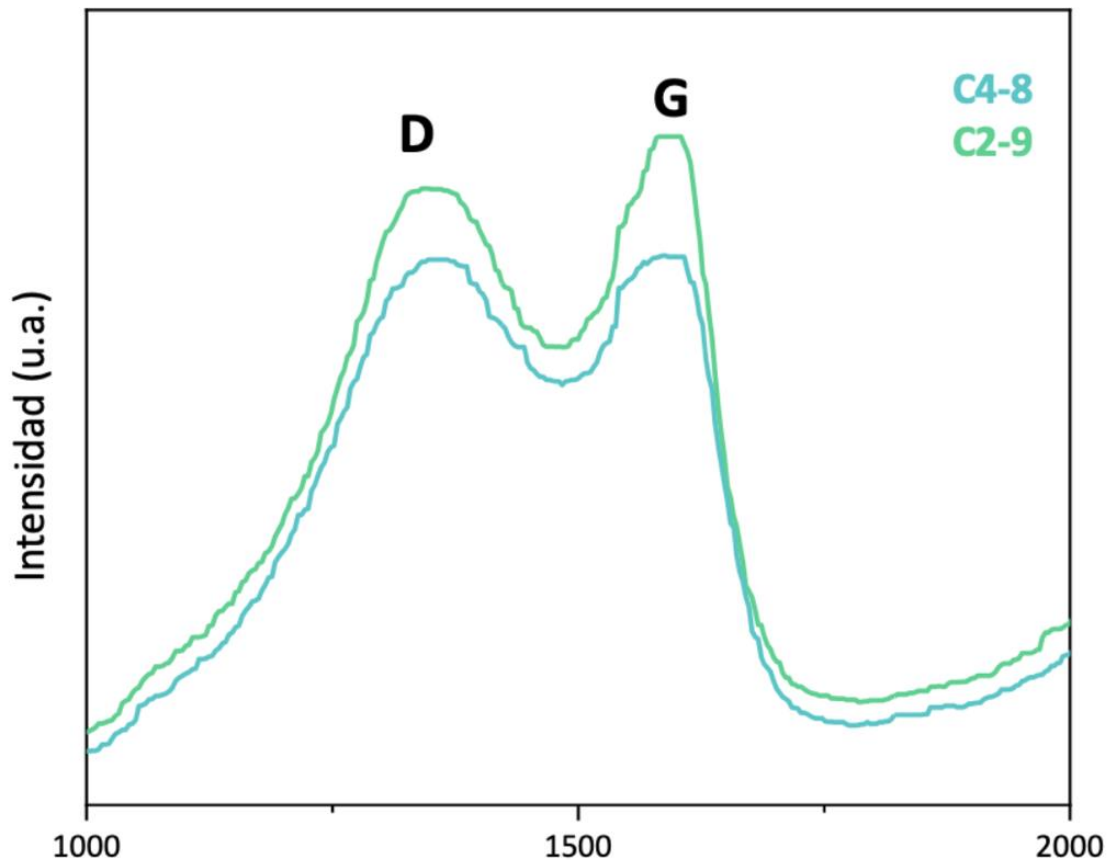


Figura 21. Espectroscopía RAMAN para C4-8 y C2-9.

3.1.7 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El análisis XPS ayudó a determinar la composición química en la superficie de las muestras E9, C4-8 y C2-9.

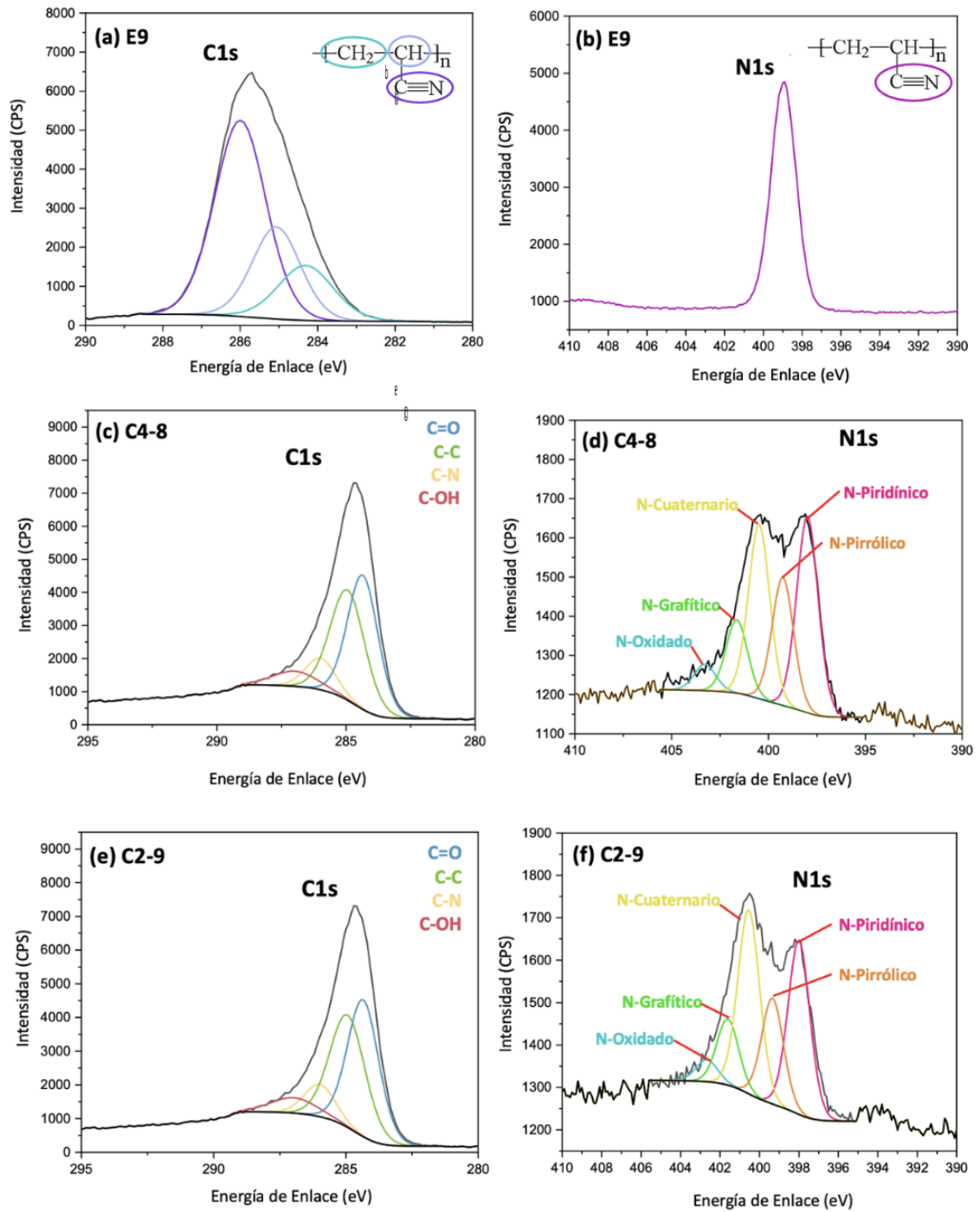


Figura 22. Espectros XPS de alta resolución de (a, c y e) C1s y (b,d y f) N1s para E9, C4-9 y C2-9, respectivamente.

En la Figura 22b se observa el espectro de alta resolución del N1s de E9 donde se aprecia un solo pico a 398.93 eV característico del enlace nitrilo, mientras que en las Figura 22d y Figura 22f se hace evidente la formación de nuevos grupos funcionales (Tabla 8).

Tabla 8. Enlaces y concentración de los grupos funcionales formados en las muestras calcinadas en la ventana N1s.

