

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE ALEACIONES DE
ALUMINIO PARA SER EMPLEADAS EN BATERÍAS DE ALUMINIO-AIRE CON
ELECTROLITO DE GEL ALCALINO**

TRABAJO FINAL DE GRADUACIÓN PARA OPTAR POR EL GRADO DE
LICENCIATURA EN QUÍMICA

JHON PANIAGUA ROJAS

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

Dedicatoria

Dedicado a mi familia por su paciencia y apoyo incondicional en este proyecto y en mi vida personal. También a mi círculo de amigos y amigas que han sido parte fundamental de mi crecimiento personal.

Agradecimientos

Al *Dr.* Diego González Flores por la colaboración, aprendizaje, paciencia y motivación hacia mi persona para concluir este proyecto.

A la *Dra.* Mavis Montero Villalobos por brindarme la oportunidad de presentar este proyecto, así como por toda la colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Al *Dr.* Roberto Urcuyo Solorzano por la anuente colaboración y corrección del presente trabajo.

A la *M. Sc* Anyie Atencio Estrada por los valiosos consejos y recomendaciones para poder desarrollar este proyecto de la mejor manera.

A Mario Molina Porras del CELEQ por su constante colaboración en el diseño y confección de los modelos 3D de las celdas.

Al *M. Sc* Joaquín González Hernández y al *Dr.* Jorge Cubero Sesin por suplir las muestras de aluminio utilizadas en este proyecto.

Al Centro de Electroquímica y Energía Química de la Universidad de Costa Rica y a todo su equipo laboral por brindarme las instalaciones para medir y desarrollar este trabajo.

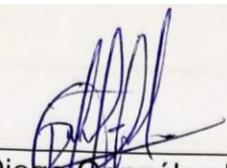
A la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica.

A la Escuela de Ingeniería en Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

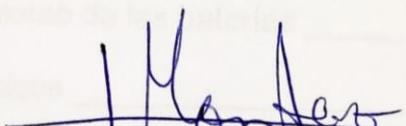
Y a todas aquellas personas que de una u otra manera estuvieron involucradas en la culminación de este proyecto.

Esta tesis fue sometida a la consideración de la Escuela de Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Química.

Sustentante: Jhon Paniagua Rojas



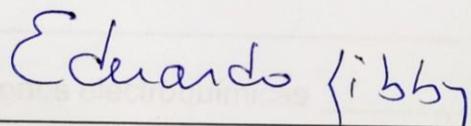
Dr. Diego González Flores
Director de tesis



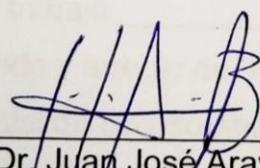
Dra. Mavis Montero Villalobos
Asesor



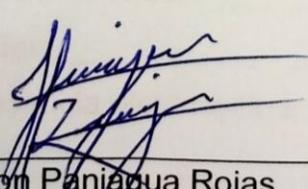
Dr. Roberto Urcuyo Solórzano
Asesor



Dr. Eduardo Libby Hernández
Miembro del tribunal examinador



Dr. Juan José Araya Barrantes
Director de la Escuela de Química



Jhon Paniagua Rojas
Postulante

Tabla de contenidos

<i>Resumen</i>	<i>viii</i>
<i>Índice de figuras</i>	<i>ix</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>xiv</i>
<i>Abreviaturas</i>	<i>xv</i>
1. Introducción	1
1.1 Principio de funcionamiento de las baterías	1
1.2 Conceptos electroquímicos	3
1.2.1 Corriente, potencial y resistencia	3
1.2.2 Potencia y densidad energética	4
1.3 Baterías Al-aire	5
1.4 Producción de aluminio comercial	9
1.5 Tasa de penetración corrosiva	12
1.6 Mediciones electroquímicas	12
2. Marco Teórico	16
2.1 Capítulo 1: Mediciones electroquímicas	16
2.1.1 Arreglo y tipos de electrodos	16
2.1.1.1 Electrodo de referencia	16
2.1.1.2 Electrodo de trabajo	19
2.1.1.3 Contraelectrodo y arreglo de 3 electrodos	19
2.1.2 Curvas de potencial de circuito abierto (OCP)	21
2.1.3 Curvas de polarización	21
2.1.3.1 Potencial y corriente de corrosión	22
2.1.3.2 Extrapolación de Tafel	23
2.1.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	26
2.1.5 Métodos galvanostáticos	29
2.1.5.1 Cronopotenciometría	29

2.1.5.2 Cronopotenciometría de rampas de corriente	30
2.1.5.3 Curva de descarga de capacidad eléctrica	30
2.1.6 Tasa de penetración corrosiva (CPR)	31
2.2 Capítulo 2: Batería Al-aire	32
2.2.1 Componentes internos de la celda	32
2.2.1.1 Ánodo	32
2.2.1.2 Cátodo	35
2.2.1.3 Electrolito	37
2.2.2 Componentes externos de la celda	39
2.2.2.1 Soporte estructural de la celda	39
2.2.2.2 Colectores de electrones	40
2.2.4 Parámetros electroquímicos de la celda Al-aire	40
2.2.4.1 Voltaje operativo	40
2.2.4.2 Densidad energética	41
3. Metodología	42
3.1 Materiales	42
3.2 Mediciones electroquímicas de ánodos de aluminio	42
3.2.1 Preparación de ánodos	42
3.2.1 Tasa de penetración corrosiva	43
3.2.2 Curvas de polarización y OCP	43
3.3 Preparación de la celda Al-aire	45
3.3.1 Electrodo	45
3.3.2 Preparación del electrolito de hidrogel alcalino	45
3.2.3 Ensamblaje	45
3.3 Mediciones electroquímicas de la celda Al-aire	46
4. Discusión de resultados	48
4.1 Rendimiento electroquímico y estabilidad a la corrosión	48
4.2 Rendimiento de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg	51

5. Conclusiones	56
6. Bibliografía	57
7. Anexos	76
7.1 Tablas de resultados	76
7.2 Mediciones electroquímicas	78
7.3 Curvas de polarización potenciodinámica	81

Resumen

El incremento descontrolado de emisiones de CO₂ y los estragos climáticos asociados a este gas, ha impulsado a la comunidad científica a una nueva postura con respecto a la generación, distribución y almacenamiento de la energía. En este contexto, el presente trabajo expone el desarrollo de una batería de aluminio-aire de electrolito de gel alcalino como una posible herramienta para contribuir con la demanda energética. Para esto se caracterizó mediante ensayos de pérdida de masa y curvas de polarización potenciodinámica a siete muestras de aluminio (Al-2 % Fe, Al-3 % Mg, Al 1050, Al 6063, Al 5052, Al 4N_{barra} y Al 4N_{polvo}) con estructura de grano fino (UFG) y grano grueso (CG). Donde la muestra UFG Al-3 % Mg mostró las mejores prestaciones anticorrosivas.

Para la batería Al-aire se escogió la muestra de UFG Al-3 % Mg como ánodo, se empleó un cátodo comercial para celdas metal-aire y un electrolito de gel alcalino que fue confeccionado a partir de una solución de KOH polimerizada con ácido acrílico y MBA. La estructura de la celda fue impresa mediante impresión 3D con Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). Además, se analizó el rendimiento de la batería mediante mediciones de EIS, cronopotenciometría y descarga galvanostática a una tasa de descarga de 2 mA cm⁻². La batería llegó a obtener un voltaje operativo de 1.7 V, una densidad energética de 1407 mA h g⁻¹ y un tiempo de vida de 70 h.

Para la ejecución de este estudio se contó con el apoyo del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) y la Escuela de Ingeniería de Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Índice de figuras

Figura 1. Esquema general de una batería comercial alcalina. _____	2
Figura 2. Esquema de prensa industrial para enfriamiento de aluminio (Die Casting). _____	10
Figura 3. Esquema de equipo de microestructuración de metales (High Pressure Torsion). _____	11
Figura 4. Regiones de una curva de polarización. _____	13
Figura 5. Celda electroquímica de electrolito polimérico (a) y su circuito equivalente para medición de EIS (b). _____	15
Figura 6. Esquema de un electrodo estándar de hidrógeno. _____	17
Figura 7. Esquema de los electrodos de referencia de Ag/AgCl (izquierda) y calomel (derecha). _____	18
Figura 8. Circuito equivalente de una celda electroquímica con configuración de 3 electrodos. _____	20
Figura 9. Curva de polarización potenciodinámica modelada con la ecuación de Butler-Völmer. _____	24
Figura 10. Regresión lineal de las rectas anódica y catódica en una curva de polarización potenciodinámica modelada con la ecuación de Tafel. _____	25
Figura 11. Desfase de la corriente respecto al voltaje en un circuito capacitivo. _	27
Figura 12. Diagrama de impedancia de Nyquist. _____	28
Figura 13. Estructura de una aleación de Al-3 % Mg antes de procesado HPT (a) y después de procesado HPT (b-c). _____	35
Figura 14. Esquema general de las capas de un electrodo de aire para baterías Metal-aire. _____	36
Figura 15. Medidas de la celda confeccionada en impresión 3D para la batería Al-aire. _____	39

Figura 16. Montaje de la celda para las curvas de polarización potenciodinámica y OCP. (1) RE de Ag/AgCl, (2) WE de CG Al-3 % Mg, (3) CE de platino, (4) cobertura polimérica de PMMA para proteger el lagarto del KOH.	44
Figura 17. Procesado del área no expuesta a la corrosión de un ánodo de UFG Al-3 % Mg mediante Adobe Photoshop.	44
Figura 18. Esquema del montaje de la celda Al-aire (a-b), vista lateral de la celda Al-aire ensamblada (c).	46
Figura 19. Respuesta electroquímica de las muestras de aluminio en el ensayo de CPR.	48
Figura 20. Correlación entre la respuesta del CPR con el E_{corr} de las muestras UFG de aluminio.	49
Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras: UFG Al 4N _{Barra} , UFG Al-3 % Mg y CG Al-3 % Mg.	50
Figura 22. Curva de descarga de una batería Al-aire ensamblada con ánodo UFG Al-3 % Mg a una tasa de descarga de 2.0 mA cm ⁻² (rojo=1484 W h kg ⁻¹ ; azul=1254 W h kg ⁻¹ ; verde=1708 W h kg ⁻¹).	51
Figura 23. Grafica de cronopotenciometrías de rampas de corriente de una batería Al-aire ensamblada con ánodo UFG Al-3 % Mg (a=15 mA cm ⁻² ; b=18 mA cm ⁻² , c=30 mA cm ⁻²).	52
Figura 24. Circuito equivalente de la batería Al-aire con electrolito de hidrogel alcalino y ánodo de UFG Al-3 % Mg.	53
Figura 25. Diagrama de Bode (a) y Nyquist (b) de la batería Al-aire con ánodo de UFG Al-3 % Mg.	54
Figura 26. Variación de las resistencias R1, R2 y R3 de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg durante la medición de EIS.	55
Figura 27. Cronopotenciometría de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg a una tasa de descarga de 2.0 mA cm ⁻² .	55

Figura A1. Relación entre potencial y corriente de corrosión de ánodos de aluminio con microestructura UFG. _____	78
Figura A2. Diagrama de Nyquist de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg a una tasa de descarga de 2.0 mA cm ⁻² (Medición 2). _____	78
Figura A3. Cronopotenciometría de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg a una tasa de descarga de 2.0 mA cm ⁻² (Medición 2). _____	79
Figura A4. Variación de las capacitancias internas de la batería Al-air con ánodo de UFG Al-3 % Mg. _____	79
Figura A5. Variación del OCP de la batería Al-air con ánodo de UFG Al-3 % Mg en ensayo de desarga galvanostática con tasa de descarga de 2.0 mA cm ⁻² . _____	80
Figura A6. Curvas potenciodinámicas de muestras de aluminio en KOH 4 mol L ⁻¹ . _____	81
Figura A7. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-2 % Fe en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 1). _____	81
Figura A8. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-2 % Fe en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 2). _____	82
Figura A9. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-2 % Fe en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 3). _____	82
Figura A10. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 5052 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 1). _____	83
Figura A11. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 5052 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 2). _____	83
Figura A12. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 5052 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 3). _____	84
Figura A13. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 1050 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 1). _____	84

Figura A14. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 1050 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 2).	85
Figura A15. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 1050 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 3).	85
Figura A16. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al 6063 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 1).	86
Figura A17. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al 6063 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 2).	86
Figura A18. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al 6063 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 3).	87
Figura A19. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 6063 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 1).	87
Figura A20. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 6063 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 2).	88
Figura A21. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 6063 en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 3).	88
Figura A22. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N _{Barra} en KOH 4 mol L ⁻¹ ¹ (Medición 1).	89
Figura A23. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N _{Barra} en KOH 4 mol L ⁻¹ ¹ (Medición 2).	89
Figura A24. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N _{Barra} en KOH 4 mol L ⁻¹ ¹ (Medición 3).	90
Figura A25. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N _{Polvo} en KOH 4 mol L ⁻¹ ¹ (Medición 1).	90
Figura A26. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N _{Polvo} en KOH 4 mol L ⁻¹ ¹ (Medición 2).	91

Figura A27. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N _{Polvo} en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 3).	91
Figura A28. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 1).	92
Figura A29. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 2).	92
Figura A30. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 3).	93
Figura A31. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 1).	93
Figura A32. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 2).	94
Figura A33. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L ⁻¹ (Medición 3).	94

Índice de tablas

Tabla 1. Elementos principales presentes en las aleaciones de aluminio. _____	8
Tabla 2. Composición química de las muestras de aluminio. _____	42
Tabla A1. Parámetros potenciodinámicos para las muestras de aluminio en KOH 4 mol L ⁻¹ . _____	76
Tabla A2. Diferenciales de masa corroída para las muestras de aluminio con estructura CG y UFG en KOH 4 mol L ⁻¹ . _____	77
Tabla A3. Densidad energética de la batería Al-aire con ánodo de UFG Al-3 % Mg. _____	77

Abreviaturas

OCP	potencial de circuito abierto
E_p	potencial eléctrico
CPR	taza de penetración corrosiva (corrosion penetration rate)
EIS	espectroscopía de impedancia electroquímica (electrochemical impedance spectroscopy)
RE	electrode de referencia (reference electrode)
WE	Electrodo de trabajo (work electrode)
CE	contra electrode (counter-electrode)
HPT	torsion de alta presión (high pressure torsion)
UFG	grano ultra fino (ultra-fine grain)
CG	grano grueso (cross grain)
LIB	batería de ion litio (lithium-ion battery)
SHE	electrodo estándar de hidrógeno (standard hydrogen electrode)
I_a	corriente anódica
I_c	corriente catódica
E_{corr}	potencial de corrosión
I_{corr}	corriente de corrosión
HIPS	poliestireno de alto impacto (high impact polystyrene)
PTFE	politetrafluoroetileno
MBA	N, N'-metileno-(bisacrilamida)

1. Introducción

1.1 Principio de funcionamiento de las baterías

El desarrollo de la celda electroquímica ha sido uno de los grandes éxitos de la investigación científica. Las celdas y baterías han permitido el desarrollo de la electrónica portátil, la cual ha cambiado significativamente la economía, los hábitos y el modo de vida de millones de personas. Con frecuencia tanto el concepto de celda electroquímica como de batería se emplean de manera indistinta, debido en parte a la similitud de ambos términos. Una celda electroquímica es un dispositivo que aprovecha la movilización de cargas eléctricas durante las reacciones de oxidación-reducción (reacciones redox) para entregar energía eléctrica. Mientras que una batería es un conjunto de estas celdas electroquímicas acopladas dentro de un recipiente^[1].

Por definición, una reacción redox es toda reacción de transferencia de electrones desde una especie química que los dona (agente reductor) hacia otra especie que los recibe (agente oxidante) provocando un cambio en los estados de oxidación de ambas especies^[2]. Las celdas electroquímicas aprovechan estos flujos de electrones que ocurren durante las reacciones redox para generar trabajo eléctrico.

Las celdas como mínimo poseen 4 elementos básicos: cátodo, ánodo, puente salino y electrolito. El concepto de cátodo y ánodo es similar, ambos son electrodos, pero con la diferencia que el ánodo capta los electrones del agente reductor, mientras el cátodo entrega esos electrones al agente oxidante. Por esta razón, dentro de la pila eléctrica hay dos sistemas, uno conformado por el cátodo y el agente oxidante y otro formado por el ánodo y el agente reductor. Dentro de la celda ambos sistemas necesitan estar separados y solo entran en contacto directo cuando la celda forma parte de un circuito cerrado externo. Si por algún motivo internamente hay contacto eléctrico entre el sistema del cátodo con el del ánodo la batería se autodescargaría.

El electrolito es una capa divisora que precisamente evita el contacto directo entre el sistema del cátodo con el del ánodo. Técnicamente el electrolito cumple dos

funciones, la primera es mantener una resistencia suficientemente alta para reducir al máximo cualquier flujo de electrones y la segunda es ser capaz de permitir el paso de contraiones generados durante la reacción redox para evitar la polarización del ánodo y el cátodo^[2]. El electrolito puede ser sólido, líquido o un coloide dependiendo de las necesidades de la batería, tipos de materiales y arreglo de los componentes internos.

En algunas celdas el agente reductor y el ánodo son la misma sustancia. Por ejemplo, la batería alcalina (**Figura 1**) el agente reductor es una lámina de zinc que al mismo tiempo se emplea como ánodo. También se puede tener cátodo y agente oxidante en una misma sustancia, como la celda de zinc-cobre donde el cobre cumple ambas funciones.

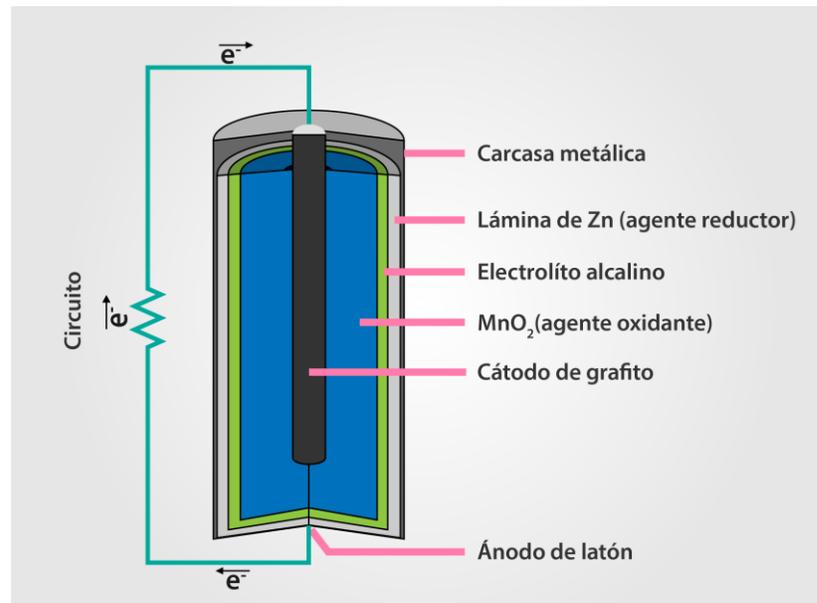


Figura 1. Esquema general de una batería comercial alcalina.

La celda agota su tiempo de vida cuando la cantidad de cargas del agente reductor o del agente oxidante se agotan por completo. En las pilas alcalinas y pilas secas este proceso es irreversible, es decir, no se puede aplicar un voltaje externo para recargar la batería nuevamente. Las celdas recargables sí permiten reversibilidad,

aunque con el tiempo llega a un punto donde los agentes internos se oxidan o reducen de manera definitiva.

1.2 Conceptos electroquímicos

1.2.1 Corriente, potencial y resistencia

En general, cualquier flujo de cargas (iones, electrones o protones) se le llama corriente eléctrica (i), pero cuando dichas cargas son debidamente cuantificadas y se expresan como una función del tiempo ($\frac{dQ}{dt}$) se define de manera formal como intensidad eléctrica (I), cuya unidad de medida es el Amperio (A)^[3]. Cuando la intensidad eléctrica se divide entre el área trasversal de un material conductor se obtiene otra magnitud vectorial definida como densidad de corriente (j), la cual resulta más útil cuando se requiere escalar una corriente entre electrodos o cables conductores de diferente tamaño.

Todo material presenta una oposición al flujo de corriente eléctrica, dicha oposición se denomina resistencia (R) y su unidad es el Ohm (Ω). Debido a que una batería está compuesta por varios elementos conductores, las celdas electroquímicas poseen varias resistencias internas como la resistividad del electrolito, la resistividad de los electrodos, así como de otros componentes internos. Por lo general, la resistencia de la batería es el aporte conjunto de todas las resistencias involucradas en el sistema^[3].

La corriente eléctrica además no se origina por si sola, sino que necesita de una fuerza motriz que promueva la movilización de las cargas. Esta fuerza motriz es el potencial eléctrico o voltaje (E_p) y se define como el trabajo o gradiente energético necesario para iniciar la movilización de una carga eléctrica por el espacio^[3], cuya unidad fundamental es el Voltio (V). Además, el potencial eléctrico se encuentra definido a través de la ley de Ohm como el producto de la resistencia por la intensidad eléctrica (**Ecuación 1**)^[3].

$$E_p = I \cdot R \quad [1]$$

Concretamente, en una batería la corriente es generada por la presencia de este gradiente energético que promueve la movilización de electrones de una especie a otra. La magnitud de dicho gradiente es variable en cada batería porque el voltaje depende de la interacción electroquímica de las especies utilizadas. En condiciones estándar el potencial eléctrico de un sistema ideal corresponde al diferencial de voltaje (ΔE_p) entre el potencial individual del proceso reductivo menos el potencial individual del proceso oxidativo (**Ecuación 2**)^[4].

$$\Delta E_p = E_{reducción} - E_{oxidación} \quad [2]$$

Estos potenciales individuales son indeterminables, debido a que no existe una forma convencional de medir el voltaje absoluto del proceso oxidativo o reductivo de manera aislada. A principios del siglo XX se estableció por convenio científico un valor de referencia con el cual se podía determinar de forma indirecta los potenciales individuales. El sistema que se escogió fue la reducción del ion hidronio a hidrógeno gaseoso y se estableció que tendría un potencial absoluto de 0.00 V^[4]. Actualmente, dichos potenciales individuales son llamados potenciales estándar de reducción (E^\ominus) y se emplean para cuantificar los valores teóricos de voltaje entre dos sustancias. Estos voltajes teóricos a su vez permiten analizar la eficiencia máxima que puede alcanzar un sistema electroquímico determinado.

1.2.2 Potencia y densidad energética

La potencia mecánica es definida como la razón de la energía de entrega de un sistema entre el tiempo^[5]. Esta relación posee unidades de Julios entre tiempo ($J s^{-1}$) pero por simplificación se engloba en una sola unidad denominada Watt (W). La potencia eléctrica (P) es equivalente a la mecánica solo que se calcula de manera diferente porque se obtiene del producto del voltaje con la intensidad eléctrica (**Ecuación 3**).

$$P = E_p I \quad [3]$$

También existen otras formas de expresar la capacidad energética como la carga eléctrica (C), la cual se define como la intensidad eléctrica que puede suministrar un sistema durante el tiempo de descarga, cuyas unidades son de Amperio por unidad de tiempo (Ah)^[5]. La densidad de energía (e) es otra manera de expresar la energía de entrega de una celda en función de su potencia (P), tiempo de descarga (t) y masa (m) conforme lo establece la **Ecuación 4**^[5].

$$e = \frac{P t}{m} \quad [4]$$

La densidad energética permite cuantificar el rendimiento de una celda electroquímica en función de su masa, lo cual resulta útil para establecer comparaciones con otras tecnologías. Por ejemplo, la celda de Pb-PbSO₄ posee una alta capacidad eléctrica (45 Ah), sin embargo, su densidad energética es muy baja (30 Wh kg⁻¹)^[6] debido a que el plomo es muy denso, casi 4 veces más denso que el aluminio y 20 veces más que el litio, otorgándole a la batería un peso excesivo. Por otro lado, las celdas de ion litio poseen una densidad energética mucho más alta (200 – 450 Wh kg⁻¹)^[7], por lo que son más rentables para dispositivos móviles y autos eléctricos. La densidad energética también se puede expresar en términos del volumen en lugar de la masa. Lo que permite evaluar con mejor detalle la capacidad energética en función del espacio que puede ocupar la celda.