Enlace	C4-8		C2-9	
	Enlace (eV)	Concentración (%)	Enlace (eV)	Concentración (%)
N-Grafitico	401.1	11.97	401.5	12.97
N-Pirrólico	399.3	21.41	399.3	19.18
N-cuaternario	400.5	29	400.5	33.33
N-Piridínico	398	32.82	397.9	31.51
N-oxidado	403.3	4.40	492.2	3.98

Además, en el espectro de alta resolución del C1s también se hace evidente el cambio estructural en las nanofibras de PAN, esto se debe principalmente por la pérdida de grupos nitrilos y a la formación de nuevos grupos (Tabla 9).

Tabla 9. Enlaces y concentración de los grupos funcionales formados en las muestras calcinadas en la ventana C1s.

Enlace	C4-8		C2-9	
	Enlace (eV)	Concentración (%)	Enlace (eV)	Concentración (%)
C=O	284.3	43	284.3	41.7
C-C	285	39.84	285.1	42.31
C-N	286	10	286	9.07
C-OH	287	7.09	286.8	6.86

En la **Tabla 10** se ve la concentración y la energía de enlace para la ventana C1s de las nanofibras de poliacrilonitrilo.

Tabla 10. Enlaces y concentración de los grupos funcionales formados en las muestras calcinadas en la ventana C1s de las nanofibras de poliacrilonitrilo.

C1s	
Enlace (eV)	Concentración (%)
C≡N (286)	57.39
CH (285.1)	25.31
CH ₂ (284.3)	17.28

3.1.8 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones del espectro XRD para las muestras calcinadas (Figura 23) presentan dos picos anchos y cercanos entre sí, a 24.2°, mientras que E9 posee un pico ancho en 23.75°, el cual puede ser indexado al plano cristalográfico del carbono gráfico (002). Además, se observa una evidente reducción en la intensidad del plano (002) para las muestras calcinadas en comparación con E9 (W. Chen et al., 2019).

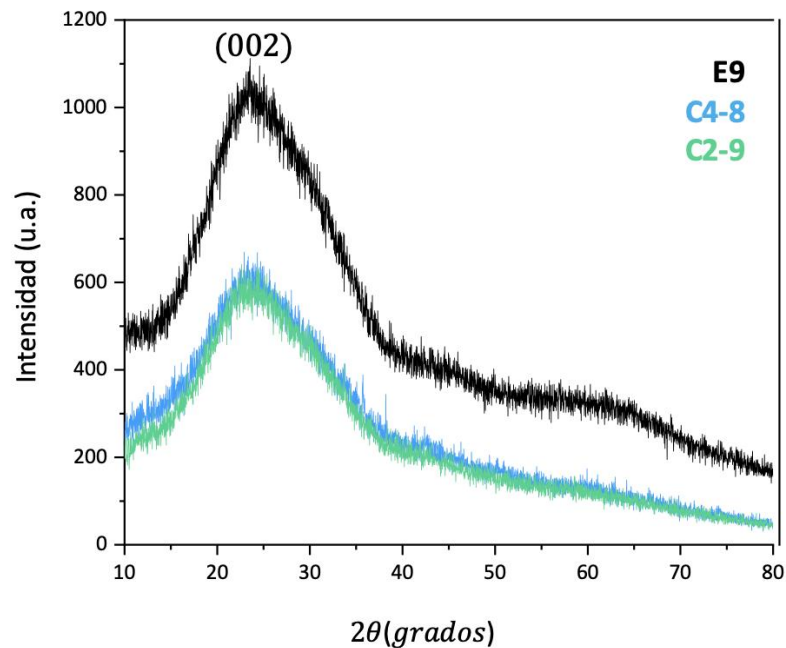


Figura 23. XRD de las nanofibras antes y después de la calcinación.

Se calculó la distancia interplanar para cada una de las muestras utilizando la ley de Bragg:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \text{Sen}(\theta)} \quad (11)$$

Donde d es la distancia interplanar, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados de 0.154 nm (ánodo de Cu) y θ es el ángulo de difracción (Kim et al., 2004). La Tabla 11 presenta un resumen de los resultados.

Tabla 11. Resultados de los cálculos para la distancia interplanar de E9, C4-2 y C2-9.

	$2\theta / ^\circ$	$d_{(002)} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d_{(100)} / \text{Å}$
E9	23.75	3.74	43.74	2.067
C4-8, C2-9	24.2	3.674	42.5	2.125

3.1.9 Prueba de ángulo de contacto

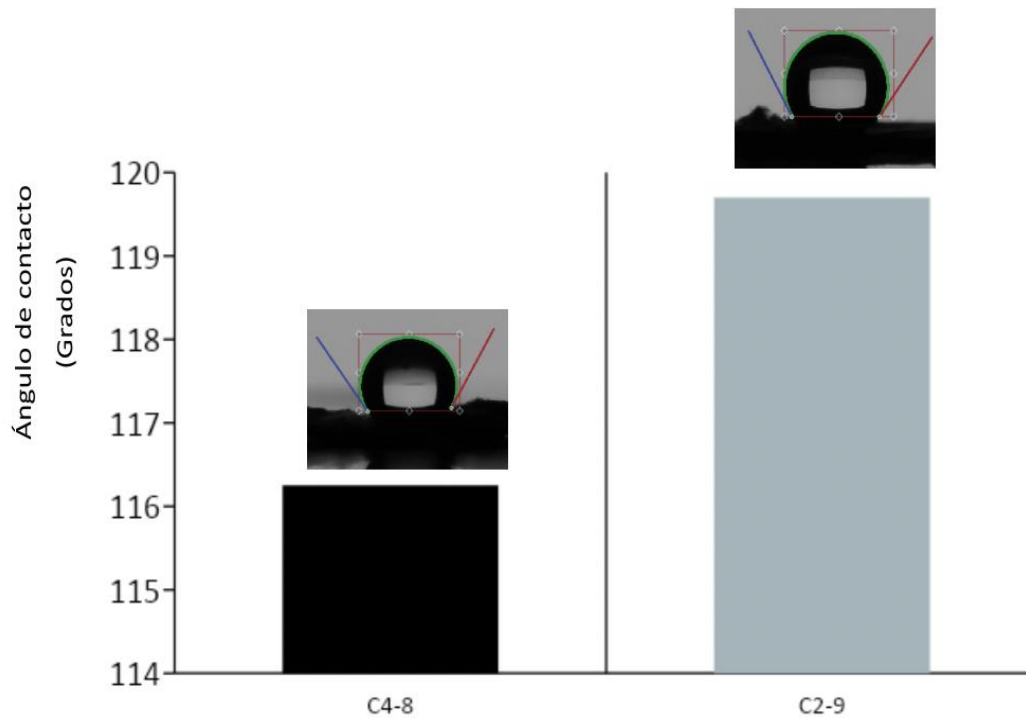


Figura 24. Promedio del ángulo de contacto para C4-8 y C2-9.

La Figura 24 muestra los resultados de medir el ángulo de contacto para C4-8 y C2-9. Se realizó por el método de la gota sésil; el cual consiste en introducir gotas de agua desionizada en una jeringa y tomar fotografías y/o vídeo en el transcurso para medir el ángulo de la interfaz líquido-sólido. Este proceso se repitió para cada muestra alrededor de 3 veces. El software utilizado para medir los ángulos de contacto fue Ossila.

El ángulo de contacto promedio para la C4-8 fue 116.25° , mientras que para C2-9 se obtuvo un ángulo de contacto promedio igual a 119.7° . Esto denota comportamientos hidrofóbicos para ambas muestras.

3.1.10 Conductividad de la capa difusora de gas

Los valores de conductividad para cada muestra se obtuvieron a través de mediciones de curvas I-V (Figura 25) a dos puntas, con el objetivo de obtener el valor de la corriente y el voltaje que pasa a través de la muestra. Se despejaron los valores obtenidos en la ley de Ohm (12):

$$R = \frac{V}{I} \quad (12)$$

Además, considerando la Ecuación 13:

$$R = \frac{L}{A} \rho \quad (13)$$

es posible despejar para obtener el valor de:

$$\rho = \frac{AR}{L} \quad (14)$$

que es inversamente proporcional a la conductividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (15)$$

Donde A es el área de la muestra, R es la resistencia y L es la distancia entre las puntas con las cuales se hicieron las mediciones I-V.

De la curva I-V (Figura 25) de C2-9, se tomaron los valores de la corriente ($I= 0.0282 \text{ A}$) y el voltaje ($V= 1 \text{ V}$). Despejando estos valores en (12) se obtiene que la resistencia es $R= 35.46 \Omega$. Además, considerando que la distancia se obtuvo del espesor promedio de la película de fibras donde $L= 0.0084 \text{ cm}$ (Fig. 16b) y el área de la película de fibras fue $A=0.477 \text{ cm}^2$.

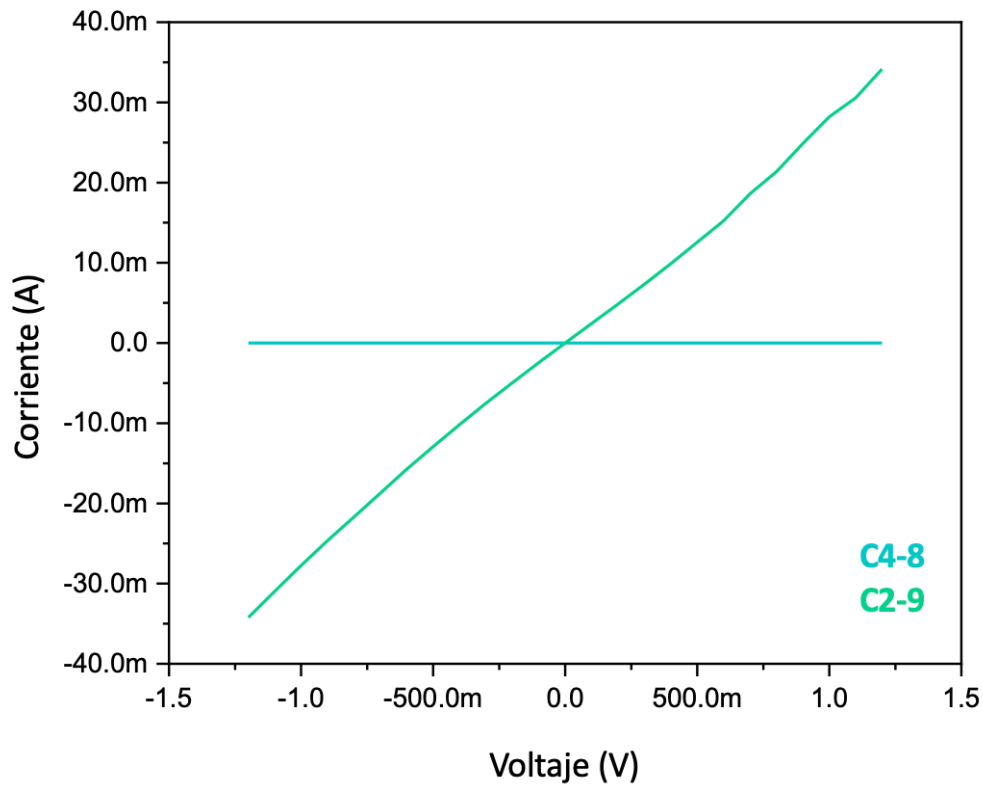


Figura 25. Curva I-V para C4-8 y C4-9

Ahora es posible despejar dicho valor en (13) y obtener la resistividad.

$$\rho = \frac{(0.477 \text{ cm}^2)(35.46 \Omega)}{0.0084 \text{ cm}} = 2013.62 \Omega \cdot \text{cm} \quad (16)$$

Considerando la conductividad:

$$\sigma = \frac{1}{2013.62 \Omega \cdot \text{cm}} = 4.96 \times 10^{-4} \text{ S/cm} \quad (17)$$

Se siguió el mismo procedimiento para C4-8 y se obtuvo un valor de conductividad igual a $1.1088 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$.

3.1.11 Análisis en la superficie de la morfología y la rugosidad

Con la finalidad de conocer más a profundidad la superficie de las fibras de carbono, se realizó un estudio de AFM, el cual proporcionó información acerca de la rugosidad y alineación en la superficie de las fibras. Los parámetros para el análisis de AFM fue un área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$, mientras que el método establecido fue modo contacto y se utilizó una punta Multi 75EG, con diámetro $> 7 \text{ nm}$, de nitruro de silicio para ambos casos. Las imágenes se analizaron usando el software Gwyddion.

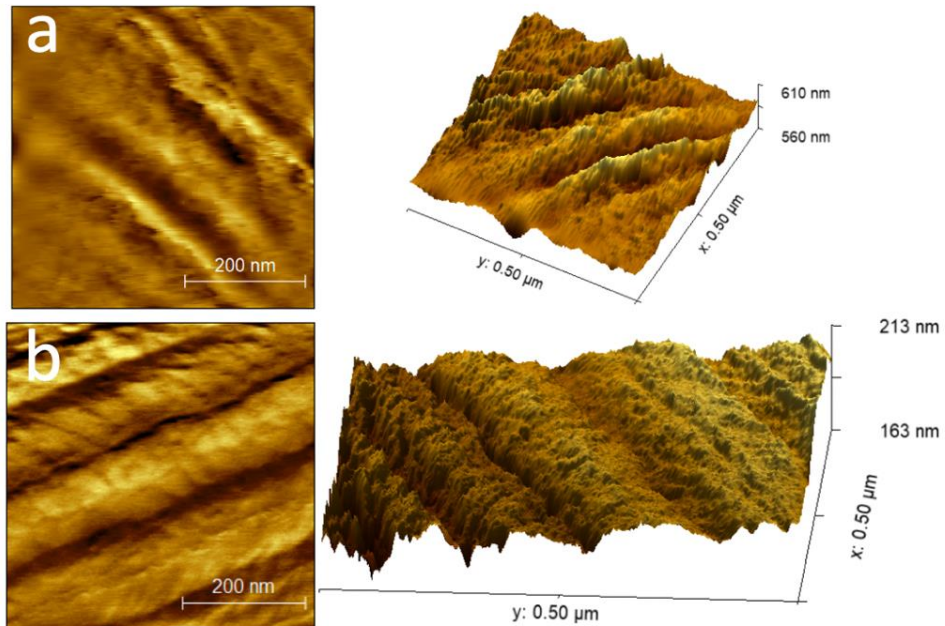


Figura 26. Imágenes de AFM para las muestras a) C4-8 y b) C2-9 en 2D y 3D.

La Figura 26a y b representan un análisis de C4-8 y C2-9 respectivamente. Para ambos casos, en las imágenes 2D se logra apreciar que las fibras mantienen un eje de orientación preferente, esto además es confirmado por el análisis en 3D, ya que en ella se observa en la imagen que la superficie de las fibras mantiene su rugosidad en un mismo eje.

3.2 Capa catalítica

Se muestra una fotografía del electrodo de carbón sotol y sus dimensiones en la Figura 27. La medida del diámetro final fue de 1.27 cm.

También es posible apreciar el electrodo hecho a base de buckypaper se aprecia en la Figura 28. Al igual que el electrodo de carbón sotol, su medida final fue de 1.27 cm.