1.3 Baterías Al-aire

Actualmente cerca del 29 % del mercado mundial es suplido por fuentes renovables^[8]. Pese a los esfuerzos por aumentar esta cuota, lo cierto es que la demanda energética crece más rápido que la oferta de generación de energía limpia^[8]. Por lo que resulta imposible que el sector energético pueda satisfacer toda la demanda con energía renovable, máxime que la mayoría de fuentes de energía limpia dependen de las condiciones ambientales que son variables y están fuera del alcance del control humano. Por tanto, su disponibilidad no es inmediata y se requiere con frecuencia de la quema de hidrocarburos para solventar la demanda

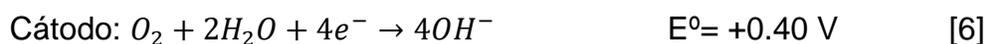
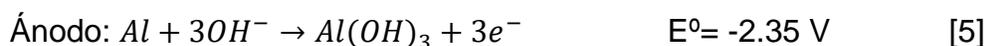
faltante. Las tecnologías de almacenamiento eléctrico pueden alivianar este problema guardando la energía limpia durante los picos de producción y suministrándola en los picos de mayor demanda.

Bajo este panorama las baterías son una opción atractiva, son eficientes, económicamente viables y algunas son recargables. Esta última característica ha sido de relevancia en los últimos 30 años con la aparición de las baterías de ion Litio (LIB). Sin embargo, es necesario desarrollar otras tecnologías que sean complementarias a las LIB para evitar la dependencia hacia litio que es un metal escaso en la corteza terrestre.

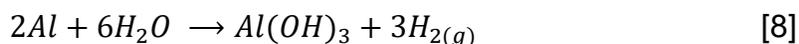
Las baterías metal-aire se presentan como una opción, dado a que son baratas y livianas puesto que uno de sus componentes es oxígeno ambiental. Se pueden fabricar de una variedad amplia de metales y en algunos casos sus desechos son reciclables. En la actualidad las baterías de metal-aire con mayor densidad energética son Li-aire (13300 Wh kg^{-1}), Al-aire (8140 Wh kg^{-1}), Mg-aire (6462 Wh kg^{-1}) y Zn-aire (1084 Wh kg^{-1})^[9,10]. De estas, solo la batería Zn-aire presenta actualmente un modelo comercialmente viable, debido a que los demás prototipos siguen en desarrollo^[11–14].

Las baterías de Al-aire atraen especial interés porque el aluminio tiene una alta densidad energética, no es inflamable, abunda en la corteza terrestre y es más barato que el litio, zinc y magnesio^[14]. Además, el Al tiene una alta densidad de energía volumétrica (8.04 Ah cm^{-3}) por encima de otros metales como Mg (3.83 Ah cm^{-3}), Li (2.06 Ah cm^{-3}) o Zn (5.85 Ah cm^{-3})^[15]. Esto significa que las baterías de aluminio pueden tener mayor eficiencia energética empleando menor volumen que el resto de metales, lo que las convierte en una solución adecuada para aplicaciones que requieren una larga autonomía como vehículos eléctricos.

La celda Al-aire emplea con frecuencia electrolitos alcalinos como NaOH y KOH, aunque también se pueden utilizar electrolitos neutros como NaCl. En medio básico la reacción general viene dada por la **Ecuación 7**.



La celda Al-aire posee un potencial teórico de 2.75 V aunque experimentalmente este potencial no se llega alcanzar. La disminución en el voltaje se explica por varias razones. La primera es la pasivación del ánodo provocado por la deposición de óxidos e hidróxidos de aluminio sobre su superficie. La pasivación provoca que se desplace el voltaje hacia valores más positivos lo que ralentiza la activación del aluminio. La segunda causa y de mayor peso es la reacción parasitaria que ocurre con el aluminio en medio alcalino en la que se forma hidrógeno gaseoso como subproducto (**Ecuación 8**)^[16,17].



La reacción parásita consume una porción de la energía total que almacena la batería y la transforma en hidrógeno, esto provoca pérdidas energéticas que se traducen en menor voltaje y corriente. Para resolver la disminución del rendimiento de la batería Al-aire existen dos enfoques principales. El primero consiste en agregar inhibidores de corrosión al electrolito como óxido de zinc^[18–20], sales de vanadato^[21–23], ácidos dicarboxílicos^[24] o hidroxiquinolina^[25] que permitan reducir la tasa de autocorrosión.

El segundo método consiste en mezclar aluminio con impurezas metálicas como Mg, Zn, In para aumentar el sobrepotencial de generación de hidrógeno y así disminuir la pasivación del ánodo. Por ejemplo, Moghanni et al.^[26] expuso que un ánodo de Al–Mg (0.9)–Zn (1.0)–Mn (0.1)–Bi (0.05)–In (0.02) (% peso) presentaba mejor actividad electroquímica y una tasa de corrosión 24 % menor que el Al puro en NaOH 4 mol L⁻¹. Del mismo modo, Wang et al.^[27] expuso que la aleación Al–Bi (0.15)–Pb (0.15)–Ga (0.036) mostraba una densidad de potencia hasta dos veces mayor (253.4 ± 2.5 mW cm⁻²) que el aluminio puro (108.5 ± 2.5 mW cm⁻²) en KOH 4 mol L⁻¹.

No obstante, muchas de las aleaciones con mejor rendimiento anticorrosivo son difíciles de obtener porque todavía están en desarrollo o son muy caras de producir. Una alternativa es utilizar aleaciones comerciales, las cuales en algunos casos poseen bajas tasas de corrosión y son económicamente accesibles. De acuerdo a la Aluminum Association^[28] el aluminio comercial se clasifica en ocho categorías de acuerdo a las impurezas metálicas con los que se mezcla.

Tabla 1. Elementos principales presentes en las aleaciones de aluminio.

Serie	Aleación
1000	Al puro (>99.0 %)
2000	Al-Cu
3000	Al-Si-Mg; Al-Si-Cu; Al-Si-Cu-Mg
4000	Al-Si
5000	Al-Mg
6000	Al-Mg-Si
7000	Al-Zn
8000	Otros componentes

Las series 7000, 6000 y 5000 presentan una ventaja anticorrosiva superior al resto de aleaciones debido a que poseen una mayor concentración de magnesio y zinc, lo que aumenta el sobrepotencial de la reacción de generación de hidrógeno^[29–32]. Esta ventaja permite que puedan ser candidatas como ánodos de baterías Al-aire. Estudios realizados por Mutlu & Yazici^[33] encontraron que una celda Al-aire empleando un ánodo de Al 7075 recubierto de cobre electrodepositado presentaba una tasa de desprendimiento de hidrógeno 68 % menor al Al puro en condiciones similares. También la actividad electroquímica era mejor y presentaba un voltaje de 1.37 V. Por otro lado, Pino et al.^[34] utilizó ánodos de Al 7475 en una celda con electrolito de gel alcalino y obtuvo un potencial de 1.31 V y una capacidad específica de 426 mAh g⁻¹; ambos valores superiores a los notificados para Al puro en condiciones similares^[35]. Panatarani et al.^[36] sometió celdas Al-aire con ánodos de Al 7075, 6061 y 5083 a descargas de 5 mA cm⁻² y en medio salino. Los resultados

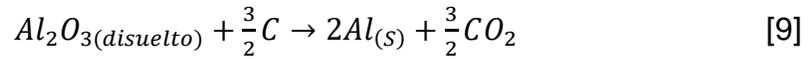
mostraron que la celda de Al 5083 presentaba más voltaje y un tiempo de descarga (1600 s) casi dos veces mayor a los ánodos de Al 7075 (800 s) y Al 6061 (750 s).

No obstante, las aleaciones comerciales presentan un problema generalizado correspondiente a la precipitación de fases β cristalinas en la matriz del metal. Esto sucede cuando las impurezas agregadas a la matriz líquida (en este caso aluminio fundido) no se logran difundir o mezclar correctamente provocando que precipiten cristales con una composición diferente al resto de la aleación^[37]. Lo cual resulta perjudicial porque los cristales precipitados poseen potenciales eléctricos diferentes al resto de la aleación, lo que puede llevar a un proceso de corrosión localizada. En cambio, el aluminio puro (4N, 5N y 6N) no presenta este problema por la baja concentración de impurezas, razón por la cual los mejores rendimientos reportados para celdas Al-aire provienen de ánodos de aluminio puro (>99.99 %). Fan et al.^[38] evaluó diferentes ánodos comerciales de aluminio en celdas Al-aire con electrolito líquido KOH 4 mol L⁻¹, donde obtuvo que el Al 5N (99.999 %) presentaba menor tasa de generación de hidrógeno (0.0791 mL min⁻¹ cm⁻²), mayor voltaje a la corrosión (1.821 V) y una densidad energética (3364 mWh g⁻¹) más grande que el resto de piezas de aluminio comercial.

En general, las aleaciones de aluminio puro tienden a rendir mejor pero su coste es muy elevado lo que puede ser desfavorable para su desarrollo industrial. En este sentido, las aleaciones con menor tasa de corrosión, mejor homogeneidad y precio accesible presentan las mayores ventajas para ser utilizadas como ánodos en celdas Al-aire.

1.4 Producción de aluminio comercial

La producción del aluminio empieza con la recolección de bauxita (Al₂O₃·2H₂O) la cual es procesada por el método Bayer para separar el aluminato del resto de impurezas. El óxido de aluminio se trata por el proceso Hall-Heroult donde se funde a más 1000°C y se somete a electrolisis con electrodos de carbono para reducir el aluminio de acuerdo a la **Ecuación 9**^[39].



El producto final es denominado aluminio primario, el cual dependiendo de la optimización del proceso puede alcanzar hasta un 95 % de rendimiento^[40]. La pureza del aluminio primario depende en gran medida de la bauxita implementada, aunque usualmente está por encima del 98 %. El aluminio primario se puede refinar más fundiéndolo y electrodepositando el metal nuevamente para obtener una mayor pureza.

La mayor parte del aluminio comercial se obtiene fundiendo el aluminio primario con otros metales en hornos de vacío y vertiendo el metal fundido en moldes de acero que son presionados por sistemas hidráulicos de alta presión para solidificar el metal. Este proceso de fundición es conocido como *Die Casting* (**Figura 2**) y es responsable aproximadamente del 60 % de la producción de aluminio comercial en el mundo^[39]. Entre el 25 % y 30 % del aluminio es fabricado por fundición de enfriamiento directo que es una técnica más tradicional donde se emplea agua para enfriar el metal fundido.

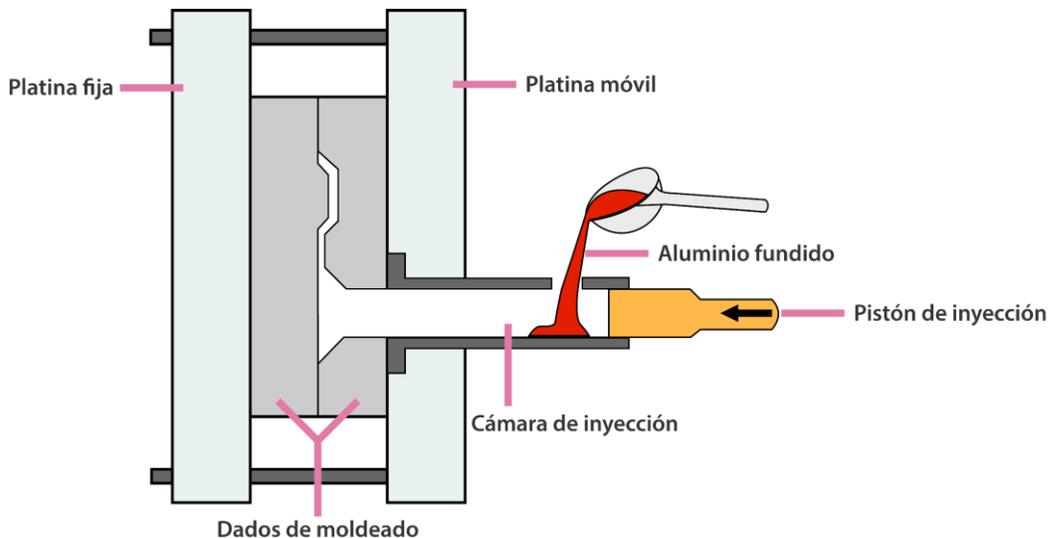


Figura 2. Esquema de prensa industrial para enfriamiento de aluminio (Die Casting).

Los procesos de Die Casting actualmente son más empleados dentro de la industria debido a que dota a la aleación de mejores propiedades mecánicas. Aunque, otros

procesos post fabricación también pueden mejorar ciertas propiedades del metal como el proceso de Torsión de Alta Presión o HPT por su nombre en inglés (*High Pressure Torsion*). Este proceso consiste en colocar una pequeña pieza de metal entre dos moldes circulares de acero que aplican una presión constante mientras giran (**Figura 3**). La presión giratoria permite refinar el tamaño del grano en estructuras nanocristalinas.

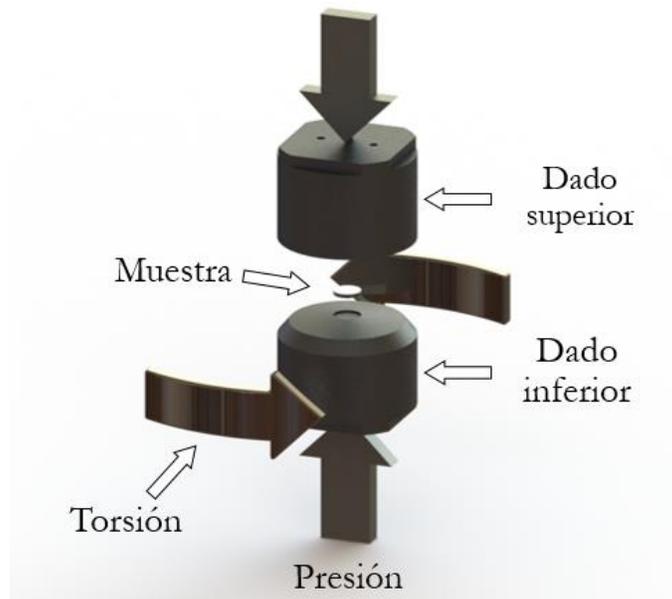


Figura 3. Esquema de equipo de microestructuración de metales (High Pressure Torsion).

El tamaño de grano afecta propiedades importantes del metal como dureza, resistencia a deformaciones mecanoplásticas e incluso resistencia a la corrosión^[41-43]. Aleaciones de Al-Mg y Al-Zn han presentado mejor resistencia corrosiva después de ser sometidas a técnicas de refinamiento de grano como HPT^[44,45]. En condiciones de pasivación cuánto más pequeña sea la microestructura granular del metal, más puntos de formación tienen los óxidos e hidróxidos para depositarse en los bordes intergranulares^[45], lo que crea una capa pasiva más homogénea y densa que favorece la resistencia a la corrosión. Zhang et al.^[46] implementó ánodos de Al 5N microestructurados en celdas Al-aire encontrando una mejora en el voltaje de

entrega (1.471 V a 1.527 V) y en la densidad energética (983 mAh g⁻¹ a 1524 mAh g⁻¹). Cabe mencionar que no toda microgranulación es eficiente debido a que las impurezas presentes en el aluminio suelen ser más determinantes en los mecanismos de corrosión que la granulación cristalina^[47].

1.5 Tasa de penetración corrosiva

Este parámetro también llamado CPR por su nombre en inglés (*Corrosion Penetration Rate*) expresa la razón a la que un material pierde espesor en su superficie en el tiempo. Es decir, permite cuantificar la velocidad con la que se va desgastando la muestra por los mecanismos de corrosión en las condiciones sometidas.

Debido a que un alto porcentaje de las baterías Al-aire emplean electrolitos alcalinos, resulta de importancia determinar la resistencia y durabilidad de los ánodos de aluminio al deterioro del medio. Para esto se realiza una prueba de desgaste donde se sumerge el ánodo en una solución alcalina y se determina la pérdida de masa que sufrieron durante el tiempo de inmersión. Con los valores del ensayo de pérdida de masa se puede calcular el CPR, cuya fórmula y demás consideraciones se exponen en el Capítulo 1.

1.6 Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas comprenden el análisis de diferentes fenómenos relacionados al cambio de potencial eléctrico y el movimiento de cargas que presenta un sistema electroquímico. En la mayoría de estos sistemas se emplean 3 electrodos para cuantificar los parámetros de interés, además de equipo especializado como potenciostatos y galvanostatos que puedan medir con precisión las variaciones de impedancia, corriente y el potencial eléctrico en el sistema. En la actualidad estos equipos requieren también de software específico para procesar y modelar los datos de forma eficiente.

Una de las mediciones electroquímicas más relevantes son las curvas de polarización. Estas curvas analizan la caída del potencial por efectos de polarización

electroquímica en el sistema. Para su confección se grafica el potencial eléctrico como una función dependiente de la densidad eléctrica.

En dichas curvas se pueden identificar 3 regiones de interés (**Figura 4**) donde el voltaje decae producto de diferentes mecanismos de polarización. A bajas densidades de corriente (Región I) el potencial de la celda decrece debido a la polarización de activación cinética. A valores de densidad de corriente intermedias (Región II) la relación entre voltaje y densidad de corriente decae linealmente debido a la polarización óhmica. Mientras que en la Región III la caída de potencial obedece a la polarización de concentración producto de los mecanismos de transporte de masa y difusión^[48].

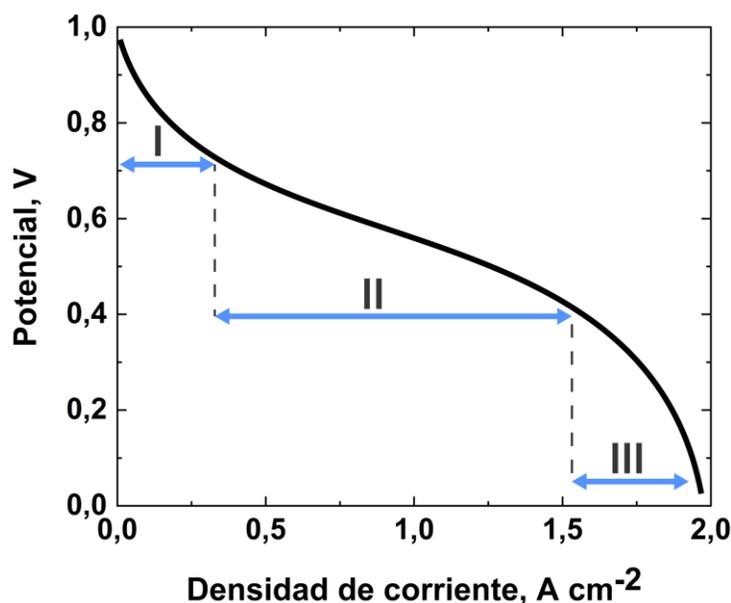


Figura 4. Regiones de una curva de polarización.

De estas regiones, la región I y II son de utilidad porque describen el sobrepotencial requerido para superar la energía de activación de la reacción electroquímica. Es decir, se pueden analizar los valores de voltaje y corriente a la cual una especie comienza a oxidarse o reducirse. El voltaje al partir del cual un metal comienza a corroerse desde el equilibrio es denominado potencial de corrosión (E_{corr}) y el flujo de electrones resultante es la corriente de corrosión (I_{corr})^[49,50]. Dichos valores son

útiles de conocer porque proyectan el desgaste que pueden tener los materiales de la celda, especialmente los electrodos que con frecuencia están en contacto con electrolitos altamente corrosivos. Lamentablemente I_{corr} no es un parámetro que se pueda medir directamente, sino que se determina de manera aproximada mediante regresiones lineales del modelo de Tafel.

Tanto E_{corr} como I_{corr} ocurren en el equilibrio potencial cuando el flujo de corriente es igual a 0, por lo que se recurre a la medición del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) para aproximar en qué sección de la curva se puede encontrar el equilibrio. El OCP se entiende como el voltaje de la celda cuando esta no está conectada a ningún circuito externo y las especies químicas se encuentran en un estado similar al equilibrio termodinámico, donde el flujo neto de electrones es nulo^[50]. El OCP medido como función del tiempo también se emplea para evaluar la estabilidad del voltaje de un determinado material a las condiciones de la celda.

Otra medición electroquímica frecuente es la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), la cual analiza las pérdidas de voltaje debido a contribuciones óhmicas y no óhmicas del sistema a una densidad de corriente específica^[51]. Las resistencias óhmicas son aquellas que poseen un comportamiento lineal en una curva de polarización conforme lo describiría la Ley de Ohm, tales como la resistencia eléctrica de los ánodos y electrolito. Mientras que las contribuciones no óhmicas no siguen la Ley de Ohm (no lineal) y son producidas por procesos como la adsorción de especies químicas en los electrodos, interferencias de conductividad por doble capa y la polarización generada por la transferencia de masa^[51]. Debido a que las contribuciones no óhmicas usualmente responden a variaciones de la frecuencia de la corriente, se requiere corriente alterna para evaluar la impedancia del sistema^[48].

Para poder realizar mediciones de EIS el potencióstato necesita interpretar el conjunto de resistencias de la celda electroquímica como un circuito (gráficos de Nyquist). Por eso cada contribución resistiva del sistema se interpreta como un componente eléctrico de un circuito. Por ejemplo, los fenómenos de doble capa, capa de difusión y resistencia del electrolito se modelan como si se tratasen de

componentes eléctricos clásicos (resistencias, inductores y capacitores), tal cual se muestra en la **Figura 5**. Evidentemente estos diagramas de circuitos varían conforme a los componentes, materiales y diseños de cada celda.

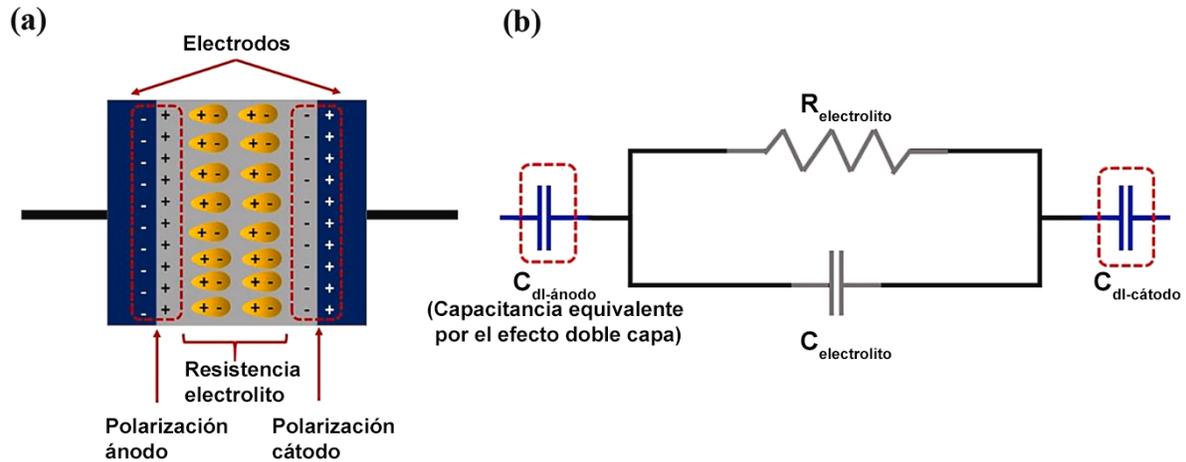


Figura 5. (a) Celda electroquímica de electrolito polimérico y (b) su circuito equivalente para medición de EIS (b). Adaptado de Abdul et al (2021)^[52].

La cronopotenciometría es otra técnica electroquímica donde se pasan flujos de corriente controlados mientras se miden las variaciones de potencial eléctrico del sistema en función del tiempo^[53]. Dicho análisis permite estudiar la cinética y mecanismos de reacción que producen fluctuaciones en el voltaje del sistema, tales como reacciones colaterales y pasivación anódica. También es aprovechado en el estudio de baterías para analizar la estabilidad de la celda y tiempo de descarga, con lo que se puede obtener el valor de densidad energética.

2. Marco Teórico

2.1 Capítulo 1: Mediciones electroquímicas

2.1.1 Arreglo y tipos de electrodos

La escogencia de electrodos y materiales para la medición de un sistema electroquímico depende de las condiciones de la celda. Con frecuencia las celdas galvánicas usan disoluciones altamente corrosivas, lo que puede deteriorar con facilidad el material del electrodo o peor aún hacerlo reaccionar en el medio. En consecuencia, los electrodos y el sistema en el que se disponen deben ser considerados para minimizar las interferencias que puedan surgir durante el experimento.