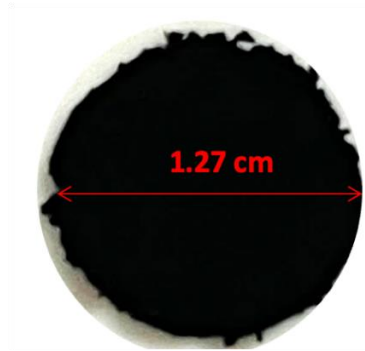


Figura 27. Electrodo de carbón sotol prensado a 8 t.



Figura 28. Electrodo Buckypaper.

3.3 Hidrogel y electrolito

El Hidrogel de PVA, con el KOH inmerso, se muestra en la Figura 29. Es posible apreciar que el electrolito en hidrogel es transparente, su espesor es aproximadamente 3 mm y además presenta flexibilidad al tacto (Figura 29b).

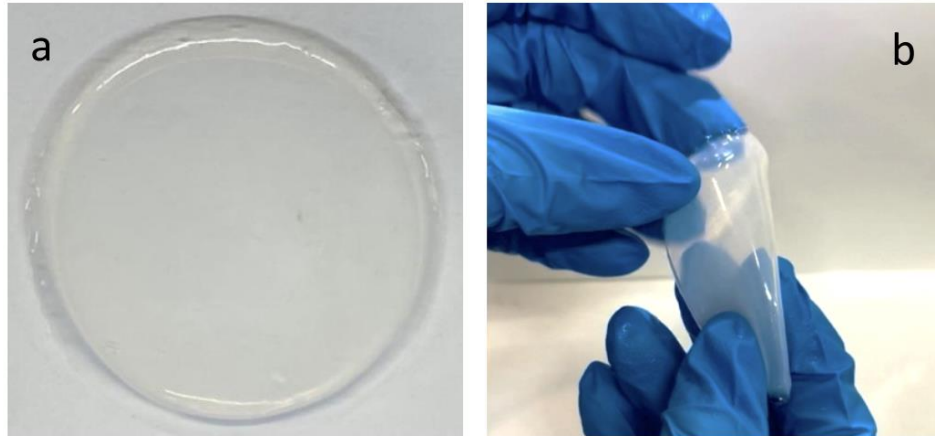


Figura 29. Hidrogel de PVA con el electrolito (KOH) inmerso.

3.4 Ánodo de Zinc

El electrodo de zinc después de ser preparado para el ensamble y sus medidas se indican en la Figura 30.

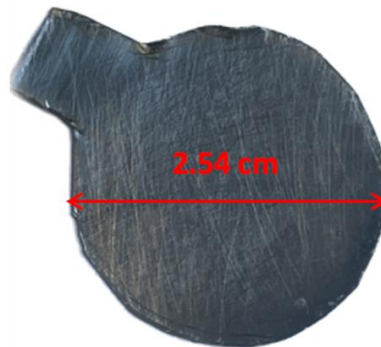


Figura 30. Electrodo de zinc.

La parte que sobresale nos facilitó acceder por medio de un puente conductor y el diámetro de 2.54 cm.

3.5 Evaluación de la batería zinc-aire

Para C4-8, la capa catalítica BP presentó poca resistencia mecánica durante el ensamblaje de la batería. La capa difusora de gas C4-8 no mostró un buen contacto eléctrico debido a la baja conductividad de la

muestra, por lo que dichas baterías fueron descartadas. Por esta razón, solo se continuó trabajando con la batería CS-E9.

El voltaje generado por la batería CS-E9 se midió con un multímetro, los resultados se presentan en la Figura 31, en la cual el inciso a) representa a la batería funcionando en condiciones atmosféricas, cuyo valor fue de 1.25 V; en el inciso b) se observa un análisis de la batería contenida herméticamente, presentando un valor fue de 1.29 V; y en c) se observa el resultado de evaluación de la batería bajo una atmósfera controlada rica en O_2 , alcanzando un mayor voltaje final, de 1.33 V.

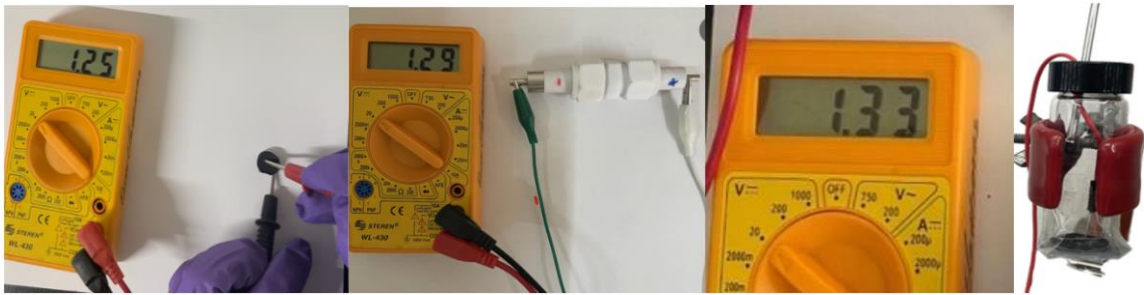


Figura 31. Medición por multímetro del voltaje la batería CS-E9 con diversos ambientes: a) expuesto al ambiente b) aislada del ambiente c) ambiente rico en oxígeno.

Las mediciones electroquímicas son clave para conocer el comportamiento de la batería zinc-aire. Sin embargo, este estudio sobrepasa el alcance de este trabajo. Aun así, fue posible comprobar que no se generó un corte circuito dentro de la batería. Esto es relevante, ya que esta problemática se presenta comúnmente al utilizar electrolitos en gel.

Capítulo 4. Discusión

Las propiedades de las nanofibras de carbono, como el diámetro y la morfología, están directamente relacionadas con el proceso de electrohilado, ya que el conjunto de factores establecidos contribuyó a una buena morfología y distribución del diámetro de las fibras, lo cual fue corroborado por SEM y coincide con la literatura expuesta (Arshad et al., 2011). Además, la estabilidad oxidativa y carbonización para la síntesis de nanofibras de carbono fueron determinantes para la obtención de una capa difusora de gas, cuyas características le permitieron desempeñarse adecuadamente en una ZAB, como se comprobó más adelante.

Al analizar las fibras bajo el microscopio óptico, se confirmó que las muestras mantuvieron su aspecto de fibra durante los procesos de calcinación. Esto se reafirmó al evaluar las muestras por SEM, ayudando a cuantificar el diámetro promedio de 458, 174 y 94 nm para E9, C4-8 y C2-9 respectivamente. Esto indica una pérdida de peso entre el 55-60%, reflejando que a mayor temperatura de calcinación, mayor será la pérdida de masa.

Según lo reportado en los trabajos de Dankeaw et al. (2008), una reducción de al menos el 50% a las temperaturas de calcinación utilizadas en este estudio, se considera como un comportamiento esperado. Por consiguiente, se hace evidente que existe una correlación entre la disminución de peso con la reducción del diámetro.

Es posible que durante los procesos de calcinación, la liberación abrupta de gases dé lugar al desorden en la estructura o alineación de fibras. En ese sentido, C2-9 exhibió un mayor alineamiento comparado con la muestra C4-8, lo cual fue verificado al analizar su topografía con microscopía AFM, por ejemplo, el esquema bidimensional de la muestra C4-8 obtenido por AFM presenta una imagen difusa que se le atribuye a la disposición desordenada de las nanofibras, en comparación con C2-9, la cual presenta una buena distribución y ordenamiento de las fibras. También se percibe cierto grado de rugosidad, lo que podría deberse a la presencia de mesoporos en la superficie (Kunzmann et al., 2016).