2.1.1.1 Electrodo de referencia

El potencial electroquímico de un sistema es el diferencial de voltaje que existe entre la especie oxidada y la especie reducida. Ambas especies aportan una contribución al voltaje total, sin embargo, cuantificar experimentalmente el aporte individual de cada proceso es una acción que no se puede realizar de forma directa o absoluta. Esto es debido porque la oxidación y reducción son fenómenos simultáneos y dependientes entre sí, por lo que no se pueden aislar para cuantificarlos individualmente^[54]. Solo se puede aproximar el valor mediante cálculos teóricos o fijando arbitrariamente un valor de referencia.

Para resolver este problema en 1953 la IUPAC estableció por convenio que la reacción de reducción del ion hidronio a hidrógeno gaseoso (**Ecuación 10**) tendría un potencial absoluto de 0.00 V ^[55,56]. De esta manera se podía cuantificar el potencial de reducción u oxidación de cualquier sustancia que reaccionara en un proceso redox, si se referenciaba con el sistema hidronio/hidrógeno. Para poder calcular dichos potenciales se utilizó el Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés), el cual, consta de un tubo de vidrio poroso que contienen en

su interior un filamento de platino y un burbujeador de hidrógeno que están inmersos en una solución ácida (**Figura 6**).

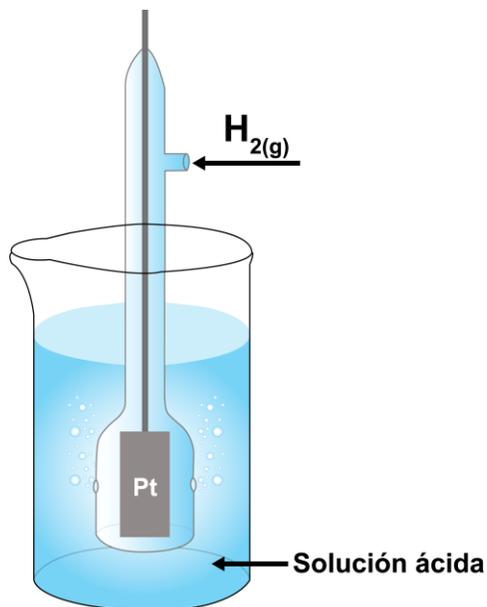


Figura 6. Esquema de un electrodo estándar de hidrógeno.

El SHE fue el primer electrodo de referencia, sin embargo, su uso actual no es común porque es un electrodo caro y además requiere de hidrógeno elemental que es potencialmente peligroso. En su lugar se emplean otros electrodos más baratos y sencillos de utilizar como el de calomel (Hg_2Cl_2) y el de plata cloruro de plata ($Ag/AgCl$) (**Figura 7**). Un electrodo de referencia (RE, por sus siglas en inglés) es un electrodo que tiene un voltaje conocido y lo mantiene constante en el tiempo, además es independiente de los analitos y las fluctuaciones de voltaje del sistema^[57].

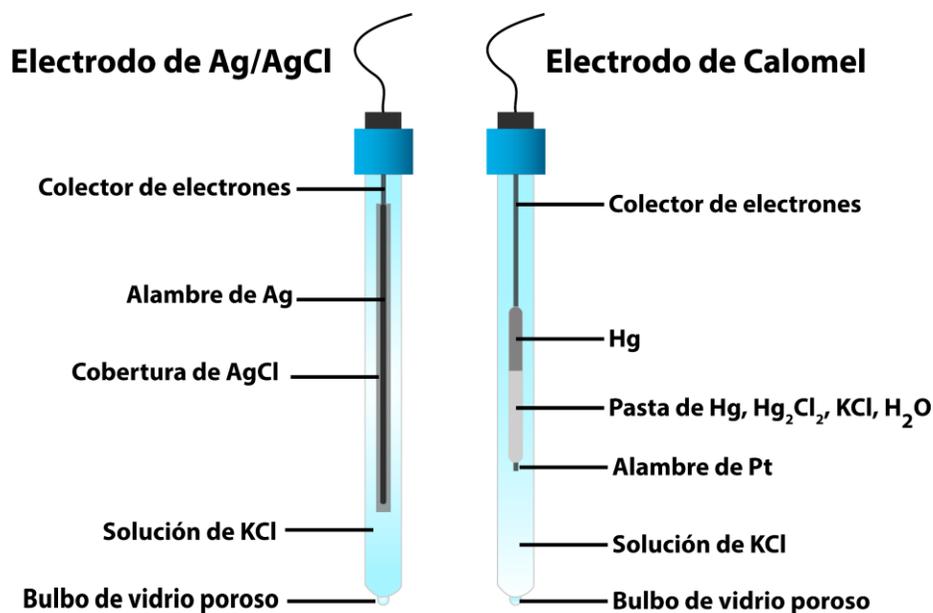
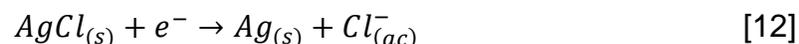
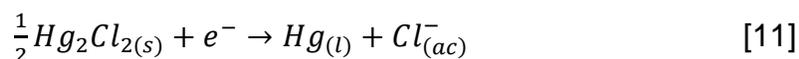


Figura 7. Esquema de los electrodos de referencia de Ag/AgCl (izquierda) y calomel (derecha).

Para que el voltaje de un electrodo de referencia se mantenga constante en el tiempo se necesita que la mayoría de las especies químicas del sistema interno del RE mantengan una actividad o concentración constante, usualmente se utilizan reactivos sólidos o líquidos debido a que su actividad es igual a 1. Además, se debe utilizar al menos una especie química cuya actividad sea diferente a 1, la cual define la magnitud del voltaje del RE en función de su concentración^[57]. Por ejemplo, los electrodos de calomel (**Ecuación 11**) y cloruro de plata (**Ecuación 12**) emplean sistemas similares al mencionado, donde la única especie activa es el ion cloruro.



Los sistemas redox con este arreglo son más sencillos de controlar por que el potencial del electrodo depende solo de la especie iónica, por lo que se simplifica el número de variables involucradas. De acuerdo a la ecuación de Nernst (**Ecuación 13**), la temperatura también influye directamente sobre el voltaje interno de los

electrodos, pero en condiciones normales su influencia suele ser menos significativa porque es un parámetro más sencillo de controlar.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad [13]$$

Los electrodos de referencia son muy susceptibles a los cambios de concentración de la especie activa, por esta razón suelen emplear soluciones saturadas de la sustancia activa para evitar variaciones de concentración y mantenerla lo más constante posible^[2,57,58]. Así se asegura que las mediciones contendrán una desviación marginal provocado por los gradientes de concentración dentro del electrodo.

2.1.1.2 Electrodo de trabajo

Para medir el potencial de cualquier sistema redox se necesita de al menos 2 electrodos, uno que funcione como referente y otro que mida el voltaje del sistema de análisis al cual se le conoce como electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés) por definición es el electrodo en el que acontece la reacción de interés, además debe responder de forma sensible a los cambios de voltaje del sistema que se analiza^[57,58]. A diferencia del RE, el electrodo de trabajo no tiene una confección definida, sino que es el objeto de análisis. Este puede ser el material de estudio o tratarse de un material que funciona como medio en el que ocurre la reacción.

2.1.1.3 Contraelectrodo y arreglo de 3 electrodos

En un sistema de 2 electrodos la corriente que genera la celda electroquímica tiene que pasar necesariamente por el electrodo de referencia, lo cual es potencialmente perjudicial para el equilibrio químico del electrodo por que la actividad de las especies químicas es muy sensible a los gradientes de corriente^[58]. Por consiguiente, si las actividades cambian también lo hará el voltaje del RE.

Para solucionar este problema se coloca un tercer electrodo, denominado contraelectrodo (CE, por sus siglas en inglés), el cual tiene la función de servir como auxiliar de salida para la corriente que se genera en el electrodo de trabajo, previniendo que el grueso de la corriente pase por el de referencia^[58]. En un sistema de 3 electrodos (**Figura 8**) el RE y el WE están conectados en paralelo, mientras el CE se conecta en serie a estos. Idealmente, se desea que el RE posea una impedancia cercana a 0 para mantener una respuesta constante, mientras el WE y CE sean sensibles al flujo de electrones de la celda^[48].

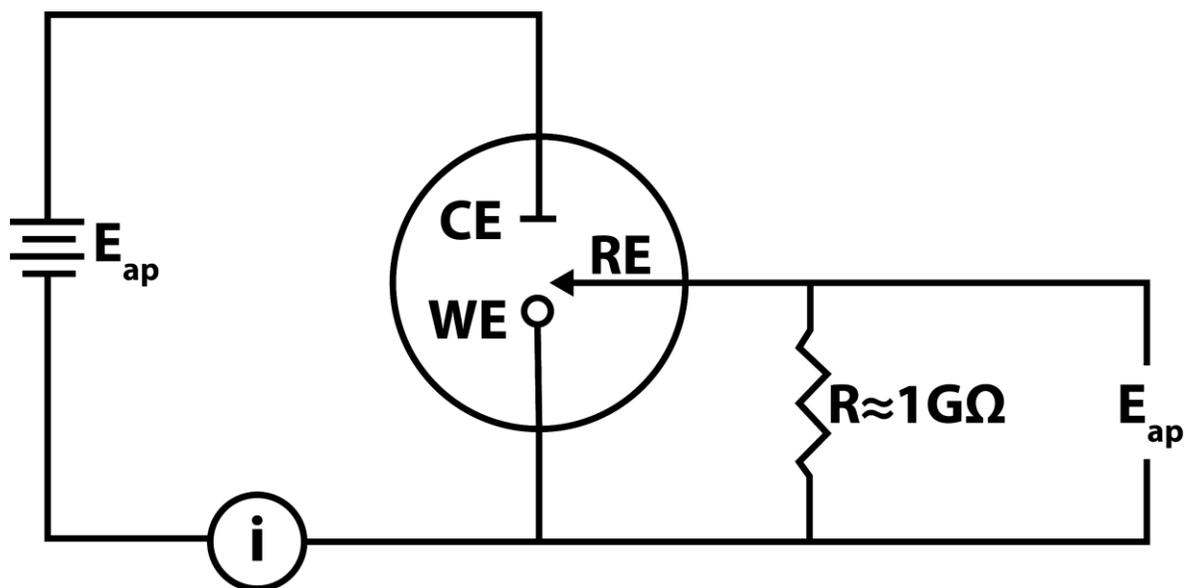


Figura 8. Circuito equivalente de una celda electroquímica con configuración de 3 electrodos.

El CE es un electrodo más sencillo en composición que el de referencia, debido a que solo es un material conductor que no debe interferir en la reacción. El platino y el oro son contraelectrodos idóneos puesto que son inertes a la mayoría de condiciones y conducen de forma excelente la electricidad, sin embargo, su precio es algo prohibitivo en relación a otros materiales como el grafito, mercurio o níquel.

2.1.2 Curvas de potencial de circuito abierto (OCP)

Por definición el OCP es el diferencial de potencial eléctrico que existe entre los polos de una celda cuando no hay corriente fluyendo entre ellos^[2,48,58]. Idealmente el OCP debería corresponder al voltaje de las especies químicas cuando están en equilibrio termodinámico y con un valor constante en el tiempo. Sin embargo, la mayoría de las mediciones reales exhiben fluctuaciones en el voltaje provocadas por diversos fenómenos colaterales que son intrínsecos al sistema de la celda, como reacciones parásitas, pasivación de electrodos, migración interna de especies químicas, entre otros^[48].

Por tanto, el valor experimental de OCP no corresponde a las condiciones de equilibrio, primero porque tomaría un tiempo irreal que la celda alcance el equilibrio completo y segundo porque es casi imposible erradicar los procesos colaterales^[59]. Por consiguiente, el OCP no es un valor exacto al menos de forma experimental, sino que es el voltaje medido más estable en un tiempo definido hasta que la celda alcance un estado aproximado al equilibrio.

Las curvas de OCP-tiempo se emplean para analizar la estabilidad de una muestra a las condiciones de la celda, estudiar los factores que alteran el voltaje de la misma y evaluar el voltaje que puede entregar. Esto permite evidenciar qué mecanismos corrosivos pueden estar perjudicando el rendimiento de un electrodo y evaluar su utilidad en un electrolito definido. También la medición del OCP es útil para otras técnicas electroquímicas como las curvas de polarización de Tafel, donde el OCP es utilizado como un parámetro de referencia para ubicar el voltaje donde la corriente anódica y catódica hallan el equilibrio^[59].

2.1.3 Curvas de polarización

En los inicios de las mediciones electroquímicas el método general para evaluar el rendimiento de las celdas y baterías era midiendo la variación del voltaje en respuesta al flujo de electrones, es decir tomar el potencial eléctrico como un parámetro dependiente de la corriente. Estas variaciones de voltaje eran producto de la polarización electroquímica, la cual Arrhenius en uno de los primeros libros de

electroquímica^[60] definió como el decaimiento del potencial eléctrico de una celda en circuito cerrado como consecuencia de la acumulación de productos de reacción en los electrodos.

Desde una perspectiva contemporánea la definición de Arrhenius es incompleta, porque existen más factores que pueden conducir a la polarización de la celda, como la migración de especies iónicas, las variaciones de entropía, la reactancia inductiva de los componentes, entre otros^[48,61]. Por tanto, la polarización es en realidad la desviación del voltaje de una celda entre su estado no perturbado (OCP) y su estado en circuito cerrado como consecuencia de los procesos fisicoquímicos que el suministro de corriente promueve^[61].

Las curvas de polarización son la representación gráfica del comportamiento del voltaje respecto a la corriente. De manera experimental no se evalúa la corriente como tal sino la densidad de corriente (j), debido a que el logaritmo de la densidad de corriente mantiene un comportamiento lineal con respecto al sobrepotencial eléctrico (η), permitiendo modelar de manera más precisa los procesos de polarización. Julius Tafel a inicios del siglo XX fue quién observó este comportamiento y mediante una ecuación empírica estableció la relación entre ambos parámetros (**Ecuación 14**).

$$\eta = B \log|j| + A \quad [14]$$

Donde A y B son constantes intrínsecas al proceso redox que se está analizando. Además, el sobrepotencial en este caso se entiende como el voltaje práctico que se le aplica al sistema para propiciar el inicio de las reacciones, no el voltaje teórico.

2.1.3.1 Potencial y corriente de corrosión

La corrosión electroquímica es el proceso mediante el cual un metal en estado basal es convertido mediante transformaciones químicas a otra sustancia más estable a causa de la interacción con el medio^[62,63]. Estas interacciones corresponden a reacciones tipo redox donde el metal se oxida y el agente corrosivo se reduce. Formalmente un metal también podría corroerse si se reduce desde su estado basal

para generar otra especie química, sin embargo, no sucede porque los metales por su naturaleza no tienden a reducirse desde su estado basal, sino que lo hacen desde su estado iónico.

La corrosión como todo proceso redox genera una corriente asociada, la cual está compuesta por la suma entre la corriente anódica (I_a) y la corriente catódica (I_c). Cuando un metal empieza a corroerse se generan dos procesos paralelos, primero el proceso anódico promueve la liberación de un flujo alto de electrones que causa que se desplace el potencial eléctrico del metal a valores más negativos, sin embargo, conforme el potencial se desplaza la reacción anódica también se desacelera. Paralelamente, la reacción catódica se ve favorecida por el desplazamiento negativo del voltaje, por lo que se empiezan a liberar cargas positivas hasta que se llega a un punto de equilibrio donde la corriente neta es 0 porque la contribución catódica y anódica valen lo mismo (**Ecuación 15**)^[61]. Al valor de la corriente anódica y catódica en equilibrio se le llama Corriente de Corrosión (I_{corr}) y el voltaje donde se presenta dicho equilibrio es el Potencial de Corrosión (E_{corr}).

$$I_{corr} = I_{anódica} = I_{catódica} \quad [15]$$

Cabe mencionar que el E_{corr} y OCP son en realidad el mismo parámetro, pero se suelen diferenciar porque se cuantifican por métodos diferentes y sus magnitudes suelen diferir entre sí^[63]. El OCP es la medición aproximada del voltaje en el equilibrio termodinámico, mientras E_{corr} se calcula mediante regresiones lineales de la curva de polarización, por lo que con frecuencia la magnitud de E_{corr} se desvía respecto al OCP.

2.1.3.2 Extrapolación de Tafel

La corriente de corrosión no se puede medir de manera directa, ya que por definición existe en el punto de equilibrio donde la corriente neta es nula. Aunque, sí se puede aproximar su valor mediante la ecuación simplificada de Butler-Völmer (**Ecuación 16**).

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\beta_a F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta_c F \eta}{RT}} \right) \quad [16]$$

- j : densidad de corriente total de la celda.
- j_0 : densidad de corriente en el equilibrio del electrodo de interés.
- β : coeficiente de transferencia de carga del proceso anódico (β_a) o catódico (β_c).
- η : sobrepotencial de activación de la celda.
- F : constante de Faraday.
- R : constante termodinámica.
- T : temperatura del medio.

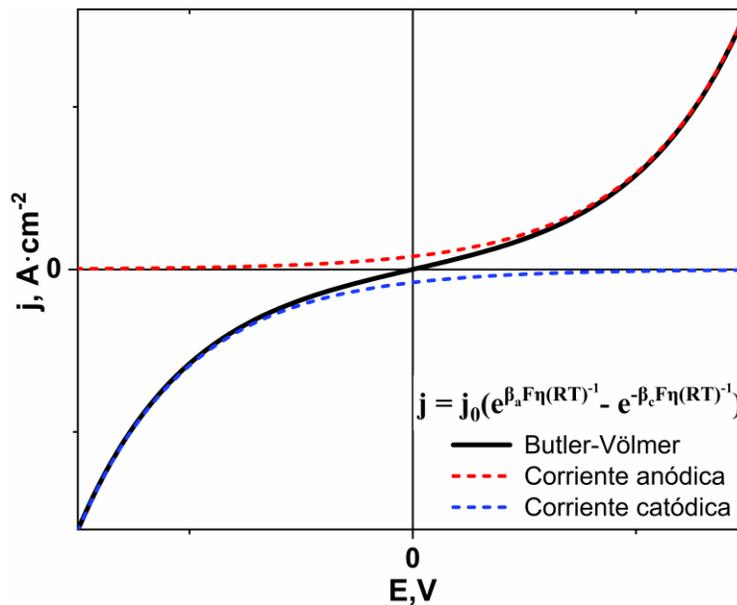


Figura 9. Curva de polarización potenciodinámica modelada con la ecuación de Butler-Völmer.

Esta ecuación es aplicable cuando la polarización del electrodo es baja y la densidad de corriente de intercambio (j_0) es lo suficientemente alta^[48]. Por esta razón, las curvas de Tafel trabajan con rangos pequeños de voltaje ± 250 mV entorno al punto de equilibrio (OCP), lo cual también permite preservar la muestra sin desgastarla demasiado. La ecuación se puede linealizar expresando el

sobrepotencial en términos de la densidad de corriente para obtener una relación análoga a la de Tafel (**Ecuación 18**)^[64,65].

$$2.303 \log \left(\frac{j}{j_0} \right) = \eta \left(\frac{\beta_{aF}}{RT} - \frac{-\beta_{cF}}{RT} \right) \quad [17]$$

$$\eta(j) = \frac{\pm 2.303}{\left(\frac{\beta_{aF}}{RT} - \frac{-\beta_{cF}}{RT} \right)} \log(j) \pm \frac{2.303 \log(j_0)}{\left(\frac{\beta_{aF}}{RT} - \frac{-\beta_{cF}}{RT} \right)} \quad [18]$$

Este modelo confiere sentido físico a las constantes empíricas de la ecuación de Tafel y permite analizar de mejor manera las regiones anódicas y catódicas de la curva de polarización. Como se muestra en la **Figura 9** cuando el proceso catódico es el predominante la contribución anódica es despreciable y viceversa, por esto resulta más sencillo analizar ambas regiones si se modelan por separado. Se puede emplear una recta para el proceso catódico y otra para el anódico (**Ecuación 19 y 20**)^[61].

Recta anódica $\eta(j) = \frac{RT \cdot 2.303}{\beta_{aF}} \log(j) + \frac{RT \cdot 2.303 \log(j_0)}{\beta_{aF}} \quad [19]$

Recta catódica $\eta(j) = \frac{-RT \cdot 2.303}{\beta_{cF}} \log|j| - \frac{RT \cdot 2.303 \log|j_0|}{\beta_{cF}} \quad [20]$

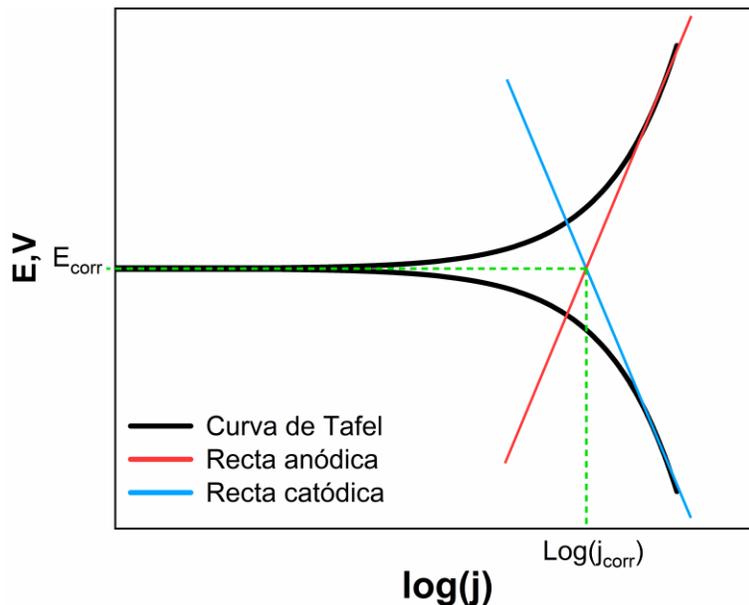


Figura 10. Regresión lineal de las rectas anódica y catódica en una curva de polarización potenciodinámica modelada con la ecuación de Tafel.

Como se muestra en la **Figura 10** si se extrapola las rectas anódica y catódica hasta su intersección se puede determinar el punto de equilibrio donde $I_a=I_c$, es decir, el valor experimental de I_{corr} y E_{corr} . Lamentablemente no todos los procesos corrosivos presentan modelos lineales de polarización, por lo que se debe recurrir a otros métodos. Incluso los procesos que sí obedecen la relación de Butler-Völmer presentan factores que desvían la linealidad del modelo. A menudo la formación de óxido puede deformar la superficie del electrodo alterando la densidad de corriente y por consiguiente los valores medidos^[65]. Otros factores generan pérdidas de potencial principalmente por procesos colaterales a la reacción de interés, como reacciones parásitas y corrosión localizada. También la adsorción de impurezas y la resistencia del electrolito contribuyen en la desviación de la linealidad, pero con una menor influencia y usualmente corregible mediante software^[65].

2.1.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La Impedancia Eléctrica (Z) se define como la resistencia al flujo de corriente alterna que presenta un circuito que puede contener elementos capacitivos e inductivos en combinación con resistencias óhmicas^[66]. En este sentido la impedancia eléctrica es un término análogo a la resistencia de un circuito de corriente directa.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) analiza las variaciones de voltaje a una densidad de corriente dada como resultado de las pérdidas energéticas causadas por la impedancia (resistencias óhmicas y no óhmicas) del entorno electroquímico de interés^[66]. Las mediciones consisten en aplicar un voltaje sinusoidal de baja amplitud para generar una corriente sinusoidal (corriente alterna) con la misma frecuencia al voltaje, pero desfasada respecto a este^[66,67].