Durante la carbonización, se esperaba un mayor desprendimiento de gases como lo son el H₂O, N₂ y HCN, manteniendo en su mayoría solo átomos de carbono (Dankeaw et al., 2008). Sin embargo, la intensidad de los grupos metileno y carbonilo aumentó junto con el incremento de la temperatura, lo cual se puede deber a la contaminación de 100 ppm de O₂ en la atmósfera de N₂. Por otra parte, también se puede

distinguir que el nitrilo desaparece por completo. Esto confirma una ciclación y oxidación total en la estructura. Además, las fibras de carbono a base de PAN/DMF suelen presentar un pico en torno a 1700 cm^{-1} , esto es atribuible a la vibración de los enlaces carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) formados como producto durante la ciclación, así como del DMF residual.

El espectro XPS de alta resolución de la ventana C1s sugiere que las muestras calcinadas tienen un alto contenido de carbono en la fibra. Sin embargo, la forma asimétrica del espectro se atribuye a los grupos carbonilo que se forman en las fibras carbonizadas (Wu et al., 2012).

Por otro lado, el espectro de alta resolución N1s hace evidente la formación de nitrógeno dopado con carbono para las muestras C4-8 y C2-9. Debido a que los grupos nitrilo parciales (E9) se convirtieron en aromáticos por la ciclización durante la estabilización oxidativa, la reducción de los grupos nitrilo dio lugar a la formación de una estructura en escalera.

Los grupos N-piridínico y N-pirrólico favorecen la actividad catalítica de la ORR, esto porque estas especies contribuyen a la acumulación de carga durante el proceso carga-descarga por la configuración electrónica y la energía de enlace. Además, el N-piridínico es la estructura de enlace más eficiente para mejorar la actividad ORR (Yang D. et al., 2014).

En contraste, el N-grafítico que se encuentra en las redes de carbono mejora la conductividad eléctrica (W. Chen et al., 2019) y favorece la adsorción de especies oxígeno (O^{2-} y O_2^{2-}), que facilitan la interacción entre los intermediarios de las reacciones redox (Chen X. et al., 2019).

Las nanofibras calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron una menor concentración de grupos grafíticos en la superficie. En adición, su concentración de N-cuaternario es inferior en comparación con las fibras C2-9, esto explica la baja conductividad para C4-8, y pone en manifiesto que hay una clara tendencia de incremento del N-grafítico al aumentar la temperatura de carbonización. Además, estos resultados comprueban que las estructuras de carbono grafítico se formaron con éxito en ambas muestras.

Los patrones DRX muestran el cambio a lo largo del plano (002) con el incremento de la temperatura de carbonización con respecto a E9. Este plano es el más importante para las estructuras de carbono, ya que representa la distancia entre los anillos aromáticos. Las muestras calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$ tienen una gran similitud, lo que sugiere que a estas temperaturas no hay gran diferencia en la microestructura (Yao

et al., 2017) e indica un valor constante del espaciado “d” entre capas. Además, la intensidad y el ancho del pico (002) se reduce un poco, es decir, que comienza a darse la formación de una estructura turbostrática y poliaromática similar a la del grafito (Qanati et al., 2022). Esto se pudo corroborar calculando la distancia interplanar d_{002} mediante la Ley de Bragg, cuyo resultado fue 0.374 nm para E9.

En contraste, las muestras calcinadas presentaron una distancia ligeramente menor de 0.3674 nm, lo cual concuerda con lo reportado por D. S. Yang et al. (2014). Estos resultados muestran un cambio evidente en la microestructura, por causa de la formación de estructuras pre-grafíticas.

Se conoce que en el espectro Raman la banda D está asociada al grafito desordenado, mientras que la banda G está asociada al grafito ordenado. Está también hacen referencia a las vibraciones en todos los átomos de carbono enlazados sp^2 en una red hexagonal 2D. Con base a esto, es posible notar que a medida que la temperatura de activación de las nanofibras de carbono aumenta de 800 °C a 900 °C, la estructura de las fibras de carbono se vuelve más ordenada.

Hasta el momento, tanto los resultados del análisis DRX y Raman han confirmado que las nanofibras de carbono electrohiladas son esencialmente materiales desordenados, pero con un incremento de la temperatura de calcinación, es posible mejorar el orden en la red de carbono.

Un mayor orden de los átomos de carbono en la red bidimensional mejora el rendimiento de la transferencia de electrones en la GDL, de tal manera que, la conductividad se ve favorecida. Por lo que era de esperarse que con el incremento de la temperatura de calcinación se obtuviera una conductividad eléctrica superior de los compuestos de las nanofibras de carbono (Wang et al., 2012). Esto se demuestra con el cambio tan significativo en la conductividad eléctrica de las nanofibras de carbono.

En ese sentido, la muestra C2-9 presentó un valor de hasta 5 órdenes de magnitud mayor que C4-8. Esto indica que la poca conductividad de C4-8 está directamente relacionada con el uso de una temperatura baja para lograr la carbonización, ya que bajo estas condiciones no es posible lograr una conversión completa para formar un material carbonoso puro (Sharma et al., 2011).

Para determinar la hidrofobicidad de las fibras se midió el ángulo de contacto que forman los materiales con el agua en las fibras calcinadas.

Es importante recordar que este ángulo dependerá de la química y la morfología en la superficie. Además, se debe considerar que la naturaleza de las fibras de PAN son semicristalinas y presentan cierto grado de polaridad debido a los radicales en la estructura de la cadena, por lo que puede afectar a los valores del ángulo de contacto con el agua.

No obstante, en el transcurso del proceso de carbonización, la química y la morfología de la superficie de las fibras de PAN cambian considerablemente. Esto ya se constató por SEM y las demás caracterizaciones químicas, en donde se comprobó que el tratamiento térmico logra que las fibras disminuyan su diámetro y reduzcan su polaridad debida a los radicales unidos a la cadena principal al liberarse los compuestos diferentes del carbono.

Por lo general, las fibras de PAN carbonizadas son consideradas materiales superhidrofóbicos (Alarifi et al., 2015). En este trabajo las fibras calcinadas no resultaron ser superhidrofóbicas, pero sí presentaron ángulos de contacto promedio de 116.5° y 119.7° para C4-8 y C2-9 respectivamente, lo que es un valor muy cercano a la superhidrofobicidad de 120° . Con todo lo dicho anteriormente sería razonable pensar que los radicales característicos del PAN se eliminan a mayor temperatura y, por ello, la muestra C2-9 exhibe una hidrofobicidad mayor.

Un buen electrodo de aire debe tener propiedades equilibradas de repulsión y de retención del agua. La unión de la muestra C2-9 con el electrodo de carbón sotol cumple estas características. Con esto se favorece la rápida permeación del gas O_2 , proporcionando abundantes fronteras de triple fase gas-electrolito-electrocatalizador para que la ORR tenga lugar a un ritmo elevado (Zhang J. et al., 2019).

Así mismo, la arquitectura de la capa catalítica de carbón sotol confirió una gran cantidad de sitios activos electrocatalíticos en el interior del cátodo en lugar de en su superficie, mejorando así la actividad electrocatalítica, es decir, permite la descarga/carga a una alta densidad de corriente (Xu et al., 2015) en medios alcalinos como el hidrogel de PVA/KOH.

La transferencia de masa y la conducción de electrones se ven aceleradas por el acceso más fácil de los iones hidroxilo y el oxígeno al interior del esqueleto poroso conductor, lo que favorece una elevada capacidad de corriente. Así pues, el diseño de cátodo de aire propuesto, basado en una arquitectura asimétrica, mejora simultáneamente la cinética de reacción y la durabilidad cíclica de los ZAB mediante la mejora de la interfaz multifásica (Yu et al., 2020).