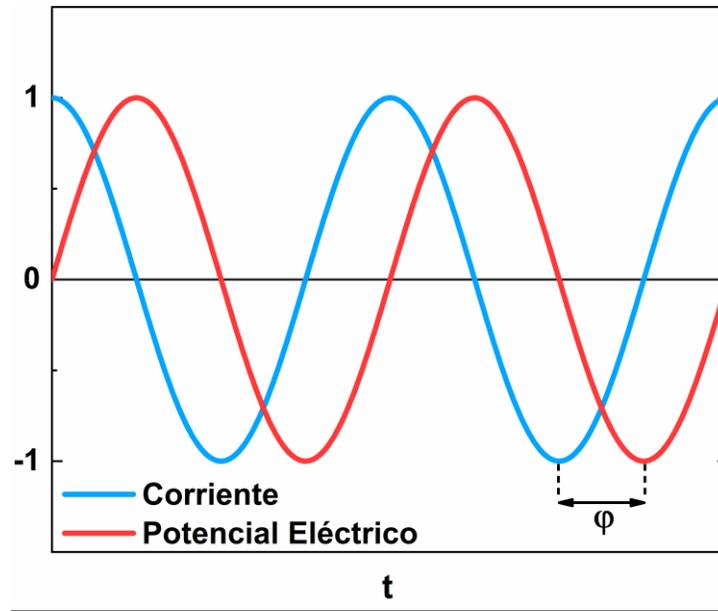


Figura 11. Desfase de la corriente respecto al voltaje en un circuito capacitivo.

El desfase de la corriente (**Figura 11**) se representa mediante el ángulo φ , el cual está usualmente adelantado respecto al voltaje por el carácter capacitivo que presentan la mayoría de baterías. A diferencia de los circuitos de corriente directa, los de corriente alterna no pueden expresarse solo en términos de variables reales, debido a que los vectores de corriente y potencial están compuestos por una magnitud que es de variable real y una fase oscilante que es de variable imaginaria^[67].

$$E_{(t)} = E_0 e^{(i\omega t)} \quad [21]$$

$$I_{(t)} = I_0 e^{(i\omega t - \varphi)} \quad [22]$$

Donde E_0 , I_0 corresponden a la magnitud del vector de potencial y vector corriente respectivamente, ω es la frecuencia angular, t el tiempo y $e^{i\omega t}$ es la fase de componente imaginaria que define la oscilación de la onda de ambos parámetros. Por su parte, la impedancia del sistema es la razón entre el potencial y la corriente (**Ecuación 23**).

$$Z_{\omega} = \frac{E}{I} = \frac{E_0 e^{i(\omega t)}}{I_0 e^{i(\omega t - \varphi)}} \quad [23]$$

$$Z_{\omega} = Z_0 e^{i\varphi} = Z_0 (\cos\varphi + i \sin\varphi) \quad [24]$$

Los datos del EIS se presentan gráficamente trazando la componente real de Z_{ω} (Z') en el eje horizontal y su componente imaginaria (Z'') en el eje vertical en un gráfico denominado Diagrama de Nyquist (**Figura 12**). En estos diagramas cada punto es una frecuencia y por convención las frecuencias se colocan de forma decreciente a lo largo del eje horizontal, es decir, las frecuencias más altas están cerca del origen de la gráfica.

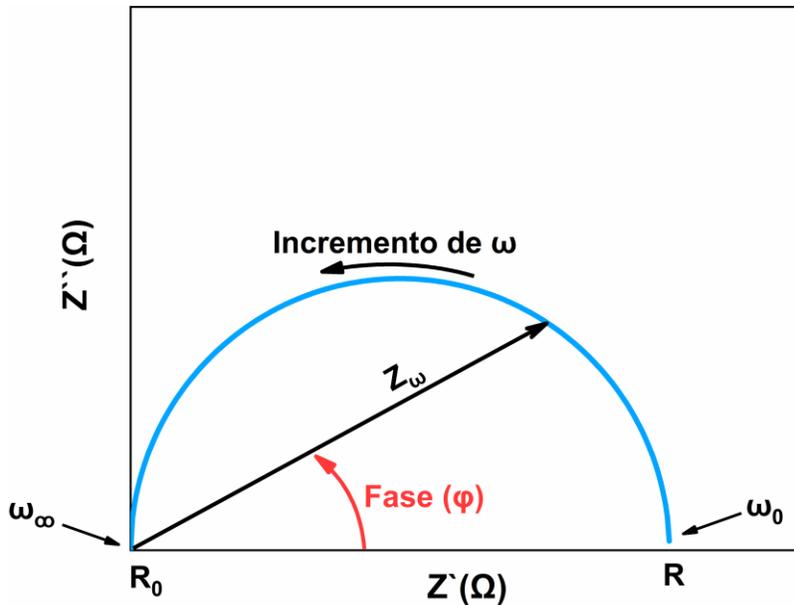


Figura 12. Diagrama de impedancia de Nyquist.

A partir de la información de las gráficas se puede analizar ciertos aspectos de la polarización límite de la celda. A frecuencias altas la pérdida de voltaje es principalmente causada por las resistencias óhmicas del circuito, en la región de frecuencia media la respuesta del semicírculo es producto de la reactancia capacitiva de la doble capa electroquímica y a frecuencias más bajas las pérdidas son mayormente debidas a los fenómenos de transferencia de masa^[48]. A diferencia de la **Figura 12** comúnmente un diagrama real tendría varios semicírculos,

especialmente porque los mecanismos de transferencia de masa ocurren en el cátodo y en el ánodo simultáneamente, lo que genera varios semicírculos a veces incluso sobrepuestos^[48].

Un inconveniente de los Diagramas de Nyquist es que no muestran información acerca de las frecuencias aplicadas. Para poder analizar dichas frecuencias es recomendable emplear un Diagrama de Bode, el cual consta de 2 gráficas, una que analiza la fase en función de la frecuencia y otra que representa la impedancia en función de la frecuencia. Usualmente los valores de ω empleadas en mediciones de EIS están en el intervalo de 1.00×10^5 Hz a 1.00×10^{-1} Hz.

Las mediciones de EIS dependen por completo de la confección de un circuito que pueda modelar los componentes internos de la celda, por consiguiente, los resultados del EIS son tan confiables como el modelo de entrada escogido para simular los componentes internos de la batería.

2.1.5 Métodos galvanostáticos

Los métodos galvanostáticos son técnicas de medición electroquímica en la que se estudia el voltaje de un sistema definido mientras se aplica una corriente controlada, empleando un galvanostato para registrar los parámetros de la medición. Estos métodos son confiables, reproducibles y en las últimas décadas el uso de *software* para el análisis de datos ha facilitado su implementación. Particularmente en este trabajo se destacan 3 métodos: cronopotenciometría, cronopotenciometría de rampas de corriente y curvas de descarga galvanostática.

2.1.5.1 Cronopotenciometría

Las cronopotenciometrías son métodos en el que se aplica una corriente constante a un objeto de estudio, mientras se mide la respuesta del potencial eléctrico en función del tiempo^[68,69]. Estos métodos pueden suministrar información acerca de los mecanismos y cinética de reacción, sin embargo, su utilización en celdas

electroquímicas está más orientada al análisis del entorno electroquímico y la estabilidad del voltaje de entrega.

Entre menos pronunciado sea el decaimiento del voltaje respecto al tiempo más estable es el entorno electroquímico de la batería, aunque en mediciones experimentales es frecuente observar pequeñas fluctuaciones de voltaje debido a la formación de subproductos en la superficie de los electrodos que interfieren con la conexión del galvanostato.

2.1.5.2 Cronopotenciometría de rampas de corriente

Esta es una variación del método cronopotenciométrico básico con la diferencia de que el equipo aplica diferentes valores de corriente en lugar de uno solo, a estos valores de corriente se le denominan rampas^[68]. Las rampas están distanciadas por un mismo diferencial de corriente y un mismo diferencial de tiempo, permitiendo que entre cada rampa el único parámetro que varía es la corriente eléctrica. El potencial como cabe esperar obedece a estas rampas de corriente por lo que experimentalmente se observa una respuesta fragmentada del voltaje.

Con este método se lleva el entorno electroquímico del sistema al límite, lo que permite analizar con detalle la capacidad de entrega de corriente. Cuando se emplea en una batería se observa como el incremento de corriente entre cada rampa desgasta el sistema redox hasta llegar a un punto o corriente límite que la celda no es capaz de suministrar. En la batería este límite está condicionado principalmente por la transferencia eléctrica entre los electrodos y de la densidad de carga que posean el agente reductor y agente oxidante.

2.1.5.3 Curva de descarga de capacidad eléctrica

Las curvas de descarga funcionan de manera similar a los métodos cronopotenciométricos anteriores, con la diferencia de que las curvas de descarga están diseñadas para consumir una corriente constante, es decir, descarga la celda

mientras mide el voltaje operativo^[68]. Además, no se aplica por un tiempo definido, sino que se consume todo el tiempo de vida de la celda en una sola medición.

Esta medición es muy importante en la caracterización de la celda electroquímica porque permite establecer una relación entre el voltaje operativo (E), la corriente de descarga (i), el tiempo de vida (t) y la masa del ánodo de aluminio para cuantificar la densidad energética de la celda (**Ecuación 4**), con la cual se puede comparar el rendimiento entre celdas de diferentes materiales para evaluar su viabilidad comercial.

2.1.6 Tasa de penetración corrosiva (CPR)

El CPR es un parámetro que establece la velocidad con la que los fenómenos de corrosión invaden y destruyen el área superficial de un material en un tiempo dado^[70,71]. Para realizar esta medición se somete la muestra metálica de interés (previamente pesada) a una disolución altamente corrosiva. Normalmente para aluminio se escogen soluciones alcalinas de NaOH o KOH con concentraciones por encima de 1 mol L⁻¹. Después de un intervalo de tiempo definido, se saca la pieza de aluminio y se limpia para eliminar cualquier rastro de óxidos u hidróxidos. Luego se pesa el ánodo limpio y seco para determinar la diferencia de masa que perdió durante el la inmersión.

El valor de CPR se suele tasar en milímetros por año ($mm\ y^{-1}$). La magnitud se calcula de la relación entre el diferencial de masa (Δm), el tiempo de inmersión (t), la densidad del aluminio (ρ_{Al}) y el área superficial de la muestra (A_s) mediante la **Ecuación 25**.

$$CPR = \frac{\Delta m}{\rho_{Al} t A_s} \quad [25]$$

Usualmente se coloca una constante K (87.6 mm y⁻¹) en la fórmula como factor de conversión entre las unidades, aunque su implementación no es estrictamente necesaria.

2.2 Capítulo 2: Batería Al-aire

2.2.1 Componentes internos de la celda

2.2.1.1 Ánodo

El aluminio es un material muy sensible a la pasivación de su superficie en contacto con medios corrosivos. Esto causa problemas en el rendimiento del ánodo debido a que la acumulación superficial de hidróxidos y óxidos de aluminio desplaza el voltaje a valores que no favorecen la reacción de interés limitando el medio reactivo de la celda. Además, es conocido que la oxidación de aluminio en medio alcalino compite con la reducción de hidronio a hidrógeno gaseoso, lo cual genera serias pérdidas energéticas en la celda y es por el momento una de las mayores limitantes de su desarrollo. Por esta razón una gran parte de los esfuerzos en investigación se han centrado en estudiar y reformular la composición de las aleaciones de aluminio para disminuir dichos efectos adversos.

El aluminio puro es uno de los materiales más estudiados para este tipo de celdas, posee buenas prestaciones anticorrosivas y presenta los mejores potenciales de entrega en una celda Al-aire que pueden ir desde los -1.66 V (vs Hg/HgO) en solución alcalina y hasta -2.35 V (vs Hg/HgO) en solución salina^[72,73]. No obstante, el aluminio puro (purezas mayores al 99.9 %) es muy costoso debido a que el proceso de eliminación de trazas de otros metales implica refundir el aluminio en varias etapas lo que encarece el proceso de fabricación^[74].

En las últimas décadas se ha investigado nuevas aleaciones que podrían disminuir las carencias corrosivas del aluminio comercial. La inclusión de otros metales al cuerpo del material permite mejorar varios aspectos del ánodo que favorecen su rendimiento. Se ha demostrado que el magnesio, indio y zinc pueden disminuir la generación de hidrógeno al aumentar el sobrepotencial de la reacción de $\text{H}_{2(\text{g})}$ ^[75]. Metales como el galio pueden limitar la pasivación al activar ciertos sitios de la superficie del ánodo, mientras que el estaño puede aumentar la tasa de disolución de aluminio reduciendo los subproductos de la oxidación^[76].

Las aleaciones pueden ser catalogadas como binarias, ternarias, cuaternarias, entre otras dependiendo del número de metales que se mezclen con el aluminio. No obstante, la mezcla de un metal en otro sucede más lento de lo que típicamente se está acostumbrado con disoluciones acuosas, por lo que existen brechas definidas de concentración en las que un metal se pueden mezclar con otro para obtener una aleación homogénea y con las características deseadas.

Particularmente el magnesio es ampliamente utilizado en la industria del aluminio porque es el metal más soluble en aluminio líquido (15 % en masa a 450°C)^[77] lo que dota a las aleaciones de Al-Mg de una excelente homogeneidad de las características anticorrosivas en toda la estructura del material. A nivel comercial las concentraciones de magnesio en aluminio no superan el 5 % en masa, debido a que por encima de este valor el material presenta una severa disminución de sus capacidades anticorrosivas, además de que su resistencia mecánica decrece considerablemente haciéndolo más endeble^[77]. En este caso, ambos efectos se explican por la precipitación de la fase β -Al₃Mg₂ en los bordes intergranulares de la aleación, lo cual causa una mayor exposición a los agentes corrosivos, así como una microestructura cristalina más irregular y frágil^[77-80].

En general las aleaciones de aluminio con magnesio son una atractiva solución para establecer un ánodo comercialmente viable para las baterías Al-aire. Los estudios acerca de aleaciones Al-Mg como ánodos de celdas Al-aire son extensas^[81-89], sin embargo, en su mayoría se tratan de aleaciones ternarias, cuaternarias y de mayor número de componentes. En cambio, los estudios sobre aleaciones binarias Al-Mg son algo más escasos^[90-92] pese a que poseen excelentes rendimientos. Estudios como el de Ren et al.^[90] muestran que la aleación binaria Al-Mg exhibe una tasa de corrosión 2 veces menor frente a aleaciones ternarias más estudiadas como Al-Mg-Sn. Esencialmente la ventaja de la aleación binaria radica en que el magnesio es significativamente más soluble en la matriz sólida del aluminio que otros metales como el estaño, el cual no logra difundirse completamente en el aluminio provocando que se originen nucleaciones de estaño metálico lo que genera puntos activos que favorecen la corrosión por picadura^[93].

Los estudios de Bing et al.^[91] mostraron que los ánodos de aleación binaria Al-Mg en electrolito de KOH 4 mol L⁻¹ presentaba un voltaje (1.32 V vs SCE) y una tasa de generación de hidrógeno gaseoso (0.43 mL cm⁻² min⁻¹) mejores que los presentados para Al 4N (1.28 V vs SCE) y (0.51 mL cm⁻² min⁻¹). Gao et al.^[92] también exhibió resultados similares en el que evaluó el rendimiento electroquímico de ánodos de Al-Mg a diferentes composiciones de Mg (Al-0.5Mg, Al-2Mg, Al-4Mg, Al-8Mg) en los que llegó obtener un OCP de hasta -2.2 V (vs SCE) y una tasa de generación de hidrógeno de 0.16 mL cm⁻² min⁻¹ en NaOH 6 mol L⁻¹.

Para lograr optimizar la capacidad corrosiva algunos autores recomiendan que la concentración de magnesio en aleaciones Al-Mg no supere el 3.5 % en masa, debido a que conforme se sube la concentración por encima de dicho límite algunas fases beta cristalinas del aluminio poseen una mayor probabilidad de precipitar como la fase β - AlR₈RMgR₅R, generando una mayor susceptibilidad a la corrosión^[94].

Otra implementación que mejora la capacidad anticorrosiva del ánodo son las técnicas de refinamiento de grano. Usualmente el aluminio de grado comercial se somete a procesos de enfriamiento a temperatura ambiente permitiendo que las fases cristalinas del aluminio se formen lentamente hasta alcanzar una estructura de grano en el orden de las micras, a este tipo de estructura se le denomina de Grano Grueso (CG) (**Figura 13a**). Sin embargo, cuando el aluminio es sometido torsiones de alta presión alcanza una microestructura sustancialmente más pequeña en el orden nanométrico, a este orden de grano se le conoce como Grano Ultra Fino (UFG) (**Figuras 13b - 13c**). Las estructuras UFG son más resistentes a la corrosión que las CG debido que al aumentar la densidad de grano también se incrementan los segregados en los bordes granulares, lo cual le otorga una protección catódica más homogénea a la aleación^[95].

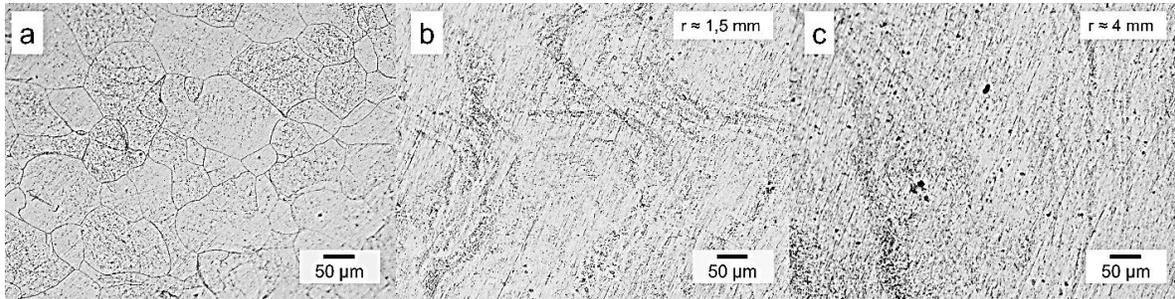


Figura 13. Estructura de una aleación de Al-3 % Mg antes de procesado HPT (a) y después de procesado HPT (b-c).

Considerando las ventajas anticorrosivas de los procesos de refinamiento granular, en este trabajo se analizará la efectividad de ciertas aleaciones de aluminio bajo procesado HPT para su eventual uso en baterías Al-aire.

2.2.1.2 Cátodo

Uno de los logros más destacables de la investigación de las baterías metal-aire (Zn-aire, Al-aire, Li-aire) ha sido el desarrollo de los cátodos de aire. Estos electrodos deben ser capaces de ser permeables al aire e impermeables al electrolito para permitir una correcta distribución del oxígeno sobre la capa catalítica y evitar dentro de lo posible fugas de electrolito cuando este es líquido^[96]. Existen varios modelos de este tipo de electrodos, pero en general la mayoría poseen una configuración similar entre sí, se componen de una capa de difusión de gas, un colector de electrones y una capa electrocatalítica sensible al oxígeno, dispuestos de manera que el colector de electrones se ubique en el medio entre la capa difusora y la capa catalítica (**Figura 14**).

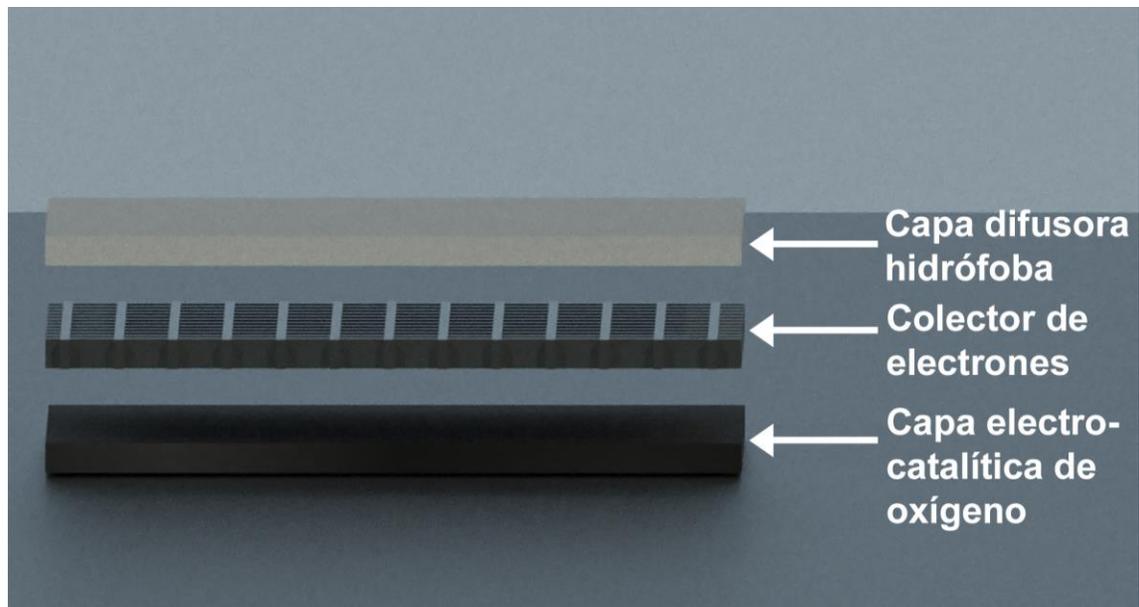


Figura 14. Esquema general de las capas de un electrodo de aire para baterías Metal-aire.

La capa difusora de gas está confeccionada de un polímero hidrófobo y conductor como politetrafluoroetileno (PTFE) que permite la distribución de aire y de cargas dentro del electrodo^[97]. Además, la capa de PTFE suele ser delgada y porosa para facilitar el intercambio de oxígeno ambiental. Por su parte, el colector de electrones es usualmente una malla fabricada con materiales de alta conductancia como níquel, acero inoxidable o titanio, los cuales también deben ser resistentes al medio corrosivo de la celda. El colector también le da soporte físico al electrodo y proporciona cavidades para la difusión del aire^[98].

Por otro lado, la capa electrocatalítica es un material capaz de ofrecer sitios activos para la reducción de oxígeno. Usualmente se emplea grafeno o grafito acompañados de aditivos que pueden mejorar la capacidad catalítica como: óxidos metálicos^[99–102], óxidos de espinelas^[103–105] y óxidos de perovskitas^[106–108]. También se pueden usar metales nobles como Au y Pt^[109–111], pero no son comunes por su elevado precio.

2.2.1.3 Electrolito

La escogencia del electrolito es crucial para el óptimo rendimiento de la celda, no solo por características como la conductividad y capacidad corrosiva, sino también porque es necesario definir el tipo de electrolito que se pretende emplear para considerar el diseño estructural de la celda. En las baterías Al-aire se suelen clasificar los electrolitos en 2 categorías: acuosos y no acuosos.

Los electrolitos acuosos son los más utilizados en este tipo de celdas, debido a que son baratos, logran oxidar con facilidad el aluminio y son excelentes conductores eléctricos^[112]. No obstante, la solubilidad del oxígeno en este tipo de electrolitos es muy baja lo que limita significativamente el rendimiento de la celda^[113,114]. Los electrolitos acuosos se pueden organizar en función del pH: electrolitos alcalinos, electrolitos ácidos y electrolitos salinos neutros, aunque para las celdas Al-aire son las soluciones alcalinas las más empleadas debido a la relativa estabilidad del aluminio a pH altos. Sin embargo, el medio alcalino provoca una fuerte pasivación del aluminio, la precipitación de carbonatos y la generación de hidrógeno gaseoso.

Los electrolitos salinos muestran buenos voltajes de entrega, son estables y muestran una tasa de generación de hidrógeno menor que los electrolitos alcalinos^[115,116]. En contra parte, los electrolitos ácidos son poco usados en este tipo de celdas porque el aluminio tiende a degradarse rápido en la mayoría de ácidos fuertes, provocando inestabilidad en el voltaje.

Los electrolitos no acuosos son menos utilizados, pero han comenzado a ganar más atención por ciertas ventajas como generar una corrosión más comedida, reducir la formación de dendritas y evitar las fugas de líquido en la celda^[112]. De estos, se destacan 3 tipos de electrolitos no acuosos: líquidos iónicos, orgánicos apróticos y poliméricos. Los líquidos iónicos como el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio o el cloruro de aluminio son componentes prometedores en celdas Al-aire debido a que pueden presentar sistemas recargables y exhibir densidades energéticas 5 veces más altas que las celdas de ion-litio (71 mAh cm^{-2})^[117]. No obstante, al ser una tecnología nueva todavía no existe un modelo viable, especialmente porque su costo es muy alto.

Los electrolitos orgánicos apróticos también son una prometedora opción porque presentan una tasa de corrosión menor y una generación de hidrógeno significativamente más baja respecto a sus homólogos acuosos. En general, estos electrolitos consisten en disolventes orgánicos apróticos como cetonas, ésteres y carbonatos que son mezclados con sales organometálicas para mejorar su conductividad eléctrica como el triflato de litio (LiCF_3SO_3)^[118]. A nivel práctico estos electrolitos generan preocupación por que la gran mayoría son altamente inflamables, lo cual limita su aplicabilidad especialmente porque son propensos a fugas.

Los electrolitos poliméricos están comprendidos por compuestos aglutinantes que se combinan con electrolitos acuosos para formar un polímero conductor. Estos electrolitos en realidad son un híbrido entre electrolito acuoso y no acuoso dado a que un gran porcentaje de dichos polímeros son hidrogeles. En los últimos años las investigaciones de hidrogeles en celdas Al-aire ha tenido gran interés debido a que no sufren derrames, lo cual es una enorme ventaja, además son termoestables, poseen una buena conductividad eléctrica y causan una menor evolución de hidrógeno que los electrolitos acuosos.

Los hidrogeles al igual que los electrolitos acuosos pueden ser alcalinos, neutros o ácidos, aunque existe una preferencia marcada por los de origen alcalino ya que presentan mejor conductividad iónica y coeficientes de difusión de oxígeno más altos ^[119]. Los electrolitos de hidrogel alcalino se confeccionan a partir de un sustrato polimérico como xantano^[120], ácido poliacrílico^[121,122], alcohol polivinílico^[123], entre otros que se combinan con una solución alcalina, usualmente de KOH o NaOH. En general, estos hidrogeles han mostrado un buen comportamiento en celdas Al-aire, sin embargo, los ánodos siguen presentando generación de hidrógeno y corrosión excesiva, lo cual evidencia la necesidad de más estudios en el desarrollo de nuevos polímeros.

2.2.2 Componentes externos de la celda

2.2.2.1 Soporte estructural de la celda

Para confeccionar la estructura exterior de la celda se diseñó un cuerpo hexagonal hueco que consta de una base y una tapa rosca, los cuales fueron fabricados en Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) mediante impresión 3D. Las dimensiones de esta estructura son de 32 mm de largo, ancho y alto formando un hexaedro regular cuando está completamente armada.

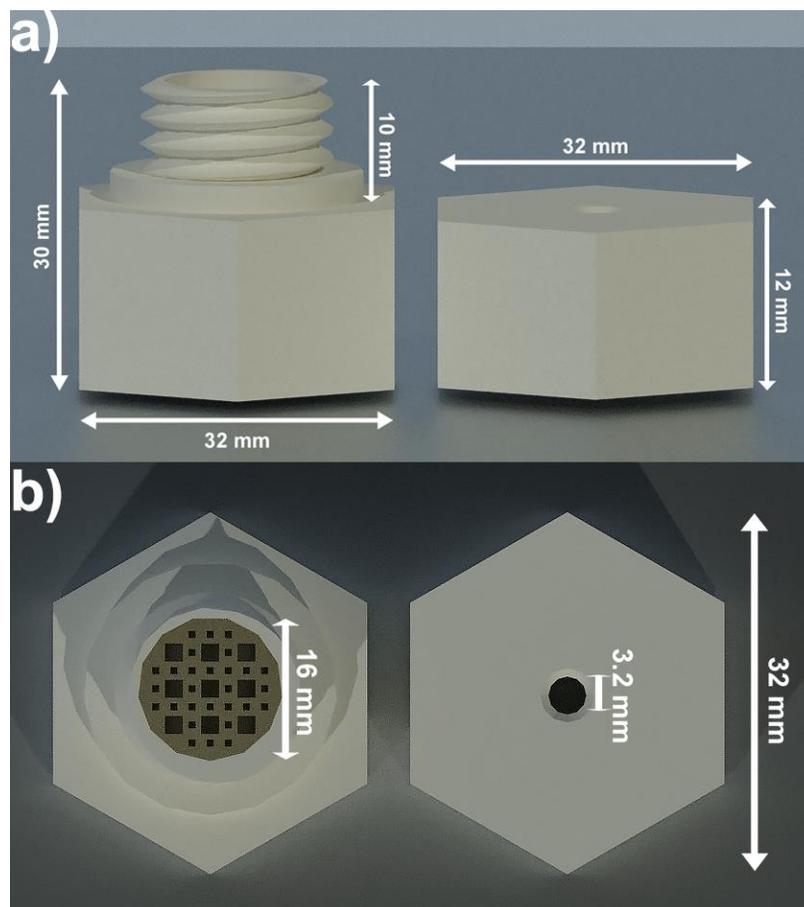


Figura 15. Medidas de la celda confeccionada en impresión 3D para la batería Al-aire.

La estructura base tiene una cavidad cilíndrica hueca de 16 mm de diámetro por 20 mm de alto, donde van colocados en orden cátodo, electrolito de hidrogel y ánodo,

también cuenta con un enrejado en la parte inferior para facilitar el intercambio de oxígeno ambiental. La tapa además posee un orificio de 3.2 mm en la parte superior diseñado para que se pueda introducir un colector de electrones.

2.2.2.2 Colectores de electrones

Los colectores de electrones son electrodos de soporte que se conectan al cátodo o ánodo para desviar la corriente fuera del sistema de reacción redox. Los colectores se deben colocar en un punto dado del ánodo y cátodo que no esté en contacto con el electrolito, de lo contrario existe el riesgo que el colector reaccione con el medio alterando los resultados del sistema de interés.

Para el presente trabajo se emplearon 2 colectores, el primero es un alambre de níquel que está sujetado en un extremo del cátodo de aire, mientras que el otro es un tornillo galvanizado que está adherido al ánodo con cinta de cobre y resina epoxi.

2.2.4 Parámetros electroquímicos de la celda Al-aire

2.2.4.1 Voltaje operativo

El voltaje de una celda electroquímica es particularmente sensible a las condiciones del medio y a los procesos reactivos que ocurren dentro de ella, como mecanismos de transferencia de masa, la pasivación de los electrodos y el desgaste natural del agente reductor y oxidante.

Esto es un inconveniente porque la celda no tiene un único voltaje nominal, sino que puede presentar diferentes voltajes a lo largo de su vida. Para simplificar esta discrepancia los fabricantes reportan el voltaje promedio más alto que alcanza la celda a lo largo de su vida útil, al cual denominan voltaje operativo. Idealmente se busca que el voltaje operativo sea tan estable como se pueda en el tiempo, además de que sea similar en magnitud al voltaje teórico de la celda. En el caso de las baterías Al-aire los voltajes operativos oscilan entre 1.2 V y 1.6 V lo que representa casi una disminución del 40 % respecto al valor teórico de 2.75 V^[124]. Dicha pérdida

es frecuentemente ocasionada por las reacciones parásitas que aquejan este tipo de celda.

2.2.4.2 Densidad energética

Una de las mayores discrepancias actuales del sector tecnológico es la baja densidad energética de las celdas electroquímicas respecto a la potencia que requieren aplicaciones de gran consumo energético como vehículos eléctricos pesados. Las baterías Metal-aire suelen tener densidades eléctricas más altas que otros tipos de baterías debido a que el oxígeno disminuye considerablemente su masa.

Experimentalmente las celdas Al-aire han logrado registrar densidades energéticas en torno a 1200 Wh kg^{-1} ^[124], lo cual es casi 6 veces más del valor medio de una celda comercial de ion litio ($250 \sim 100 \text{ Wh kg}^{-1}$)^[125], pero esto tan solo representa una pequeña fracción de los 8100 Wh kg^{-1} que puede alcanzar teóricamente. En realidad, la alta densidad energética de las celdas Al-aire es uno de los puntos más atractivos de su investigación, ya que podría llegar a ser una solución para aquellas aplicaciones que requieren más potencia de lo que las celdas ion litio pueden entregar.

3. Metodología

3.1 Materiales

Las composiciones de las aleaciones de aluminio se describen en la **Tabla 2**. Se utilizó un electrodo comercial de aire Electric Fuel EA4, un tornillo de ¼ de pulgada por 1 cm de largo, alambre de níquel (Sigma–Aldrich), polimetilmetacrilato líquido (PMMA) (Sigma-Aldrich, 99 %), ácido acrílico (Sigma–Aldrich, 99 %), N, N'-metileno-(bisacrilamida) (NBA) (Sigma–Aldrich, 99 %), persulfato de potasio (Sigma–Aldrich, >99,0 %), cinta adhesiva de cobre (Sigma–Aldrich) y resina epoxi comercial (Poxipol®).

Tabla 2. Composición química de las muestras de aluminio.

Aleación	% Fe	%Si	% Mg	%Cu	%Cr	%Mn
Al 2 % Fe	1,99	<0,004	<0,189	----	0,003	0,012
Al 5052	<0,4	<0,25	2,6	----	0,25	<0,1
Al 1050	0,40	0,25	>0,05	>0,05	----	>0,05
Al 6063	0,35	>0,6	>0,9	0,1	----	0,1
Al-3 % Mg	>0,001	>0,004	3,3	----	----	----
Al 99.99 % barra (4N _{Barra})	>0,000007	>0,00001	----	----	----	----
Al 99.99 % polvo (4N _{Polvo})						

3.2 Mediciones electroquímicas de ánodos de aluminio

3.2.1 Preparación de ánodos

Se adquirieron varias barras de aluminio de composición variada con un diámetro de 10 mm. Las barras se cortaron en discos de 0.8–1.0 mm de espesor y se sometieron a pulido con lija (grado 2000) para eliminar rastros de óxidos. Los discos se sometieron a refinamiento de grano mediante HPT a temperatura ambiente

($T \approx 25^\circ\text{C}$), presión de torsión de 1.08 GPa y una velocidad angular de 1 rpm. Las muestras de Al 5052, Al 1050, Al 6063, Al-3 % Mg, Al 4N_{polvo} y Al 4N_{barra} fueron tratados a 5 revoluciones de HPT, mientras que Al-2 % Fe fue procesado a 10 revoluciones. Cabe mencionar que el disco de aluminio en polvo fue compactado durante el proceso de HPT.

3.2.1 Tasa de penetración corrosiva

Cada ánodo fue inmerso en solución alcalina de KOH 4 mol L⁻¹ por un rango de tiempo de $t \approx 0.5$ - $t \approx 1.0$ - $t \approx 1.5$ - $t \approx 2.0$ - $t \approx 2.5$ horas. Entre cada intervalo de inmersión a la muestra se le midió la masa perdida (**Tabla A2**) y se calculó el CPR (**Ecuación 25**).

3.2.2 Curvas de polarización y OCP

Las curvas de polarización potenciodinámica se realizaron a temperatura ambiente en una solución de KOH 4 mol L⁻¹ utilizando un potenciostato Metrohm Autolab (PGSTAT 302N) con un arreglo de 3 electrodos como se muestra en la **Figura 16**. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl saturado y como contraelectrodo un alambre de platino. Mientras que los discos de aluminio preparados se sujetaron con conectores tipo lagarto. Para evitar que el material de los sujetadores tipo lagarto interfiriera con las mediciones se recubrió la unión entre el lagarto y el disco de aluminio (por ambas caras) con PMMA líquido y se dejó secar a temperatura ambiente. Por último, cada ánodo se fotografió al final de la medición y se cuantificó el área de exposición mediante el paquete de análisis de píxeles de Adobe Photoshop CS6 (**Figura 17**).

Se realizó un barrido de potencial con una velocidad de 0.5 mV s⁻¹ para aproximar el potencial de corrosión de cada aleación. Los discos se sumergieron en la solución de KOH 4 mol L⁻¹ durante 30 minutos y se midió el OCP. Posteriormente, se midió la respectiva curva de polarización desde los ± 400 mV entorno al OCP (**Tabla A1**).

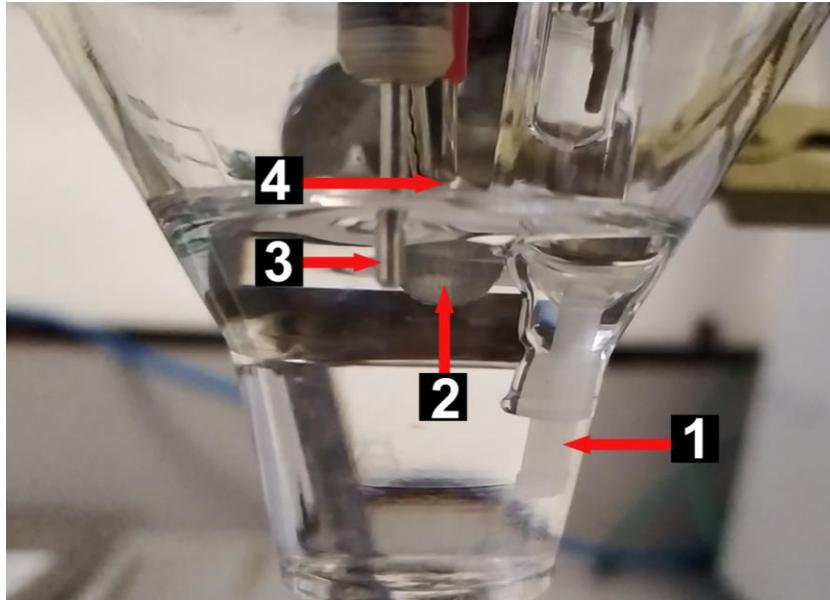


Figura 16. Montaje de la celda para las curvas de polarización potenciodinámica y OCP. (1) RE de Ag/AgCl, (2) WE de CG Al-3 % Mg, (3) CE de platino, (4) cobertura polimérica de PMMA para proteger el lagarto del KOH.

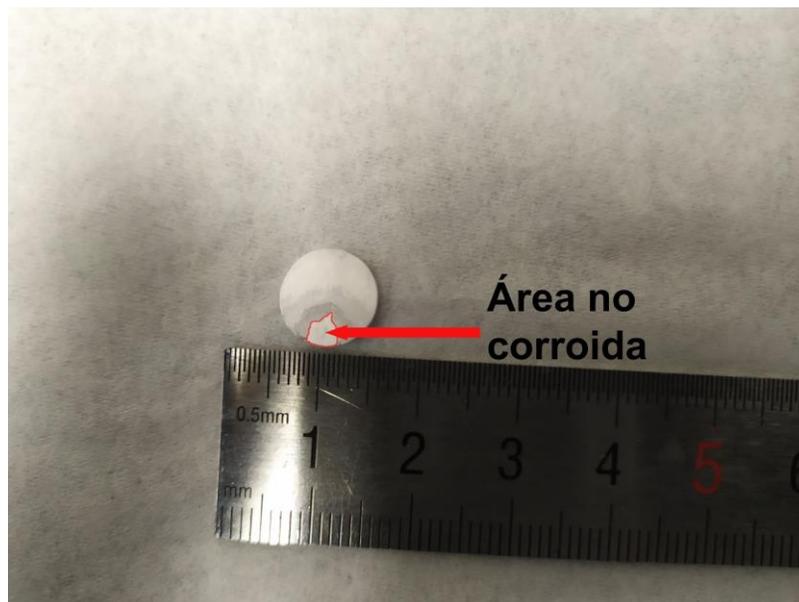


Figura 17. Procesado del área no expuesta a la corrosión de un ánodo de UFG Al-3 % Mg mediante Adobe Photoshop.

3.3 Preparación de la celda Al-aire

3.3.1 Electroodos

Los discos de UFG Al-3 % Mg fueron pulidos nuevamente y limpiados para eliminar rastros de óxidos. Por aparte se hizo pasar un tornillo de $\frac{1}{4}$ de pulgada por el hueco superior de la tapa de la celda, luego en la sección inferior del tornillo se colocó cinta adherente de cobre con la que se fijó el disco de aluminio. Seguido a esto se recubrió la sección que une tornillo y ánodo con resina epoxi para evitar que el medio alcalino oxidara el colector. Mientras tanto el cátodo de aire se cortó en discos de 10 mm de diámetro y se le ató un alambre de Ni de 6 – 8 cm de largo en uno de los extremos (sobre la malla metálica).

3.3.2 Preparación del electrolito de hidrogel alcalino

Se preparó una solución alcalina adicionando 12 g de KOH disueltos en 18 mL de agua desionizada. El agente reticulante se preparó en un recipiente aparte mezclando 2.0 g de ácido acrílico con 0.3 g de MBA. Luego, la solución alcalina se agregó al recipiente del reticulante produciendo un precipitado blanco que se descartó por filtración. El líquido filtrado se recoge en un vaso de precipitados de 50 mL. Después, se agrega lentamente 500 μ L de solución saturada de $K_2S_2O_8$ mientras se agita suavemente el recipiente hasta que la solución polimeriza en un gel transparente. El polímero resultante se corta en discos de 10 mm de diámetro por 1.10 mm de altura.

3.2.3 Ensamblaje

En la **Figura 18a y 18c** describe el orden del montaje de la celda Al-aire. En el fondo de la celda se colocó el cátodo comercial de aire, además el alambre colector de níquel se pasó a través de uno de los huecos del fondo de la celda (**Figura 18b**). Luego se colocó el disco de hidrogel y se le adicionó en la sección superior una gota

de agua desionizada para mantener la humectación. En seguida se cerró la celda con el sistema tapa-tornillo-ánodo para su uso final.

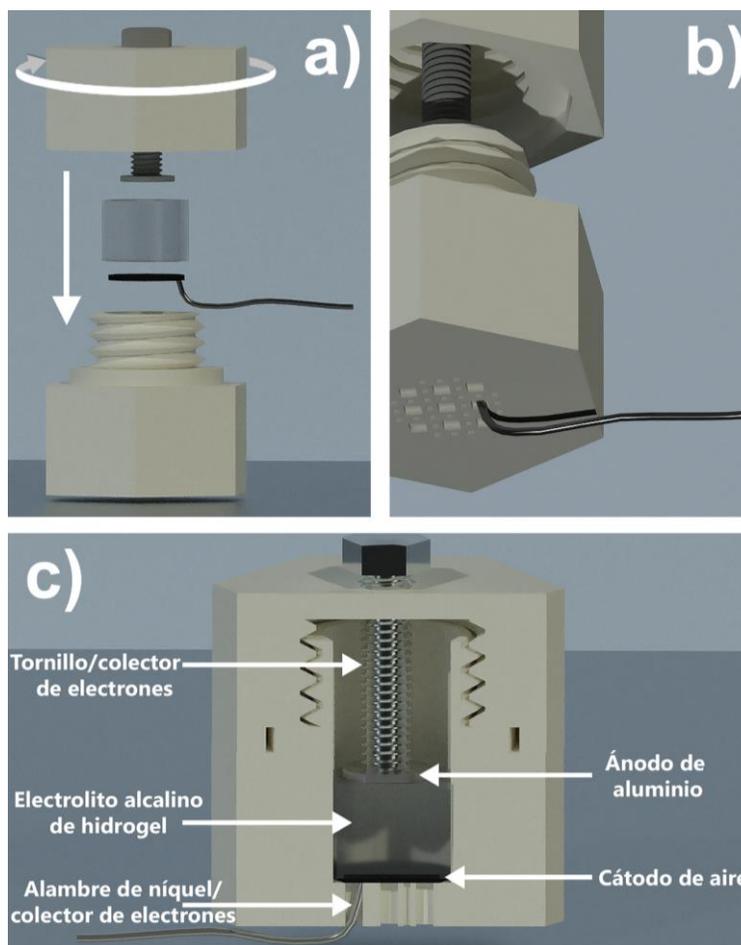


Figura 18. Esquema del montaje de la celda Al-aire (a-b), vista lateral de la celda Al-aire ensamblada (c).

3.3 Mediciones electroquímicas de la celda Al-aire

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), las mediciones de cronopotenciometría y descarga se realizaron a temperatura ambiente utilizando los potenciostatos Biologic Science Instruments (SP-300) y Gamry (IFC5000).

Las curvas cronopotenciométricas se realizaron a una tasa de descarga de 2.0 mA cm^{-2} y un intervalo de $t = 5 \text{ h}$, mientras que la cronopotenciometría de rampas de corriente se midió con una tasa de descarga creciente en intervalos de 3.0 mA cm^{-2}

² cada 300 s hasta agotar la capacidad de la celda. Las mediciones de EIS se establecieron en un rango de frecuencia de 0.050 – 1000 MHz con un intervalo de medición de $t = 4$ min, mientras que los respectivos diagramas de Nyquist y Bode se ajustaron con el software Echem Analyst empleando el circuito descrito en la **Figura 24**. Por otro lado, las medidas de descarga de la batería se realizaron a una descarga continua de 2.0 mA cm^{-2} .

4. Discusión de resultados

4.1 Rendimiento electroquímico y estabilidad a la corrosión

Se evaluó las propiedades anticorrosivas de las muestras de aluminio (**Tabla 2**) para determinar la aleación con mayor resistencia al medio alcalino para su eventual uso en una celda Al-aire. También se cuantificó la influencia del refinamiento de grano en estas muestras contrastando el CPR antes de ser sometidas a HPT (CG) y después de HPT (UFG).

El estudio de CPR (**Figura 19**) exhibió que todas las muestras con microestructura UFG experimentaron tasas de corrosión más bajas que las análogas con estructura CG, exceptuando Al-3 % Mg que mantuvo valores de CPR muy parecidos en ambas configuraciones. Cabe mencionar que dicho efecto es más pronunciado en aleaciones con una mayor tasa de corrosión, además el aumento en la resistencia a la corrosión es posiblemente atribuido a la microestructura UFG^[38,126–129].

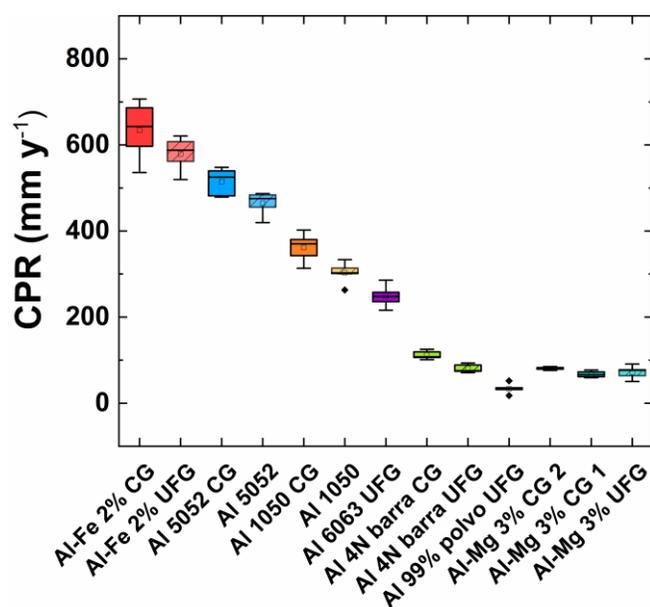


Figura 19. Respuesta electroquímica de las muestras de aluminio en el ensayo de CPR.

La muestra con la tasa de corrosión más alta fue CG Al-2 % Fe (634 ± 69) mm y⁻¹. En este caso la alta concentración de Fe aumenta la velocidad de corrosión de la

matriz metálica debido a que el hierro posee un potencial de reducción mayor que el aluminio, lo que facilita la formación de puntos de corrosión^[130–132]. Las aleaciones Al 5052, Al 1050 y Al 6063 también presentaron tasas de corrosión altas tanto en la configuración CG como UFG. La composición de estas aleaciones usualmente contiene importantes cantidades de hierro y silicio que son agentes catódicos respecto al aluminio, lo que favorece la corrosión^[133]. En cambio, las muestras de Al-3 % Mg, Al 4N_{polvo} y Al 4N_{barra} exhibieron una excepcional resistencia a la corrosión con magnitudes de CPR inferiores a 115 mm y⁻¹. En parte debido a que dichas muestras poseen una composición con pocas impurezas metálicas, lo que disminuye la probabilidad que precipiten fases β cristalinas. En el caso de UFG 4N_{polvo} exhibió el CPR más bajo de todos (34 ± 12) mm y⁻¹, seguido de UFG Al-3 % Mg y UFG Al 4N_{barra} respectivamente.

Se contrastó los resultados del estudio de CPR con la actividad electroquímica de las aleaciones UFG, en el que se muestra una clara correlación entre CPR y los respectivos potenciales de corrosión (**Figura 20**). La aleación UFG Al-3 % Mg mostró un E_{corr} menor que las muestras de aluminio puro.