La aplicación de un electrolito en hidrogel ayudó a optimizar la compatibilidad de la interfaz entre los electrodos. Una buena unión de interfaces es un factor clave para la aplicación de baterías flexibles, ya que los electrolitos de estado sólido tradicionales tienen un contacto limitado con los electrodos, provocando cortocircuitos y fallos en las baterías que afectan al rendimiento y la vida útil.

Los hidrogeles tienen una estructura de red reticulada y una gran capacidad de absorción de agua. Las características del material son tanto húmedas como blandas, lo que lo convierte en un material electrolítico ideal para dispositivos electrónicos flexibles. Además, el electrolito cuasi-sólido evitó la pronta evaporación y fuga del KOH. Pese a esto se presentó una deshidratación total que ocurrió gradualmente en un mes. Sin embargo, fue posible volver a humectarlo y para recuperar sus características flexibles. Aun así, su comportamiento cíclico puede mejorarse mediante el uso de materiales catalizadores y diseños de batería alternativos (por ejemplo, una batería con mejor sellado o una configuración trielectrodo en la que los electrodos OER y ORR estén separados) (Tran et al., 2019). Lo anterior sería un área interesante para investigar en trabajos futuros.

Los ánodos de Zinc de alta superficie suelen ser la opción preferible; actualmente, ya existen diversas investigaciones al respecto donde se han estudiado diversas formas de Zn metálico, como partículas, fibras, esponjas y espumas, que actúan como ánodos de Zinc con mejores prestaciones electroquímicas (Zhang J. et al., 2019). No obstante, por cuestiones de complejidad y limitantes de este trabajo de tesis, se optó por emplear una lámina de zinc de alta pureza, cuyo espesor le permitió mantener su flexibilidad.

Las distintas propuestas de ensamblaje para las baterías zinc-aire demostraron una mínima variación en el voltaje. Para este trabajo, fue la batería expuesta a una atmósfera rica en oxígeno la que presentó mayor voltaje. En contraste, la batería expuesta a condiciones normales presentó el rendimiento más bajo. Teniendo en cuenta que el potencial de carga mayor fue 1.33 V, es muy probable que sea el resultado del camino de dos electrones para reducción del oxígeno.

Es bien sabido que, si la reducción del oxígeno toma lugar de acuerdo con el camino de 4 electrones, se obtendrá un potencial aproximado a 1.65 V en equilibrio para la batería Zn-aire. No obstante, al usar un cátodo que se basa solo en carbón (sin catalizadores), el camino de dos electrones se vuelve dominante (Nagy et al., 2022). De igual forma, estas baterías presentan un voltaje comparado con los resultados de la literatura como Chen et al. (2019).

Cabe resaltar que ellos añadieron partículas de platino a su capa catalítica y omitieron la capa difusora de gas. Aun así, es difícil hacer comparaciones directas ya que las pruebas realizadas no presentan las mismas condiciones de funcionamiento. Finalmente quedaron inconclusas las mediciones electroquímicas: voltamperometría cíclica y/o galvanostática.

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo de tesis se elaboró una capa difusora de gas de nanofibras de carbono a base de poliacrilonitrilo para su aplicación en baterías zinc-aire. Para ello, primero se logró optimizar los parámetros de la técnica de electrohilado para sintetizar fibras de poliacrilonitrilo. Los resultados de la morfología se estudiaron por microscopía óptica y SEM y demostraron tener un alto ordenamiento y un diámetro promedio de 338-458 nm.

Durante el tratamiento oxidativo de las fibras se observaron los cambios propios de dicho proceso, ya que en los análisis químicos realizados por FTIR se comprobó una ciclación y deshidrogenación total de la estructura alifática del poliacrilonitrilo, esto permitió obtener una estructura escalonada.

Sin embargo, durante los procesos de calcinación, no se logró una carbonización total, sino parcial. Esto fue confirmado mediante los análisis químicos Raman y XPS de las nanofibras calcinadas a 800 °C, ya que presentaron pocos grupos grafíticos, mientras que las nanofibras calcinadas a 900 °C aumentaron la concentración de estos. Esto remarcó un aumento significativo en la conductividad eléctrica de las muestras C2-9 y denota un comportamiento semiconductor en las nanofibras de carbono el cual fue corroborado por las curvas I-V.

Además, se realizaron las pruebas de ángulo de contacto para ambas muestras y resultaron con propiedades hidrofóbicas. La muestra C2-9 obtuvo una mayor hidrofobicidad, esto le permitió permear el H₂O en fase gas de la atmósfera, y a la vez, inhibir la fuga del electrolito eficazmente. Con esto, se espera aumentar el periodo de vida de la batería zinc-aire.

También se estudió la morfología de las fibras calcinadas por SEM y AFM, donde C4-8 y C2-9 presentaron un diámetro promedio de 140-174 nm y 94-135 nm, respectivamente. Se identificó un ordenamiento mayor en la muestra C2-9, lo cual permitió tener un mejor contacto óhmico entre la GDL y la capa catalítica; asimismo, las nanofibras de la muestra C2-9 presentaron un diámetro inferior, aumentando así el área superficial y la formación de sitios activos de O₂ en fase gaseosa, lo que facilita su desplazamiento eficaz hacia la capa catalítica. En consecuencia, C2-9 presentó una ventaja superior para su aplicación como GDL en las baterías zinc-aire.

Se realizaron tres tipos de ensamblaje para las baterías zinc-aire, utilizando la muestra C2-9 como GDL y el electrodo de carbón sotel como capa catalítica, y se midieron los voltajes con multímetro. El primer ensamble consistió en una batería construida capa a capa expuesta al ambiente, cuyo voltaje fue de 1.25 V. El segundo, en una batería dentro de un contenedor con 1.29 V y, por último, una batería en una atmósfera controlada de O_2 , cuyo potencial fue de 1.33 V, bajo una atmósfera controlada de O_2 . Con esto se comprobó que el camino de dos electrones fue predilecto para el funcionamiento de la batería zinc-aire, lo cual es característico de las baterías zinc-aire con electrodos de puro carbono poroso.

Literatura citada

- Alarifi, I. M., Alharbi, A., Khan, W. S., Swindle, A., & Asmatulu, R. (2015). *Thermal, electrical and surface hydrophobic properties of electrospun polyacrylonitrile nanofibers for structural health monitoring*. *Materials*, 8(10). <https://doi.org/10.3390/ma8105356>
- Arshad, S. N., Naraghi, M., & Chasiotis, I. (2011). Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile. *Carbon*, 49(5). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.056>
- Balakrishnan, M., Shrestha, P., Ge, N., Lee, C., Fahy, K. F., Zeis, R., Schulz, V. P., Hatton, B. D., & Bazylak, A. (2020). *Designing Tailored Gas Diffusion Layers with Pore Size Gradients via Electrospinning for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. *ACS Applied Energy Materials*, 3(3). <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02371>
- Batool, N., Ahmad, N., Liu, J., Han, X. F., Zhang, T. H., Wang, W. T., Yang, R., & Tian, J. H. (2021). *Electrospun nanofibers and their applications in rechargeable zinc-air batteries*. En *Materials Chemistry Frontiers*, 5(7). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0qm01003k>
- Bedane, A. H., Eić, M., Farmahini-Farahani, M., & Xiao, H. (2016). *Theoretical modeling of water vapor transport in cellulose-based materials*. *Cellulose*, 23(3). <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0917-y>
- Bell, E. (2021). *Fabrication and Characterization of Novel Zinc Air Battery Cathodes Using Electrospinning and Electrospraying Techniques*. [Tesis de Maestría en Ciencias aplicadas]. University of Waterloo. http://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/16782/Bell_Ellsworth.pdf?sequence=3&isAllowed=y
- Borchers, N., Clark, S., Horstmann, B., Jayasayee, K., Juel, M., & Stevens, P. (2021). *Innovative zinc-based batteries*. En *Journal of Power Sources*, 484. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229309>
- Cai, J., Li, W., Zhao, P., Yu, J., & Yang, Z. (2018). *Low-cost and high-performance electrospun carbon nanofiber film anodes*. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(3). <https://doi.org/10.20964/2018.03.43>
- Chen, P., Zhang, K., Tang, D., Liu, W., Meng, F., Huang, Q., & Liu, J. (2020). *Recent Progress in Electrolytes for Zn–Air Batteries*. En *Frontiers in Chemistry*, 8. Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00372>
- Chen, W., Meng, X. T., Wang, H. H., Zhang, X. Q., Wei, Y., Li, Z. Y., Li, D., Zhang, A. P., & Liu, C. F. (2019). *A feasible way to produce carbon nanofiber by electrospinning from sugarcane bagasse*. *Polymers*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/polym11121968>
- Chen, X., Yan, Z., Yu, M., Sun, H., Liu, F., Zhang, Q., Cheng, F., & Chen, J. (2019). *Spinel oxide nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon nanofibers as a robust and self-standing bifunctional oxygen cathode for Zn-air batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(43). <https://doi.org/10.1039/c9ta09873a>