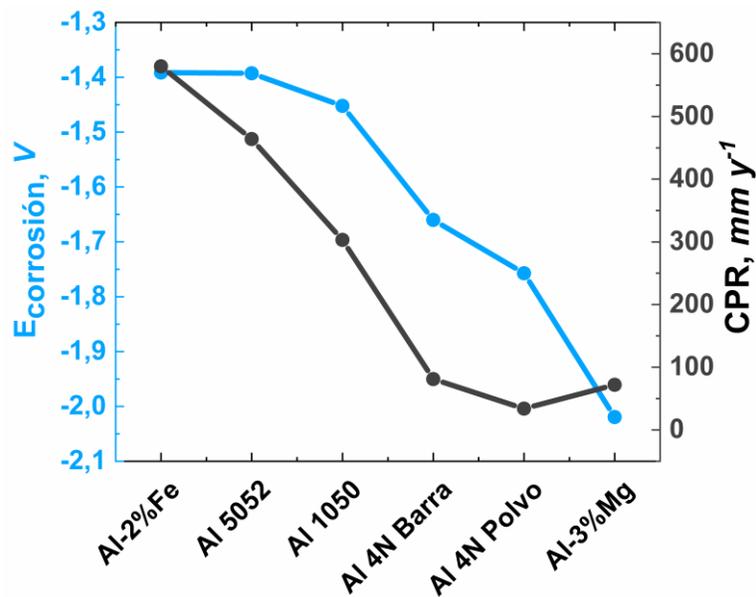


Figura 20. Correlación entre la respuesta del CPR con el E_{corr} de las muestras UFG de aluminio.

Las muestras CG y UFG Al-3 % Mg poseen características anticorrosivas bastante particulares dado a que ambas no presentan la severidad de un ataque localizado^[134]. Para comprender mejor la resistencia a la corrosión de esta aleación, se contrastó la actividad electroquímica de la aleación UFG Al 4N_{Barra} con CG y UFG Al-3 % Mg. Sus correspondientes curvas de polarización potenciodinámica se muestran en la **Figura 21**, en la que se observa que el potencial de corrosión tanto de la aleación CG Al-3 % Mg como UFG Al-3 % Mg mantienen magnitudes similares, mostrando una tendencia parecida al ensayo de CPR.

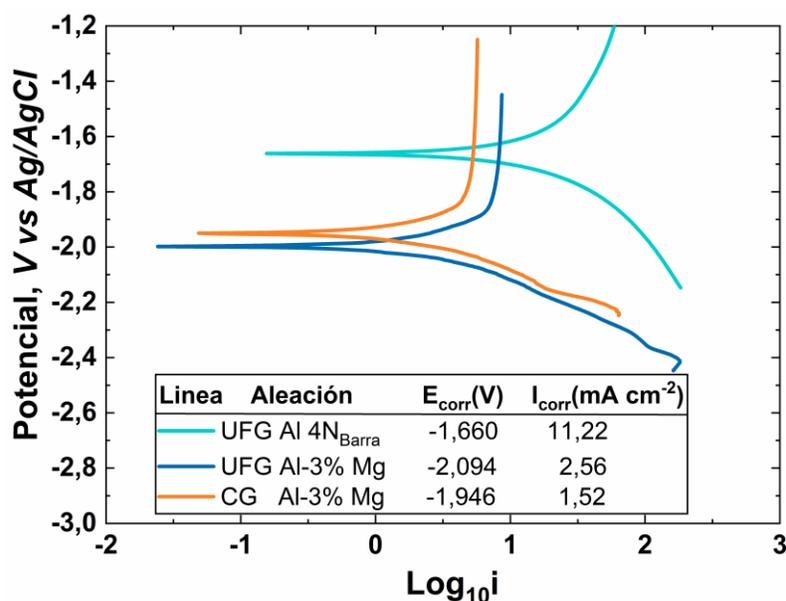


Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras: UFG Al 4N_{Barra}, UFG Al-3 % Mg y CG Al-3 % Mg.

En apariencia el efecto UFG posee menos relevancia sobre la aleación Al-3 % Mg, debido a que la capacidad anticorrosiva recae principalmente en la protección catódica de las impurezas de Mg, las cuales se hallan en una concentración adecuada que disminuye la probabilidad de precipitación de fases β cristalinas. Como resultado las aleaciones CG y UFG Al-3 % Mg exhiben el potencial de corrosión más negativo y la segunda tasa de corrosión más baja de todas las aleaciones.

Debido al desempeño de resistencia a la corrosión exhibido por UFG Al-3 % Mg, se desarrollaron estudios electroquímicos más profundos para comprender mejor la capacidad que puede tener dicha aleación como ánodo para el montaje de una batería de Al-aire.

4.2 Rendimiento de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg

La **Figura 22** muestra los experimentos de descarga de tres baterías Al-aire de electrolito de gel alcalino ensambladas con el ánodo UFG Al-3 % Mg. Las celdas exhibieron densidades de energía y capacidades específicas superiores a 1254 Wh kg^{-1} y 940 mAh g^{-1} respectivamente, mientras que el voltaje operativo alcanzó un valor máximo de 1.7 V (**Tabla A3**). Este ensayo muestra magnitudes de densidad energética y capacidad específica más altos que otras baterías de electrolito de gel en la que utilizan ánodos de Al 7475 (426 mAh g^{-1})^[122], Al puro (1230 Wh kg^{-1} y 1166 mAh g^{-1})^[135], Al-2.25 %Ag (105 mAh g^{-1})^[136] y Al 98,2 % (900.8 mAh g^{-1})^[137].

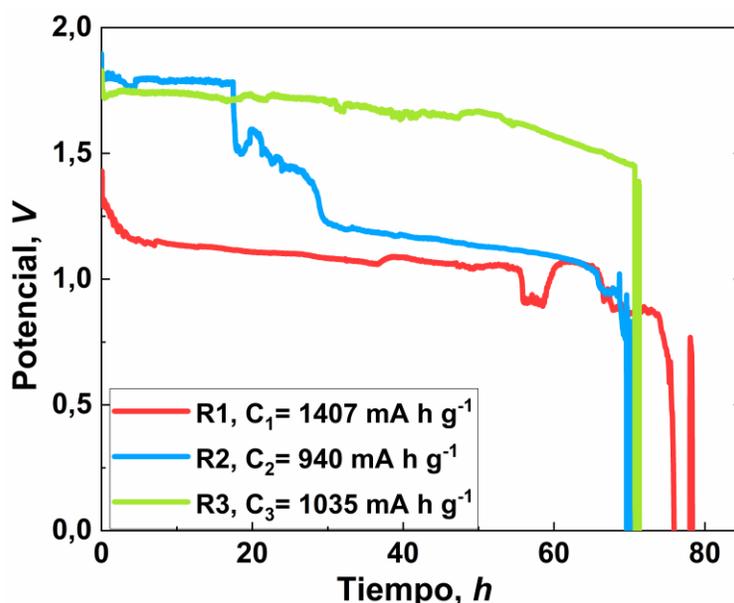


Figura 22. Curva de descarga de una batería Al-aire ensamblada con ánodo UFG Al-3 % Mg a una tasa de descarga de 2.0 mA cm^{-2} (rojo= 1484 W h kg^{-1} ; azul= 1254 W h kg^{-1} ; verde= 1708 W h kg^{-1}).

En promedio, las celdas tuvieron una autonomía de 70 h a una densidad de corriente de descarga de 2.0 mA cm^{-2} , siendo una de las más altas reportadas. Sin embargo,

la consistencia del electrolito de gel y el ensamblaje de la celda se convirtió en un aspecto esencial de la optimización para reducir la variabilidad del voltaje. Por otra parte, la producción de hidrógeno durante el funcionamiento de la celda provocó cortos en el circuito interno de la celda. Esto causó en la mayoría de los ensayos una muerte prematura de la batería, impidiendo alcanzar las 24 h de funcionamiento.

Durante las mediciones, los ánodos de UFG Al-3 % Mg perdieron más del 80 % de su masa original y mantuvieron un voltaje de funcionamiento superior a 1.00 V. Mientras que en los ensayos de cronopotenciometría por rampas de corriente se observó que la batería podía entregar densidades de corriente de hasta 30 mA cm^{-2} (Figura 23).

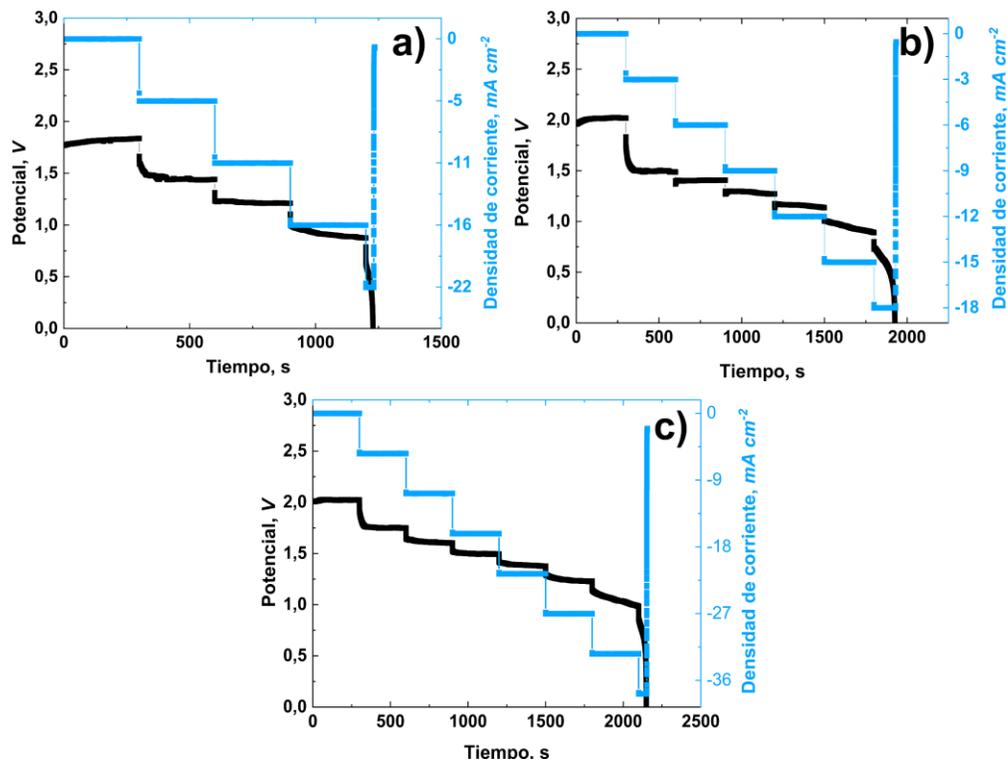


Figura 23. Grafica de cronopotenciometrías de rampas de corriente de una batería Al-aire ensamblada con ánodo UFG Al-3 % Mg (a= 15 mA cm^{-2} ; b= 18 mA cm^{-2} , c= 30 mA cm^{-2}).

La batería de Al-aire se estudió más a fondo mediante medidas de impedancia electroquímica (EIS). La **Figura 24** muestra el diagrama esquemático del circuito equivalente utilizado para simular los principales componentes de la batería. Los experimentos de EIS se realizaron de forma alternada con ensayos de descarga de modo que, cada medición de EIS estaba separada por un intervalo de 5 h hasta que el ciclo EIS-descarga agotara la batería.

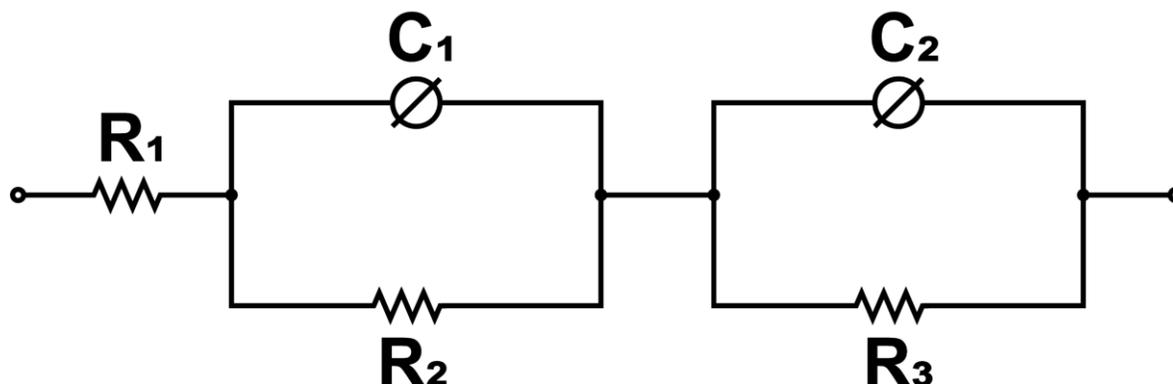


Figura 24. Circuito equivalente de la batería Al-aire con electrolito de hidrogel alcalino y ánodo de UFG Al-3 % Mg.

La **Figura 25a y 25b** muestran las diferentes mediciones de EIS tomadas a la batería. El primer semicírculo de cada medición está asociado con los procesos de transferencia de carga y el segundo semicírculo corresponde a las limitaciones de migración de iones. Conforme avanza el tiempo de medición la celda exhibe un incremento de la resistencia relacionada con los procesos de transferencia de carga, que es posiblemente atribuido a la formación de subproductos de reacción en la periferia del ánodo.

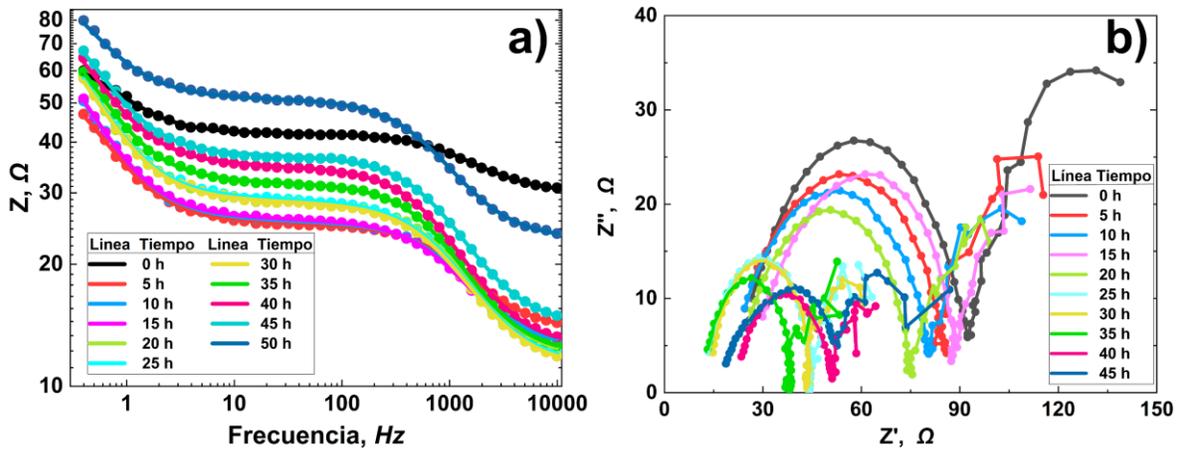


Figura 25. Diagrama de Bode (a) y Nyquist (b) de la batería Al-aire con ánodo de UFG Al-3 % Mg.

El circuito equivalente que se muestra en la **Figura 24** se ha utilizado para la simulación de baterías similares^[138,139] donde R1, R2 y R3 corresponden a la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga asociada con la oxidación de la superficie y la resistencia a la difusión de iones respectivamente. Mientras C1 y C2 corresponden a elementos de fase constante utilizados en lugar de un condensador para medir las faltas de homogeneidad de la superficie.

La **Figura 26** muestra la variación de las magnitudes de las resistencias en la batería a medida que aumenta el tiempo. Específicamente, R3 exhibió un perfil de magnitudes crecientes y alcanzó los valores más altos del sistema. R3 está relacionado con el proceso de difusión de iones en la estructura polimérica del electrolito, pero puede verse afectado por la consistencia del gel, la humedad y la pérdida de agua con el tiempo. Los incrementos medidos para R3 también podrían estar relacionados con la acumulación de subproductos de la celda en la interfaz ánodo-electrolito. Sin embargo, la batería consumió la mayor parte de la masa del ánodo (más del 80 %) y la falla de la batería se asoció con el agotamiento del ánodo.

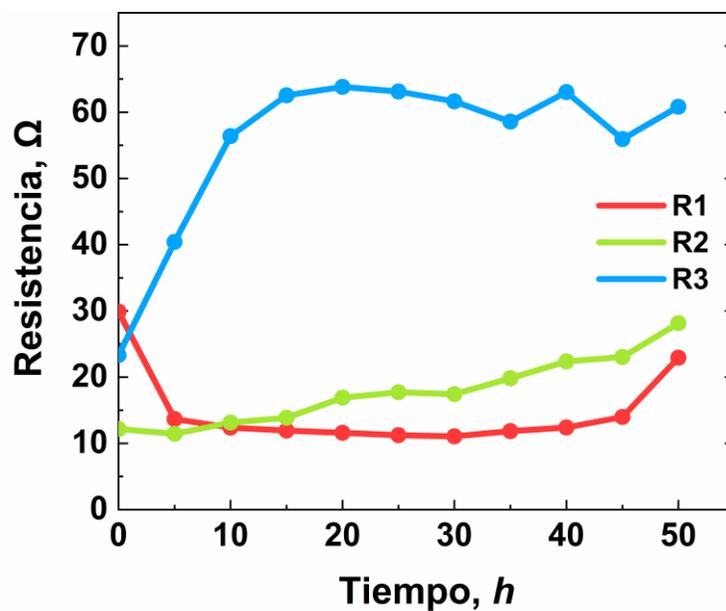


Figura 26. Variación de las resistencias R1, R2 y R3 de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg durante la medición de EIS.

La **Figura 27** muestra las magnitudes de potencial alcanzadas durante el estudio de cronopotenciometría de una batería Al-aire ensamblada con ánodo UFG Al-3 % Mg utilizando $2.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La celda obtuvo un tiempo de operación superior a 55 h entregando un potencial de operación cerca de 1.7 V.

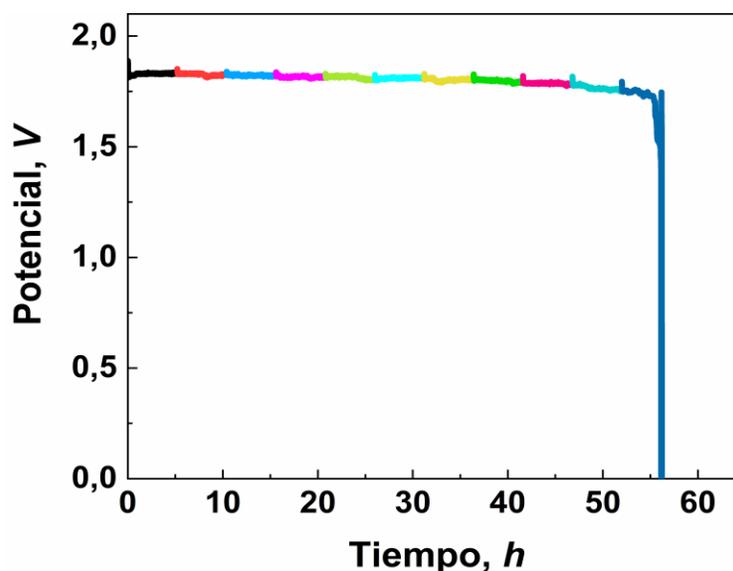


Figura 27. Cronopotenciometría de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg a una tasa de descarga de 2.0 mA cm^{-2} .

5. Conclusiones

Se observó de los ensayos de CPR y curvas de polarización de Tafel que las aleaciones que presentaron las mejores tasas de corrosión tuvieron un rendimiento muy similar en estructura UFG como CG. En contra parte, las aleaciones con las tasas de corrosión más altas sí presentaron una mejora significativa en el rendimiento electroquímico cuando se procesaban mediante refinamiento de grano. Esto sugiere que el efecto de la calidad de las impurezas en la aleación es más relevante para obtener mejores prestaciones anticorrosivas que la microestructura mediante HPT. Por consiguiente, el procesado por HPT adquiere más peso en aleaciones de menor calidad para obtener un rendimiento electroquímico mejor. Además, se observó una fuerte correlación entre el CPR y E_{corr} . En general, cuanto más se desplazaba el potencial de corrosión de la muestra en la dirección catódica, menor tasa de corrosión exhibía.

La estructura UFG Al-3 % Mg presentó el mayor desplazamiento catódico entre las aleaciones ensayadas. Por ello, se incorporó como ánodo en una celda de batería con electrolito alcalino de gel donde exhibió excelentes resultados con densidades de energía y capacidad específica superiores a 1254 Wh Kg^{-1} y 940 mAh g^{-1} respectivamente, con un tiempo de operación cercano a 70 h, una densidad de corriente de entrega de hasta 30 mA cm^{-2} y un potencial de hasta 1.7 V.

Los resultados de la aleación UFG Al-3 % Mg muestran una de los mejores rendimientos reportados para una batería Al-aire con electrolito gel sin aditivo anticorrosivo. Por tanto, la aleación Al-3 % Mg en las baterías Al-aire podría disminuir los costes de producción y hacer viable esta tecnología. Sin embargo, la presencia de hidrógeno gaseoso como subproducto de reacción representa todavía un objetivo a mejorar en la celda para futuros estudios.

6. Bibliografía

- (1) Kumar, R. V.; Sarakonsri, T. Introduction to Electrochemical Cells. *High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications* **2010**, 1–25. <https://doi.org/10.1002/9783527630011.ch1>.
- (2) Bagotsky, V. S. Fundamentals of Electrochemistry: Second Ed. *Fundamentals of Electrochemistry: Second Ed.* **2005**, 1–722. <https://doi.org/10.1002/047174199X>.
- (3) Horowitz, P.; Hill, W. *The Art of Electronics*, 3rd ed.; Cambridge University Press: New York, 2015.
- (4) Mills, I.; Cvitas, T.; Homann, K.; Kallay, N.; Kuchitsu, K. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 3rd ed.; RCS Publishing: Londres, 2007.
- (5) Bagotskiĭ, V. S. (Vladimir S.; Skundin, A. M.; Volkovich, Y. M. *Electrochemical Power Sources : Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*; 2015.
- (6) Martha, S. K.; Hariprakash, B.; Gaffoor, S. A.; Trivedi, D. C.; Shukla, A. K. High Specific-Energy Lead-Acid Batteries through Organic Metals. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, 8 (7), 1–5. <https://doi.org/10.1149/1.1921133>.
- (7) Schneider, S. F.; Bauer, C.; Novák, P.; Berg, E. J. A Modeling Framework to Assess Specific Energy, Costs and Environmental Impacts of Li-Ion and Na-Ion Batteries. *Sustainable Energy & Fuels* **2019**, 3 (11), 3061–3070. <https://doi.org/10.1039/C9SE00427K>.
- (8) Energy Agency, I. Review 2021 Assessing the Effects of Economic Recoveries on Global Energy Demand and CO 2 Emissions in 2021 Global Energy. **2021**.

- (9) Cheng, F.; Chen, J. Metal–Air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (6), 2172–2192. <https://doi.org/10.1039/c1cs15228a>.
- (10) Lee, J. S.; Kim, S. T.; Cao, R.; Choi, N. S.; Liu, M.; Lee, K. T.; Cho, J. Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1* (1), 34–50. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000010>.
- (11) Crowther, O.; Meyer, B.; Morgan, M.; Salomon, M. Primary Li-Air Cell Development. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (3), 1498–1502. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.061>.
- (12) Wang, H. F.; Xu, Q. Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries. *Matter* **2019**, *1* (3), 565–595. <https://doi.org/10.1016/J.MATT.2019.05.008>.
- (13) Zhou, Y.; Lu, X.; Yang, L.; Tie, D.; Zhang, T.; Wang, F. Regulating Discharge Performance of Mg Anode in Primary Mg-Air Battery by Complexing Agents. *Electrochimica Acta* **2021**, *370*, 137805. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137805>.
- (14) Mori, R. Recent Developments for Aluminum–Air Batteries. *Electrochemical Energy Reviews* **2020**, *3* (2), 344–369. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00065-4>.
- (15) Li, Q.; Bjerrum, N. J. Aluminum as Anode for Energy Storage and Conversion: A Review. *Journal of Power Sources* **2002**, *110* (1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01014-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01014-X).
- (16) Zuo, Y.; Yu, Y.; Shi, H.; Wang, J.; Zuo, C.; Dong, X. Inhibition of Hydrogen Evolution by a Bifunctional Membrane between Anode and Electrolyte of Aluminum–Air Battery. *Membranes* **2022**, *Vol. 12, Page 407* **2022**, *12* (4), 407. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES12040407>.

- (17) Zhou, C.; Bhonge, K.; Cho, K. T. Analysis of the Effect of Hydrogen-Evolving Side Reaction in the Aqueous Aluminum-Air Battery. *Electrochimica Acta* **2020**, *330*, 135290. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.135290>.
- (18) Mokhtar, M.; Majlan, E. H.; Ahmad, A.; Tasirin, S. M.; Daud, W. R. W. Effect of ZnO Filler on PVA-Alkaline Solid Polymer Electrolyte for Aluminum-Air Battery Applications. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (11), A2483–A2492. <https://doi.org/10.1149/2.0381811jes>.
- (19) Sun, Z.; Lu, H.; Hong, Q.; Fan, L.; Chen, C.; Leng, J. Evaluation of an Alkaline Electrolyte System for Al-Air Battery. *ECS Electrochemistry Letters* **2015**, *4* (12), A133–A136. <https://doi.org/10.1149/2.0031512eel>.
- (20) Fan, L.; Lu, H.; Leng, J.; Sun, Z.; Chen, C. The Effect of Crystal Orientation on the Aluminum Anodes of the Aluminum-Air Batteries in Alkaline Electrolytes. *Journal of Power Sources* **2015**, *299*, 66–69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.095>.
- (21) Atencio, A. P.; Aviles, J. R.; Montero, M. L.; González-Flores, D.; Ocón, P. Performance Improvement of Alkaline-Electrolyte Aluminum-Air Batteries by NH₄VO₃-Based Additives. *Energy and Fuels* **2022**, *36* (5), 2851–2860. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C04259/SUPPL_FILE/EF1C04259_SI_001.PDF.
- (22) Zhao, Y.; Huang, G.; Zhang, C.; Peng, C.; Pan, F. Effect of Phosphate and Vanadate as Electrolyte Additives on the Performance of Mg-Air Batteries. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *218* (April), 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.07.037>.
- (23) Iannuzzi, M.; Young, T.; Frankel, G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153* (12), B533. <https://doi.org/10.1149/1.2358843/XML>.
- (24) Wang, D. P.; Zhang, D. Q.; Lee, K. Y.; Gao, L. X. Performance of AA5052 Alloy Anode in Alkaline Ethylene Glycol Electrolyte with Dicarboxylic Acids

Additives for Aluminium-Air Batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, 297, 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.033>.

- (25) Zhu, C.; Yang, H.; Wu, A.; Zhang, D.; Gao, L.; Lin, T. Modified Alkaline Electrolyte with 8-Hydroxyquinoline and ZnO Complex Additives to Improve Al-Air Battery. *Journal of Power Sources* **2019**, 432 (May), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.077>.
- (26) Moghanni-Bavil-Olyaei, H.; Arjomandi, J. Enhanced Electrochemical Performance of Al-0.9Mg-1Zn-0.1Mn-0.05Bi-0.02In Fabricated from Commercially Pure Aluminum for Use as the Anode of Alkaline Batteries. *RSC Advances* **2016**, 6 (33), 28055–28062. <https://doi.org/10.1039/c6ra02113a>.
- (27) Wang, Q.; Miao, H.; Xue, Y.; Sun, S.; Li, S.; Liu, Z. Performances of an Al-0.15 Bi-0.15 Pb-0.035 Ga Alloy as an Anode for Al-Air Batteries in Neutral and Alkaline Electrolytes. *RSC Advances* **2017**, 7 (42), 25838–25847. <https://doi.org/10.1039/c7ra02918g>.
- (28) *International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys Use of the Information*; 2018.
- (29) Laurent, C.; Scenini, F.; Monetta, T.; Bellucci, F.; Curioni, M. The Contribution of Hydrogen Evolution Processes during Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys Investigated by Potentiodynamic Polarisation Coupled with Real-Time Hydrogen Measurement. *npj Materials Degradation* **2017**, 1 (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0011-4>.
- (30) Ramakrishnan, S.; Velusamy, D. B.; Sengodan, S.; Nagaraju, G.; Kim, D. H.; Kim, A. R.; Yoo, D. J. Rational Design of Multifunctional Electrocatalyst: An Approach towards Efficient Overall Water Splitting and Rechargeable Flexible Solid-State Zinc–Air Battery. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, 300, 120752. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120752>.

- (31) Wu, Z.; Zhang, H.; Zou, J.; Shen, X.; Qin, K.; Ban, C.; Cui, J.; Nagaumi, H. Enhancement of the Discharge Performance of Al-0.5Mg-0.1Sn-0.05Ga (Wt. %) Anode for Al-Air Battery by Directional Solidification Technique and Subsequent Rolling Process. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *827*, 154272. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.154272>.
- (32) Logeshwaran, N.; Ramakrishnan, S.; Chandrasekaran, S. S.; Vinothkannan, M.; Kim, A. R.; Sengodan, S.; Velusamy, D. B.; Varadhan, P.; He, J. H.; Yoo, D. J. An Efficient and Durable Trifunctional Electrocatalyst for Zinc–Air Batteries Driven Overall Water Splitting. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *297*, 120405. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120405>.
- (33) Mutlu, R. N.; Yazıcı, B. Copper-Deposited Aluminum Anode for Aluminum-Air Battery. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2019**, *23* (2), 529–541. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4146-1>.
- (34) Pino, M.; Chacón, J.; Fatás, E.; Ocón, P. Performance of Commercial Aluminium Alloys as Anodes in Gelled Electrolyte Aluminium-Air Batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *299*, 195–201. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.08.088>.
- (35) Li, C.; Ji, W.; Chen, J.; Tao, Z. Metallic Aluminum Nanorods: Synthesis via Vapor-Deposition and Applications in Al/Air Batteries. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (24), 5812–5814. <https://doi.org/10.1021/cm7018795>.
- (36) Panatarani, C.; Vanitha, M.; Nulhakim, L.; Hauna, Z. I.; Joni, I. M. Optimization of Parameters and Fabrication of Al-Air Batteries with Economically Feasible Materials. *Journal of Physics: Conference Series* **2018**, *1080* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1080/1/012046>.
- (37) Foley, D. L.; Leff, A. C.; Lang, A. C.; Taheri, M. L. Evolution of β -Phase Precipitates in an Aluminum-Magnesium Alloy at the Nanoscale. *Acta Materialia* **2020**, *185*, 279–286. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2019.10.024>.

- (38) Fan, L.; Lu, H.; Leng, J.; Sun, Z.; Chen, C. The Study of Industrial Aluminum Alloy as Anodes for Aluminum-Air Batteries in Alkaline Electrolytes. **2016**, *163* (2), 8–12. <https://doi.org/10.1149/2.0021602jes>.
- (39) Lumley, R. N. *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications*; 2010. <https://doi.org/10.1533/9780857090256>.
- (40) Kridli, G. T.; Friedman, P. A.; Boileau, J. M. Manufacturing Processes for Light Alloys. *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles* **2010**, 235–274. <https://doi.org/10.1533/9781845697822.2.235>.
- (41) Wang, X.; Nie, M.; Wang, C. T.; Wang, S. C.; Gao, N. Microhardness and Corrosion Properties of Hypoeutectic Al–7Si Alloy Processed by High-Pressure Torsion. *Materials & Design* **2015**, *83*, 193–202. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.06.018>.
- (42) Gao, J. H.; Guan, S. K.; Ren, Z. W.; Sun, Y. F.; Zhu, S. J.; Wang, B. Homogeneous Corrosion of High Pressure Torsion Treated Mg–Zn–Ca Alloy in Simulated Body Fluid. *Materials Letters* **2011**, *65* (4), 691–693. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2010.11.015>.
- (43) Ahmadkhaniha, D.; Huang, Y.; Jaskari, M.; Järvenpää, A.; Sohi, M. H.; Zanella, C.; Karjalainen, L. P.; Langdon, T. G. Effect of High-Pressure Torsion on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Cast Pure Mg. *Journal of Materials Science* **2018**, *53* (24), 16585–16597. <https://doi.org/10.1007/S10853-018-2779-1/TABLES/3>.
- (44) Kairy, S. K.; Turk, S.; Birbilis, N.; Shekhter, A. The Role of Microstructure and Microchemistry on Intergranular Corrosion of Aluminium Alloy AA7085-T7452. *Corrosion Science* **2018**, *143*, 414–427. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.033>.
- (45) Zhou, P.; Deng, L.; Guo, P.; Rao, W.; Wang, X.; Zhang, M. Influence of Microstructure Heterogeneity on the Corrosion Resistance and Microhardness of 5052 Al-Mg Alloy. *Jom* **2020**, *72* (12), 4305–4314. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04364-5>.

- (46) Zhang, P.; Liu, X.; Xue, J.; Jiang, K. The Role of Microstructural Evolution in Improving Energy Conversion of Al-Based Anodes for Metal-Air Batteries. *Journal of Power Sources* **2020**, *451* (January), 227806. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227806>.
- (47) Engelberg, D. L. Intergranular Corrosion. *Shreir's Corrosion* **2010**, 810–827. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00032-9>.
- (48) Mench, M. M. *Fuel Cell Engines*; 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470209769>.
- (49) Mueller, W. A. THEORY OF THE POLARIZATION CURVE TECHNIQUE FOR STUDYING CORROSION AND ELECTROCHEMICAL PROTECTION. <https://doi.org/10.1139/v60-082> **2011**, *38* (4), 576–587. <https://doi.org/10.1139/V60-082>.
- (50) Stern, M.; Geary, L. The Shape of Electrochemical Polarization Curves. *JES* **1957**, *104*, 56.
- (51) Magar, H. S.; Hassan, R. Y. A.; Mulchandani, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors (Basel)* **2021**, *21* (19). <https://doi.org/10.3390/S21196578>.
- (52) Abdul Halim, S. I.; Chan, C. H.; Apotheker, J. Basics of Teaching Electrochemical Impedance Spectroscopy of Electrolytes for Ion-Rechargeable Batteries - Part 1: A Good Practice on Estimation of Bulk Resistance of Solid Polymer Electrolytes. *Chemistry Teacher International* **2021**, *3* (2), 105–115. https://doi.org/10.1515/CTI-2020-0011/DOWNLOADASSET/SUPPL/J_CTI-2020-0011_SUPPL_003.PDF.
- (53) James Lingane, P.; Peters, D. G. Chronopotentiometry. <https://doi.org/10.1080/1040834nu08542742> **2008**, *1* (4), 587–634. <https://doi.org/10.1080/1040834NU08542742>.

- (54) Trasa'tti, S. The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note (Recommendations 1986). *Pure and Applied Chemistry* **1986**, *58* (7), 955–966. <https://doi.org/10.1351/PAC198658070955>.
- (55) Van Rysselberghe, P. Signs of Tensions in Electrochemistry. *Journal of Chemical Education* **1964**, *41* (9), 486–487. <https://doi.org/10.1021/ED041P486>.
- (56) Ramette, R. W. Textbook Forum: Outmoded Terminology: The Normal Hydrogen Electrode. *Journal of Chemical Education* **1987**, *64* (10), 885. <https://doi.org/10.1021/ED064P885>.
- (57) Inzelt, G.; Lewenstam, A.; Scholz, F. Handbook of Reference Electrodes. *Handbook of Reference Electrodes* **2013**, 1–344. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3/COVER>.
- (58) Westbroek, P. Fundamentals of Electrochemistry. *Analytical Electrochemistry in Textiles* **2005**, 3–36. <https://doi.org/10.1533/9781845690878.1.1>.
- (59) del Olmo, D.; Pavelka, M.; Kosek, J. Open-Circuit Voltage Comes from Non-Equilibrium Thermodynamics. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* **2021**, *46* (1), 91–108. <https://doi.org/10.1515/JNET-2020-0070/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- (60) Arrhenius, S. *Text-Book of Electrochemistry*, 1 st.; Longmans Green: Londres, 1902.
- (61) Zalka, D.; Péter, L. On the Evolution and Application of the Concept of Electrochemical Polarization. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2020**, *24*:11 **2020**, *24* (11), 2595–2602. <https://doi.org/10.1007/S10008-020-04682-3>.
- (62) Wranglén, G. *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*; Chapman and Hall, 1985.

- (63) Stansbury, E. E.; Buchanan, R. A. Fundamentals of Electrochemical Corrosion. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion* **2000**.
<https://doi.org/10.31399/ASM.TB.FEC.9781627083027>.
- (64) Thompson, N. G.; Payer, J. H. *DC Electrochemical Test Methods (Corrosion Testing Made Easy)*; NACE International: New York, 1998.
- (65) Scully, J. R. Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates. *Corrosion* **2000**, *56* (2), 199–218.
<https://doi.org/10.5006/1.3280536>.
- (66) Gamry Instruments. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*; 2010.
- (67) Agarwal, P.; Orazem, M. E.; Garcia-Rubio, L. H. Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: I. Demonstration of Applicability. *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, *139* (7), 1917–1927.
<https://doi.org/10.1149/1.2069522/XML>.
- (68) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods and Applications*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 2000.
- (69) James Lingane, P.; Peters, D. G. Chronopotentiometry.
<https://doi.org/10.1080/1040834nu08542742> **2008**, *1* (4), 587–634.
<https://doi.org/10.1080/1040834NU08542742>.
- (70) Kim, Y. S.; Park, I. J.; An, B. S.; Park, J. G.; Yang, C. W.; Lee, Y. H.; Kim, J. G. Improvement of Corrosion Penetration Resistance for Aluminum Heat Exchanger by Alloying Zirconium. *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *241*, 122275. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122275>.
- (71) Watson, S. W.; Friedersdorf, F. J.; Madsen, B. W.; Cramer, S. D. Methods of Measuring Wear-Corrosion Synergism. *Wear* **1995**, *181–183* (PART 2), 476–484. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)90161-2](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)90161-2).
- (72) Bernard, J.; Chatenet, M.; Dalard, F. Understanding Aluminum Behaviour in Aqueous Alkaline Solution Using Coupled Techniques: Part I. Rotating Ring-

- Disk Study. *Electrochimica Acta* **2006**, 52 (1), 86–93.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2006.03.076>.
- (73) Mohamad, A. A. Electrochemical Properties of Aluminum Anodes in Gel Electrolyte-Based Aluminum-Air Batteries. *Corrosion Science* **2008**, 50 (12), 3475–3479. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2008.09.001>.
- (74) Curtolo, D. C.; Xiong, N.; Friedrich, S.; Friedrich, B. High-and Ultra-High-Purity Aluminum, a Review on Technical Production Methodologies. *Metals*. MDPI September 1, 2021. <https://doi.org/10.3390/met11091407>.
- (75) Sun, Z.; Lu, H. Performance of Al-0.5In as Anode for Al–Air Battery in Inhibited Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, 162 (8), A1617–A1623. <https://doi.org/10.1149/2.0881508JES/XML>.
- (76) Sun, Z.; Lu, H.; Fan, L.; Hong, Q.; Leng, J.; Chen, C. Performance of Al-Air Batteries Based on Al–Ga, Al–In and Al–Sn Alloy Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, 162 (10), A2116–A2122. <https://doi.org/10.1149/2.0681510JES/XML>.
- (77) Vargel, C. 5XXX Series Alloys. In *Corrosion of Aluminium*; Elsevier, 2020; pp 469–484. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099925-8.00033-8>.
- (78) Davis, J. R. ASM Specialty Handbook: Al and Al Alloys. **1993**, 200–556.
- (79) Goswami, R.; Spanos, G.; Pao, P. S.; Holtz, R. L. Precipitation Behavior of the β Phase in Al-5083. *Materials Science & Engineering A* **2010**, 4–5 (527), 1089–1095. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2009.10.007>.
- (80) Golovin, I. S.; Mikhaylovskaya, A. v.; Sinning, H. R. Role of the β -Phase in Grain Boundary and Dislocation Anelasticity in Binary Al–Mg Alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 577, 622–632. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.06.138>.
- (81) Han, Z.; Xu, Y.; Zhou, S.; Xu, L.; Zhu, P. The Effect of Annealing on Electrochemical Performances of an Al–Sn–Ga–Mg Alloy as an Anode for

- Al–Air Batteries in Alkaline Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167* (10), 100541. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AB9B97>.
- (82) Wu, Z.; Zhang, H.; Guo, C.; Zou, J.; Qin, K.; Ban, C.; Nagaumi, H. Effects of Indium, Gallium, or Bismuth Additions on the Discharge Behavior of Al–Mg–Sn-Based Alloy for Al–Air Battery Anodes in NaOH Electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2019**, *23* (8), 2483–2491. <https://doi.org/10.1007/S10008-019-04341-2>.
- (83) Jingling, M.; Fengzhang, R.; Guangxin, W.; Yi, X.; Yaqiong, L.; Jiuba, W. Electrochemical Performance of Melt-Spinning Al–Mg–Sn Based Anode Alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (16), 11654–11661. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.185>.
- (84) Wu, Z.; Zhang, H.; Qin, K.; Zou, J.; Qin, K.; Ban, C.; Cui, J.; Nagaumi, H. The Role of Gallium and Indium in Improving the Electrochemical Characteristics of Al–Mg–Sn-Based Alloy for Al–Air Battery Anodes in 2 M NaCl Solution. *Journal of Materials Science* **2020**, *55* (25), 11545–11560. <https://doi.org/10.1007/S10853-020-04755-8>.
- (85) Ma, J.; Wen, J.; Gao, J.; Li, Q. Performance of Al–0.5 Mg–0.02 Ga–0.1 Sn–0.5 Mn as Anode for Al–Air Battery in NaCl Solutions. *Journal of Power Sources* **2014**, *253*, 419–423. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.12.053>.
- (86) Zhang, C.; Cai, Z.; Wang, R.; Yu, P.; Liu, H.; Wang, Z. Enhancing the Electrochemical Performance of Al–Mg–Sn–Ga Alloy Anode for Al–Air Battery by Solution Treatment. *Journal of The Electrochemical Society* **2021**, *168* (3), 030519. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABE9C6>.
- (87) Wu, Z.; Zhang, H.; Zheng, Y.; Zou, J.; Yang, D.; Guo, C.; Qin, K.; Ban, C.; Cui, J.; Nagaumi, H. Electrochemical Behaviors and Discharge Properties of Al–Mg–Sn–Ca Alloys as Anodes for Al–Air Batteries. *Journal of Power Sources* **2021**, *493*, 229724. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.229724>.

- (88) Wu, Z.; Zhang, H.; Nagaumi, H.; Wang, D.; Luo, S.; Dong, X.; Zou, J.; Yang, D.; Cui, J. Effect of Microstructure Evolution on the Discharge Characteristics of Al-Mg-Sn-Based Anodes for Al-Air Batteries. *Journal of Power Sources* **2022**, *521*, 230928. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230928>.
- (89) Ma, J.; Wen, J.; Ren, F.; Wang, G.; Xiong, Y. Electrochemical Performance of Al–Mg–Sn Based Alloys as Anode for Al-Air Battery. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (8), A1759–A1764. <https://doi.org/10.1149/2.1241608JES/XML>.
- (90) Ren, J.; Ma, J.; Zhang, J.; Fu, C.; Sun, B. Electrochemical Performance of Pure Al, Al–Sn, Al–Mg and Al–Mg–Sn Anodes for Al-Air Batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *808*, 151708. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.151708>.
- (91) BING, M.; MO, F.; HU, Z. Electrochemical Performance of SiC Composite Anode in Aluminum-Air Battery. *Electrochemistry* **2020**, *88* (6), 525–531. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.20-00064>.
- (92) Gao, J.; Fan, H.; Wang, E.; Song, Y.; Sun, G. Exploring the Effect of Magnesium Content on the Electrochemical Performance of Aluminum Anodes in Alkaline Batteries. *Electrochimica Acta* **2020**, *353*, 136497. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2020.136497>.
- (93) Smoljko, I.; Gudić, S.; Kuzmanić, N.; Kliškić, M. Electrochemical Properties of Aluminium Anodes for Al/Air Batteries with Aqueous Sodium Chloride Electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* **2012**, *42* (11), 969–977. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0465-6>.
- (94) Azar, A. S.; Lekatou, A.; Sunding, M. F.; Graff, J. S.; Tzima, N.; Diplas, S. Corrosion Performance and Degradation Mechanism of a Bi-Metallic Aluminum Structure Processed by Wire-Arc Additive Manufacturing. *npj Materials Degradation* **2021**, *5* (1). <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00175-4>.

- (95) Lage, M. D. A.; Soares, R. B.; Pereira, P. H. R.; Figueiredo, R. B.; Lins, V. F. C.; Langdon, T. G. Effect of High-Pressure Torsion on Corrosion Behavior of a Solution-Treated Al-Mg-Sc Alloy in a Saline Solution. *Materials Research* **2019**, *22* (5). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0343>.
- (96) Tomboc, G. M.; Yu, P.; Kwon, T.; Lee, K.; Li, J. Ideal Design of Air Electrode—A Step Closer toward Robust Rechargeable Zn–Air Battery. *APL Materials* **2020**, *8* (5), 050905. <https://doi.org/10.1063/5.0005137>.
- (97) Harting, K.; Kunz, U.; Turek, T. Zinc-Air Batteries: Prospects and Challenges for Future Improvement. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2012**, *226* (2), 151–166. <https://doi.org/10.1524/ZPCH.2012.0152/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- (98) Liu, K.; Peng, Z.; Wang, H.; Ren, Y.; Liu, D.; Li, J.; Tang, Y.; Zhang, N. Fe₃C@Fe/N Doped Graphene-Like Carbon Sheets as a Highly Efficient Catalyst in Al-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (6), F475–F483. <https://doi.org/10.1149/2.0171706JES/XML>.
- (99) Cheng, F.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. MnO₂-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (3), 898–905. https://doi.org/10.1021/CM901698S/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2009-01698S_0011.GIF.
- (100) Lima, F. H. B.; Calegari, M. L.; Ticianelli, E. A. Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Reduction. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (11), 3732–3738. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2006.10.047>.
- (101) Roche, I.; Chaînet, E.; Chatenet, M.; Vondrák, J. Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations

- and ORR Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C* **2006**, *111* (3), 1434–1443. <https://doi.org/10.1021/JP0647986>.
- (102) Byon, H. R.; Suntivich, J.; Shao-Horn, Y. Graphene-Based Non-Noble-Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Acid. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (15), 3421–3428. https://doi.org/10.1021/CM2000649/SUPPL_FILE/CM2000649_SI_001.PDF.
- (103) Ma, T. Y.; Dai, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Metal-Organic Framework Derived Hybrid Co₃O₄-Carbon Porous Nanowire Arrays as Reversible Oxygen Evolution Electrodes. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (39), 13925–13931. https://doi.org/10.1021/JA5082553/SUPPL_FILE/JA5082553_SI_003.CIF.
- (104) Trogadas, P.; Fuller, T. F.; Strasser, P. Carbon as Catalyst and Support for Electrochemical Energy Conversion. *Carbon N Y* **2014**, *75*, 5–42. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.04.005>.
- (105) Wang, D.; Chen, X.; Evans, D. G.; Yang, W. Well-Dispersed Co₃O₄/Co₂MnO₄ Nanocomposites as a Synergistic Bifunctional Catalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *Nanoscale* **2013**, *5* (12), 5312–5315. <https://doi.org/10.1039/C3NR00444A>.
- (106) Yuasa, M.; Nishida, M.; Kida, T.; Yamazoe, N.; Shimano, K. Bi-Functional Oxygen Electrodes Using LaMnO₃/LaNiO₃ for Rechargeable Metal-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158* (5), A605. <https://doi.org/10.1149/1.3562564/XML>.
- (107) Suntivich, J.; Gasteiger, H. A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. Design Principles for Oxygen-Reduction Activity on Perovskite Oxide Catalysts for Fuel Cells and Metal–Air Batteries. *Nature Chemistry* **2011**, *3* (7), 546–550. <https://doi.org/10.1038/nchem.1069>.
- (108) Sunarso, J.; Torriero, A. A. J.; Zhou, W.; Howlett, P. C.; Forsyth, M. Oxygen Reduction Reaction Activity of La-Based Perovskite Oxides in Alkaline

Medium: A Thin-Film Rotating Ring-Disk Electrode Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (9), 5827–5834.

https://doi.org/10.1021/JP211946N/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2011-11946N_0008.GIF.

(109) Mori, R. Electrochemical Properties of a Rechargeable Aluminum-Air Battery with a Metal-Organic Framework as Air Cathode Material. **2017**.

<https://doi.org/10.1039/c6ra25164a>.

(110) Ge, X.; Sumboja, A.; Wu, D.; An, T.; Li, B.; Goh, F. W. T.; Hor, T. S. A.; Zong, Y.; Liu, Z. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (8), 4643–4667.

https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.5B00524/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2015-005246_0018.GIF.