- Chevalier, S., Lavielle, N., Hatton, B. D., & Bazylak, A. (2017). Novel electrospun gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells: Part I. *Fabrication, morphological characterization, and in situ performance*. *Journal of Power Sources*, 352. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.098>
- Dankeaw, A., Ksapabutr, B., & Panapoy, M. (2008). *Electrical Conductivity of PAN-based Carbon Nanofibers Prepared by Electrospinning Method*. *En Thammasat Int. J. Sc. Tech*, 13. <https://www.researchgate.net/publication/265155751>
- Davari, E., & Ivey, D. G. (2018). *Bifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries*. *En Sustainable Energy and Fuels*, 2. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7se00413c>
- Ding, J., Zhang, J., Li, J., Li, D., Xiao, C., Xiao, H., Yang, H., Zhuang, X., & Chen, X. (2019). *Electrospun polymer biomaterials*. *En Progress in Polymer Science*, 90. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.01.002>
- Frank, E., Ingildeev, D., & Buchmeiser, M. R. (2017). *High-performance PAN-based carbon fibers and their performance requirements*. *En Structure and Properties of High-Performance Fibers*. Elsevier Inc, 2. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100550-7.00002-4>
- Gordon B., A., Hampson, N. A., & Marshall, A. (1974). *Concentrated Potassium Zincate Solutions studied using Laser Raman Spectroscopy and Potentiometry*. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 70. <https://doi.org/10.1039/F29747001978>
- Han, C., Li, W., Liu, H. K., Dou, S., & Wang, J. (2019). *Design strategies for developing non-precious metal based bi-functional catalysts for alkaline electrolyte-based zinc-air batteries*. *En Materials Horizons*, 6(9). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9mh00502a>
- Hiralal, P., Imaizumi, S., Unalan, H. E., Matsumoto, H., Minagawa, M., Rouvala, M., Tanioka, A., & Amaratunga, G. A. J. (2010). *Nanomaterial-enhanced all-solid flexible zinc-carbon batteries*. *ACS Nano*, 4(5). <https://doi.org/10.1021/nn901391q>
- Ji, D., Fan, L., Li, L., Peng, S., Yu, D., Song, J., Ramakrishna, S., & Guo, S. (2019). *Atomically Transition Metals on Self-Supported Porous Carbon Flake Arrays as Binder-Free Air Cathode for Wearable Zinc-Air Batteries*. *Advanced Materials*, 31(16). <https://doi.org/10.1002/adma.201808267>
- Ki, C. S., Baek, D. H., Gang, K. D., Lee, K. H., Um, I. C., & Park, Y. H. (2005). *Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution*. *Polymer*, 46(14). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.040>
- Kim, C., Park, S. H., Cho, J. I., Lee, D. Y., Park, T. J., Lee, W. J., & Yang, K. S. (2004). *Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(11). <https://doi.org/10.1002/jrs.1233>
- Kunzmann, C., Moosburger-Will, J., & Horn, S. (2016). *High-resolution imaging of the nanostructured surface of polyacrylonitrile-based fibers*. *Journal of Materials Science*, 51(21),. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0197-9>

- Lee, J., Kwon, H., Seo, J., Shin, S., Koo, J. H., Pang, C., Son, S., Kim, J. H., Jang, Y. H., Kim, D. E., & Lee, T. (2015). *Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics*. *Advanced Materials*, 27(15). <https://doi.org/10.1002/adma.201500009>
- Leong, K. W., Wang, Y., Ni, M., Pan, W., Luo, S., & Leung, D. Y. C. (2022). *Rechargeable Zn-air batteries: Recent trends and future perspectives*. *En Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111771>
- Lin, Z.-X., Lu, Y.-T., Lai, C.-Y., & Hu, C.-C. (2021). *Polyvinyl Alcohol-Based Gel Electrolytes with High Water Content for Flexible Zinc-Air Batteries with High Rate Capability*. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(10). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2ac4>
- Liu, D., Tong, Y., Yan, X., Liang, J., & Dou, S. X. (2019). *Recent Advances in Carbon-Based Bifunctional Oxygen Catalysts for Zinc-Air Batteries*. *En Batteries and Supercaps*, 2(9). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/batt.201900052>
- Liu, Q., Wang, Y., Dai, L., & Yao, J. (2016). *Scalable Fabrication of Nanoporous Carbon Fiber Films as Bifunctional Catalytic Electrodes for Flexible Zn-Air Batteries*. *Advanced Materials*, 28(15). <https://doi.org/10.1002/adma.201506112>
- Malik, R., Garg, T., Goyal, A. K., & Rath, G. (2015). *Polymeric nanofibers: Targeted gastro-retentive drug delivery systems*. *En Journal of Drug Targeting*, 23(2). Informa Healthcare. <https://doi.org/10.3109/1061186X.2014.965715>
- Megelski, S., Stephens, J. S., Bruce Chase, D., & Rabolt, J. F. (2002). *Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers*. *Macromolecules*, 35(22). <https://doi.org/10.1021/ma020444a>
- Mrozik, W., Rajaeifar, M. A., Heidrich, O., & Christensen, P. (2021). *Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries*. *En Energy and Environmental Science*, 14(12). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1ee00691f>
- Nadri, S., Nasehi, F., & Barati, G. (2017). *Effect of parameters on the quality of core-shell fibrous scaffold for retinal differentiation of conjunctiva mesenchymal stem cells*. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 105(1). <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35897>
- Nagy, T., Nagy, L., Erdélyi, Z., Baradács, E., Deák, G., Zsuga, M., & Kéki, S. (2022). *Environmentally friendly high performance Zn-air rechargeable battery using cellulose derivatives: A 3D-printed prototype*. *Journal of Energy Storage*, 49. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104173>
- Neburchilov, V., & Zhang, J. (2017). *Metal-air and metal-sulfur batteries: fundamentals and applications*. CRC Press. <https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.1201/9781315372280-4>
- Niu, Q., Chen, B., Guo, J., Nie, J., Guo, X., & Ma, G. (2019). *Flexible, Porous, and Metal-Heteroatom-Doped Carbon Nanofibers as Efficient ORR Electrocatalysts for Zn-Air Battery*. *Nano-Micro Letters*, 11(1). <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0238-4>

- Pandey, J. K., Takagi, H., Nakagaito, A. N., & Kim, H.-J. (2015). *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application, C: Polymer Nanocomposites of Cellulose Nanoparticles*. Springer.
- Parker, J. F., Ko, J. S., Rolison, D. R., & Long, J. W. (2018). *Translating Materials-Level Performance into Device-Relevant Metrics for Zinc-Based Batteries*. En *Joule*, 2(12). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.11.007>
- Pei, Z., Yuan, Z., Wang, C., Zhao, S., Fei, J., Wei, L., Chen, J., Wang, C., Qi, R., Liu, Z., & Chen, Y. (2020). *A Flexible Rechargeable Zinc–Air Battery with Excellent Low-Temperature Adaptability*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 59(12). <https://doi.org/10.1002/anie.201915836>
- Peng, S., & Robert Ilango, P. (2020). *Electrospinning of Nanofibers for Battery Applications*. Springer.
- Qanati, M. V., Rasooli, A., & Rezvani, M. (2022). *Main structural and mechanical properties of electrospun PAN-based carbon nanofibers as a function of carbonization maximum temperature*. *Polymer Bulletin*, 79(1). <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03520-w>
- Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F., & Mustafa, A. (2007). *A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber*. *En Polymer Degradation and Stability*, 92(8). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
- Ruiz-Marizcal, J. M., Contreras, E., Diaz, M., Dominguez, D., Borbon-Nuñez, H. A., Tiznado, H., Alonso-Nunez, G., Contreras, O. E., Oropeza-Guzmán, M. T., & Romo-Herrera, J. M. (2020). *Modifying nitrogen species of nitrogen-doped carbon nanotubes by thermal annealing to explore their role in the triiodide reduction reaction*. *Carbon*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.009>
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo W.E., Yong, T., Ma, Z., Ramaseshan. R. (2006). *Electrospun nanofibers: solving global issues*. *Materials Today*, 9. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71389-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71389-X).
- Salahuddin, M., Uddin, M. N., Hwang, G., & Asmatulu, R. (2018). *Superhydrophobic PAN nanofibers for gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells for cathodic water management*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(25). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.229>
- Santos, F., Tafur, J. P., Abad, J., & Fernández Romero, A. J. (2019). *Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 850. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113380>
- Schröder, D. (2016). *Analysis of reaction and transport processes in zinc air batteries*. En *Analysis of Reaction and Transport Processes in Zinc Air Batteries*. Springer Fachmedien. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-12291-1>
- Sharma, C. S., Katepalli, H., Sharma, A., & Madou, M. (2011). *Fabrication and electrical conductivity of suspended carbon nanofiber arrays*. *Carbon*, 49(5). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.058>

- Shim, J., Lopez, K. J., Sun, H. J., Park, G., An, J. C., Eom, S., Shimpalee, S., & Weidner, J. W. (2015). *Preparation and characterization of electrospun LaCoO₃ fibers for oxygen reduction and evolution in rechargeable Zn–air batteries*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0868-2>
- Sill, T. J., & von Recum, H. A. (2008). *Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering*. *En Biomaterials*, 29(13). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011>
- Sumboja, A., Chen, J., Ma, Y., Xu, Y., Zong, Y., Lee, P. S., & Liu, Z. (2019). *Sulfur-Rich Colloidal Nickel Sulfides as Bifunctional Catalyst for All-Solid-State, Flexible and Rechargeable Zn-Air Batteries*. *ChemCatChem*, 11(4). <https://doi.org/10.1002/cctc.201802013>
- Topuz, F., & Uyar, T. (2017). *Electrospinning of gelatin with tunable fiber morphology from round to flat/ribbon*. *Materials Science and Engineering C*, 80. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.001>
- Tran, T. N. T., Chung, H. J., & Ivey, D. G. (2019). *A study of alkaline gel polymer electrolytes for rechargeable zinc–air batteries*. *Electrochimica*, 327. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135021>
- Tsehaye, M. T., Alloin, F., Iojoiu, C., Tufa, R. A., Aili, D., Fischer, P., & Velizarov, S. (2020). *Membranes for zinc-air batteries: Recent progress, challenges and perspectives*. *Journal of Power Sources*, 475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228689>
- Wang, G., Pan, C., Wang, L., Dong, Q., Yu, C., Zhao, Z., & Qiu, J. (2012). *Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization*. *Electrochimica*, 69. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.066>
- Wen, Y., Kok, M. D. R., Tafoya, J. P. V., Sobrido, A. B. J., Bell, E., Gostick, J. T., Herou, S., Schlee, P., Titirici, M. M., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., & Jervis, R. (2021). *Electrospinning as a route to advanced carbon fibre materials for selected low-temperature electrochemical devices: A review*. *En Journal of Energy Chemistry*, 59. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.014>
- Wu, M., Wang, Q., Li, K., Wu, Y., & Liu, H. (2012). *Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers*. *Polymer Degradation and Stability*, 97(8). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.001>
- Wu, M., Zhang, G., Wu, M., Prakash, J., & Sun, S. (2019). *Rational design of multifunctional air electrodes for rechargeable Zn–Air batteries: Recent progress and future perspectives*. *En Energy Storage Materials*, 21. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.018>
- Xu, Y., Zhang, Y., Guo, Z., Ren, J., Wang, Y., & Peng, H. (2015). *Flexible, Stretchable, and Rechargeable Fiber-Shaped Zinc-Air Battery Based on Cross-Stacked Carbon Nanotube Sheets*. *Angewandte Chemie*, 127(51). <https://doi.org/10.1002/ange.201508848>
- Xue, J., Xie, J., Liu, W., & Xia, Y. (2017). *Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications*. *Accounts of Chemical Research*, 50(8). <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00218>

- Yang, D., Chen, D., Jiang, Y., Ang, E. H., Feng, Y., Rui, X., & Yu, Y. (2021). *Carbon-based materials for all-solid-state zinc–air batteries*. En *Carbon Energy*, 3(1). <https://doi.org/10.1002/cey2.88>
- Yang, D. S., Chaudhari, S., Rajesh, K. P., & Yu, J. S. (2014). *Preparation of nitrogen-doped porous carbon nanofibers and the effect of porosity, electrical conductivity, and nitrogen content on their oxygen reduction performance*. *ChemCatChem*, 6(5). <https://doi.org/10.1002/cctc.201400035>
- Yao, Y., Wu, H., Huang, L., Li, X., Yu, L., Zeng, S., Zeng, X., Yang, J., & Zou, J. (2017). *Nitrogen-enriched hierarchically porous carbon nanofiber network as a binder-free electrode for high-performance supercapacitors*. *Electrochimica*, 246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.094>
- Yu, J., Li, B. Q., Zhao, C. X., Liu, J. N., & Zhang, Q. (2020). *Asymmetric Air Cathode Design for Enhanced Interfacial Electrocatalytic Reactions in High-Performance Zinc–Air Batteries*. *Advanced Materials*, 32(12). <https://doi.org/10.1002/adma.201908488>
- Zhang, J., Zhou, Q., Tang, Y., Zhang, L., & Li, Y. (2019). *Zinc-air batteries: Are they ready for prime time?* *Chemical Science*, 10(39). <https://doi.org/10.1039/c9sc04221k>
- Zhang, X., & Wang, L. (2021). *Research progress of carbon nanofiber-based precious-metal-free oxygen reaction catalysts synthesized by electrospinning for Zn-Air batteries*. En *Journal of Power Sources*, 507. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230280>
- Zhang, X.-B. (2018). *Metal-Air Batteries : Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH
- Zhu, Y., Yue, K., Xia, C., Zaman, S., Yang, H., Wang, X., Yan, Y., & Xia, B. Y. (2021). *Recent Advances on MOF Derivatives for Non-Noble Metal Oxygen Electrocatalysts in Zinc-Air Batteries*. En *Nano-Micro Letters*, 13(1). <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00669-5>
- Zussman, E., Chen, X., Ding, W., Calabri, L., Dikin, D. A., Quintana, J. P., & Ruoff, R. S. (2005). *Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers*. *Carbon*, 43(10). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.031>