(111) Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G.; Ding, Y.; Zhong, L. W. Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. *Science (1979)* **2007**, *316* (5825), 732–735.

https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1140484/SUPPL_FILE/TIAN_SOM.PDF.

(112) Mokhtar, M.; Talib, M. Z. M.; Majlan, E. H.; Tasirin, S. M.; Ramli, W. M. F. W.; Daud, W. R. W.; Sahari, J. Recent Developments in Materials for Aluminum–Air Batteries: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *32*, 1–20. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2015.08.004>.

(113) Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (19), 9178–9186.

https://doi.org/10.1021/JP102019Y/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2010-02019Y_0005.GIF.

(114) Read, J.; Mutolo, K.; Ervin, M.; Behl, W.; Wolfenstine, J.; Driedger, A.; Foster, D. Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and

Performance of Lithium/Oxygen Battery. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150 (10), A1351. <https://doi.org/10.1149/1.1606454>.

- (115) Nestoridi, M.; Pletcher, D.; Wood, R. J. K.; Wang, S.; Jones, R. L.; Stokes, K. R.; Wilcock, I. The Study of Aluminium Anodes for High Power Density Al/Air Batteries with Brine Electrolytes. *Journal of Power Sources* **2008**, 178 (1), 445–455. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.11.108>.
- (116) el Abedin, S. Z.; Endres, F. Electrochemical Behaviour of Al, Al—In and Al—Ga—In Alloys in Chloride Solutions Containing Zinc Ions. *Journal of Applied Electrochemistry* 2004 34:10 **2004**, 34 (10), 1071–1080. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000042672.23588.DF>.
- (117) Revel, R.; Audichon, T.; Gonzalez, S. Non-Aqueous Aluminium-Air Battery Based on Ionic Liquid Electrolyte. *Journal of Power Sources* **2014**, 272, 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.056>.
- (118) Cecchetto, L.; Salomon, M.; Scrosati, B.; Croce, F. Study of a Li–Air Battery Having an Electrolyte Solution Formed by a Mixture of an Ether-Based Aprotic Solvent and an Ionic Liquid. *Journal of Power Sources* **2012**, 213, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.038>.
- (119) Santos, D. M. F.; Sequeira, C. A. C.; Figueiredo, J. L. HYDROGEN PRODUCTION BY ALKALINE WATER ELECTROLYSIS. *Quim. Nova* **2013**, 36 (8), 1176–1193.
- (120) di Palma, T. M.; Migliardini, F.; Caputo, D.; Corbo, P. Xanthan and κ-Carrageenan Based Alkaline Hydrogels as Electrolytes for Al/Air Batteries. *Carbohydrate Polymers* **2017**, 157, 122–127. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.09.076>.
- (121) Zhang, Z.; Zuo, C.; Liu, Z.; Yu, Y.; Zuo, Y.; Song, Y. All-Solid-State Al–Air Batteries with Polymer Alkaline Gel Electrolyte. *Journal of Power Sources* **2014**, 251, 470–475. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.11.020>.

- (122) Pino, M.; Chacón, J.; Fatás, E.; Ocón, P. Performance of Commercial Aluminium Alloys as Anodes in Gelled Electrolyte Aluminium-Air Batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *299*, 195–201.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.08.088>.
- (123) Cheng, F.; Chen, J. Metal–Air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (6), 2172–2192. <https://doi.org/10.1039/C1CS15228A>.
- (124) Liu, Y.; Sun, Q.; Li, W.; Adair, K. R.; Li, J.; Sun, X. A Comprehensive Review on Recent Progress in Aluminum–Air Batteries. *Green Energy & Environment* **2017**, *2* (3), 246–277.
<https://doi.org/10.1016/J.GEE.2017.06.006>.
- (125) Zhu, B.; Wang, X.; Yao, P.; Li, J.; Zhu, J. Towards High Energy Density Lithium Battery Anodes: Silicon and Lithium. *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry 2019, pp 7132–7148.
<https://doi.org/10.1039/c9sc01201j>.
- (126) Fan, L.; Lu, H. The Effect of Grain Size on Aluminum Anodes for Al–Air Batteries in Alkaline Electrolytes. *Journal of Power Sources* **2015**, *284*, 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.063>.
- (127) Fan, L.; Lu, H.; Leng, J. Performance of Fine Structured Aluminum Anodes in Neutral and Alkaline Electrolytes for Al–Air Batteries. *Electrochimica Acta* **2015**, *165*, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.002>.
- (128) Patil, D. C.; Das, M.; Das, G.; Kori, S. A.; Venkateswarlu, K. Evaluating the Mechanical Properties of HPT Processed Aluminium Alloys Using Automated Ball-Indentation Technique. *Procedia Materials Science* **2014**, *5*, 379–386.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.280>.
- (129) Sabirov, I.; Murashkin, M. Yu.; Valiev, R. Z. Nanostructured Aluminium Alloys Produced by Severe Plastic Deformation: New Horizons in Development. *Materials Science and Engineering: A* **2013**, *560*, 1–24.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.020>.

- (130) Li, Q.; Bjerrum, N. J. Aluminum as Anode for Energy Storage and Conversion: A Review. *Journal of Power Sources* **2002**, *110* (1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01014-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01014-X).
- (131) Cho, Y.-J.; Park, I.-J.; Lee, H.-J.; Kim, J.-G. Aluminum Anode for Aluminum–Air Battery – Part I: Influence of Aluminum Purity. *Journal of Power Sources* **2015**, *277*, 370–378. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.026>.
- (132) Park, I. J.; Choi, S. R.; Kim, J. G. Aluminum Anode for Aluminum-Air Battery – Part II: Influence of In Addition on the Electrochemical Characteristics of Al-Zn Alloy in Alkaline Solution. *Journal of Power Sources* **2017**, *357*, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.097>.
- (133) Berlanga-Labari, C.; Biezma-Moraleda, M. v.; Rivero, P. J. Corrosion of Cast Aluminum Alloys: A Review. *Metals*. MDPI AG October 1, 2020, pp 1–30. <https://doi.org/10.3390/met10101384>.
- (134) Sukiman, N. L.; Gupta, R. K.; Buchheit, R. G.; Birbilis, N. Influence of Microalloying Additions on Al–Mg Alloy. Part 1: Corrosion and Electrochemical Response. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2014**, *49* (4), 254–262. <https://doi.org/10.1179/1743278213Y.0000000128>.
- (135) Zhang, Z.; Zuo, C.; Liu, Z.; Yu, Y.; Zuo, Y.; Song, Y. All-Solid-State Al–Air Batteries with Polymer Alkaline Gel Electrolyte. *Journal of Power Sources* **2014**, *251*, 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.020>.
- (136) Mohamad, A. A. Electrochemical Properties of Aluminum Anodes in Gel Electrolyte-Based Aluminum-Air Batteries. *Corrosion Science* **2008**, *50* (12), 3475–3479. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2008.09.001>.
- (137) Wang, Y.; Pan, W.; Kwok, H.; Lu, X.; Leung, D. Y. C. Low-Cost Al-Air Batteries with Paper-Based Solid Electrolyte. *Energy Procedia* **2019**, *158*, 522–527. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.146>.

- (138) Middlemiss, L. A.; Rennie, A. J. R.; Sayers, R.; West, A. R. Characterisation of Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energy Reports* **2020**, *6*, 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.03.029>.
- (139) Mori, R. Electrochemical Properties of a Rechargeable Aluminum–Air Battery with a Metal–Organic Framework as Air Cathode Material. *RSC Advances* **2017**, *7* (11), 6389–6395. <https://doi.org/10.1039/C6RA25164A>.

7. Anexos

7.1 Tablas de resultados

Tabla A1. Parámetros potenciodinámicos para las muestras de aluminio en KOH 4 mol L⁻¹.

Aleación	Medición	E _{corr} /V	β _a /mV	β _c /mV	log ₁₀ i _{corr}	i _{corr} /mA cm ⁻²
UFG Al 2 % Fe	1	-1,381	0,355	-0,264	0,533	3,416
	2	-1,397	0,304	-0,270	1,011	10,257
	3	-1,391	0,282	-0,262	1,152	14,200
UFG Al 5052	1	-1,388	0,315	-0,254	1,211	16,237
	2	-1,393	0,329	-0,247	1,214	16,380
	3	-1,395	0,335	-0,291	1,345	22,116
UFG Al 1050	1	-1,444	0,328	-0,254	1,250	17,775
	2	-1,456	0,388	-0,251	1,316	20,682
	3	-1,452	0,303	-0,220	1,284	19,218
UFG Al 6063	1	-1,575	0,401	-0,220	1,269	18,570
	2	-1,568	0,377	-0,260	1,151	14,151
	3	-1,563	0,447	-0,258	1,251	17,828
UFG Al 99,99 % Barra (UFG 4N _{Barra})	1	-1,633	0,328	-0,241	1,189	15,453
	2	-1,676	0,352	-0,253	1,050	11,220
	3	-1,660	0,365	-0,243	1,035	10,827
UFG Al 99,99 % Polvo (UFG 4N _{Polvo})	1	-1,757	0,338	-0,230	0,784	6,086
	2	-1,811	0,392	-0,213	0,468	2,937
	3	-1,733	0,253	-0,243	0,766	5,838
CG Al-3 % Mg	1	-1,946	0,224	-0,162	0,183	1,523
	2	-1,928	0,149	-0,133	0,122	1,324
	3	-1,987	0,362	-0,230	0,501	3,168
UFG Al-3 % Mg	1	-2,019	0,360	-0,167	0,408	2,559
	2	-1,938	0,409	-0,324	0,432	2,706
	3	-1,944	0,229	-0,216	0,529	3,378

Tabla A2. Diferenciales de masa corroída para las muestras de aluminio con estructura CG y UFG en KOH 4 mol L⁻¹.

Tiempo (h)	$\Delta m/mg$											
	CG AI 2 % Fe	UFG AI 2 % Fe	CG AI 5052	UFG AI 5052	CG AI 1050	UFG AI 1050	UFG AI 6063	CG 4N _{Barra}	UFG 4N _{Barra}	UFG 4N _{Polvo}	CG AI-3 % Mg	UFG AI-3 % Mg
0,50	13,60	12,97	10,08	19,45	6,37	7,59	5,23	1,80	2,89	0,86	1,70	2,20
1,00	29,42	31,12	21,89	39,12	14,57	16,60	11,42	3,65	5,15	1,57	3,58	2,45
1,50	45,07	49,85	34,89	63,98	21,99	27,61	18,01	5,16	7,34	3,77	5,03	4,63
2,00	56,92	57,79	45,67	87,70	30,41	35,85	27,68	8,58	10,45	3,08	7,74	7,41
2,50	62,91	85,54	58,49	111,29	40,38	48,70	31,20	11,28	15,17	2,15	----	9,43

Tabla A3. Densidad energética de la batería Al-aire con ánodo de UFG AI-3 % Mg.

Celda	Masa inicial /g	Masa final /g	Diferencia de masa /g	Tiempo de descarga /h	Capacidad de carga /mAh·g ⁻¹	Voltaje operativo /V	Densidad energética /mWh·g ⁻¹
1	0,06618	0,01224	0,05394	75,90	1407	1,055	1484
2	0,07753	0,00228	0,07525	70,73	940	1,334	1254
3	0,09612	0,02774	0,06838	70,78	1035	1,651	1708

7.2 Mediciones electroquímicas

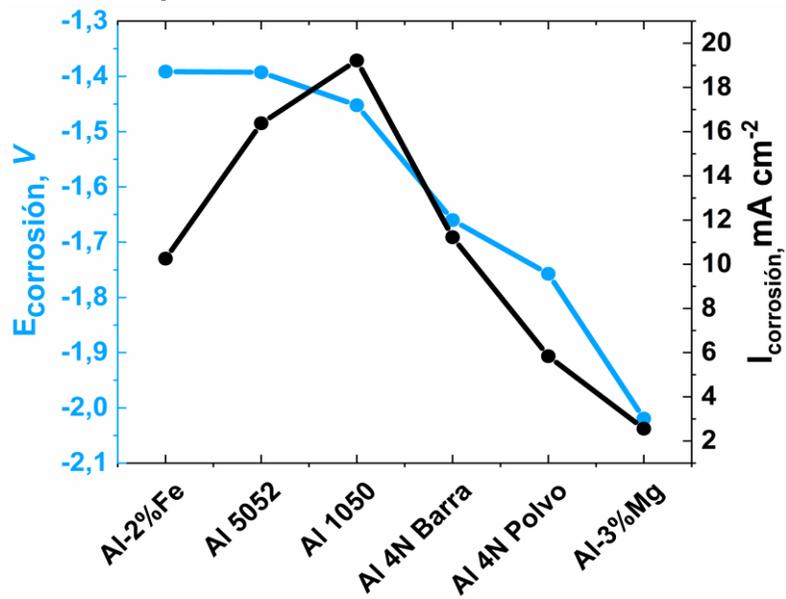


Figura A1. Relación entre potencial y corriente de corrosión de ánodos de aluminio con microestructura UFG.

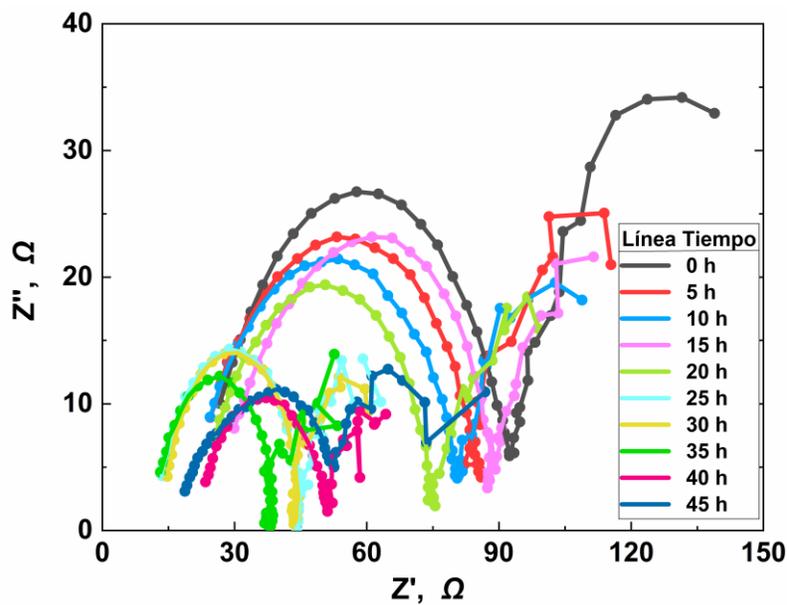


Figura A2. Diagrama de Nyquist de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg a una tasa de descarga de 2.0 mA cm^{-2} (Medición 2).

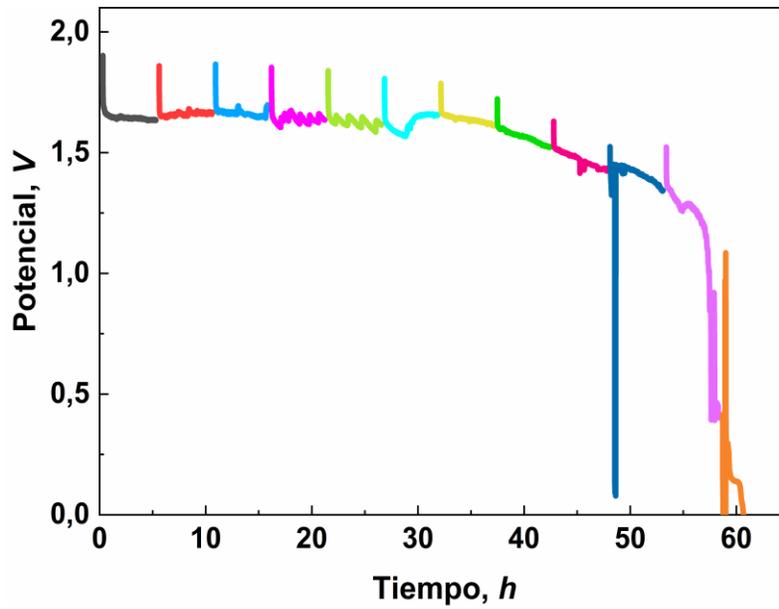


Figura A3. Cronopotenciometría de la batería Al-aire con ánodo UFG Al-3 % Mg a una tasa de descarga de 2.0 mA cm^{-2} (Medición 2).

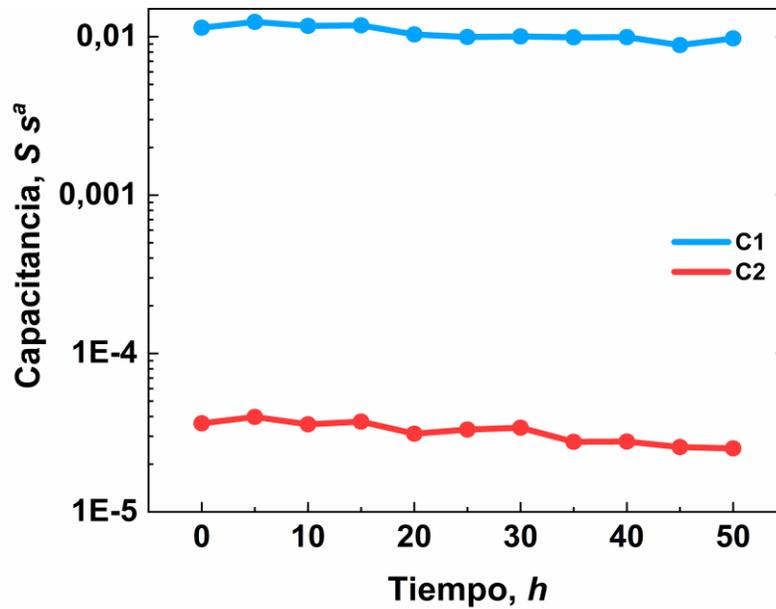


Figura A4. Variación de las capacitancias internas de la batería Al-air con ánodo de UFG Al-3 % Mg.

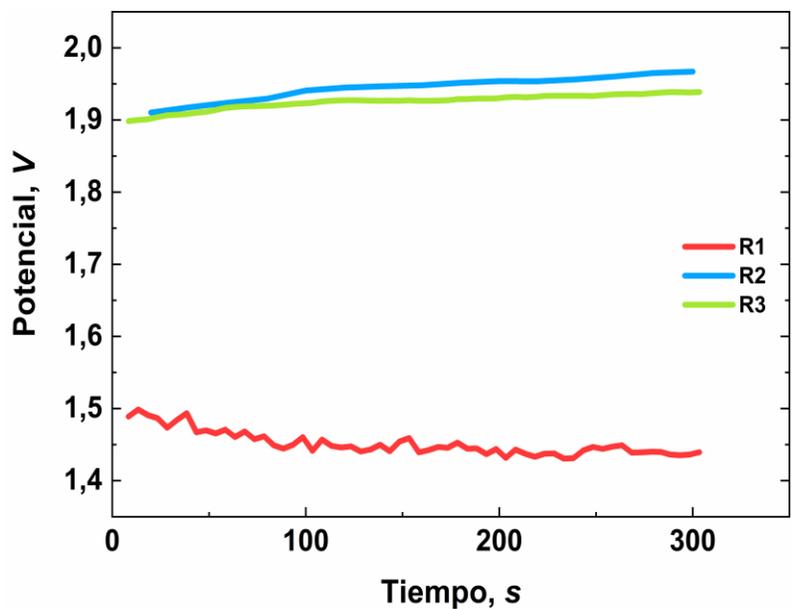


Figura A5. Variación del OCP de la batería Al-air con ánodo de UFG Al-3 % Mg en ensayo de descarga galvanostática con tasa de descarga de 2.0 mA cm^{-2} .

7.3 Curvas de polarización potenciodinámica

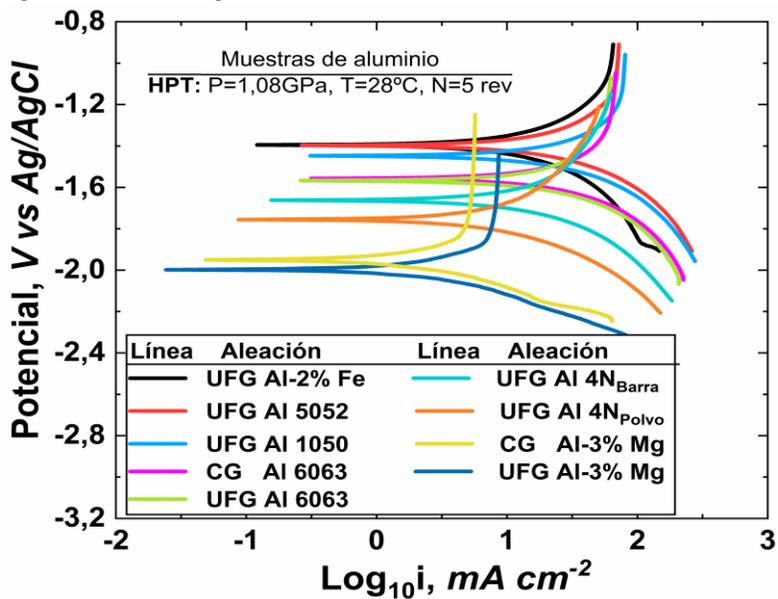


Figura A6. Curvas potenciodinámicas de muestras de aluminio en KOH 4 mol L⁻¹.

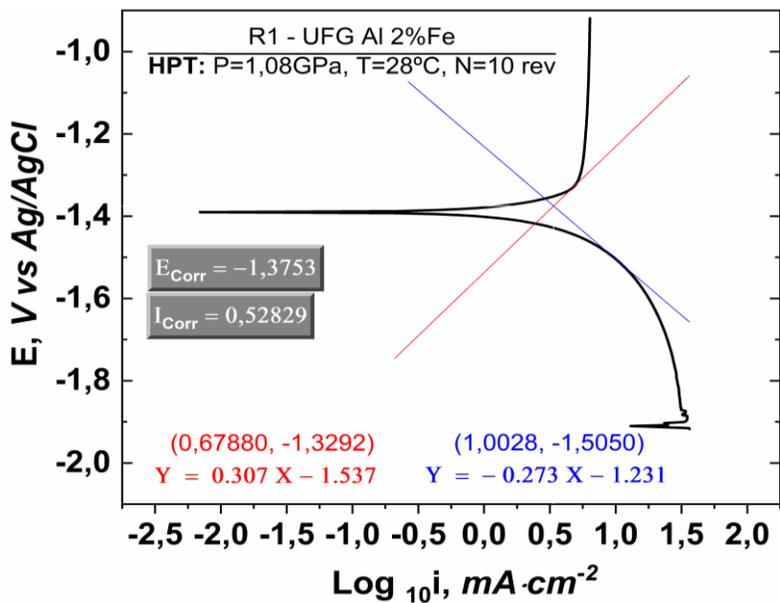


Figura A7. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-2 % Fe en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

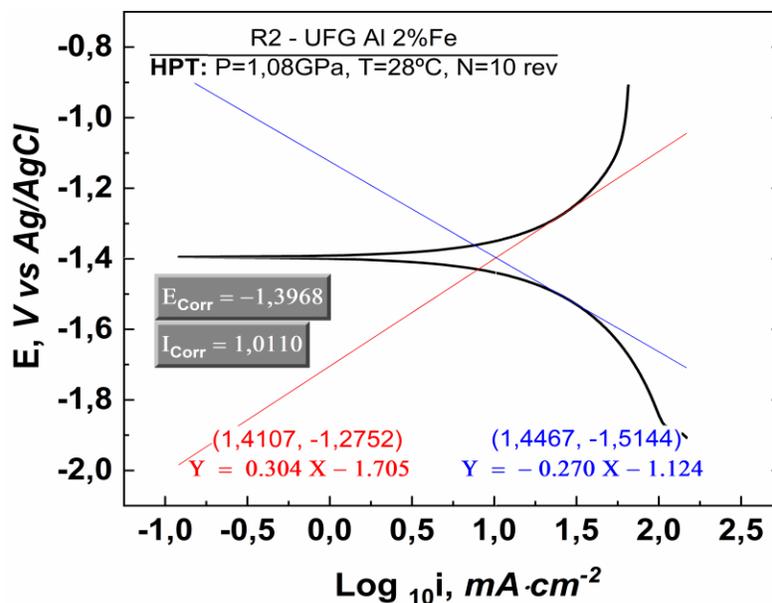


Figura A8. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-2 % Fe en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

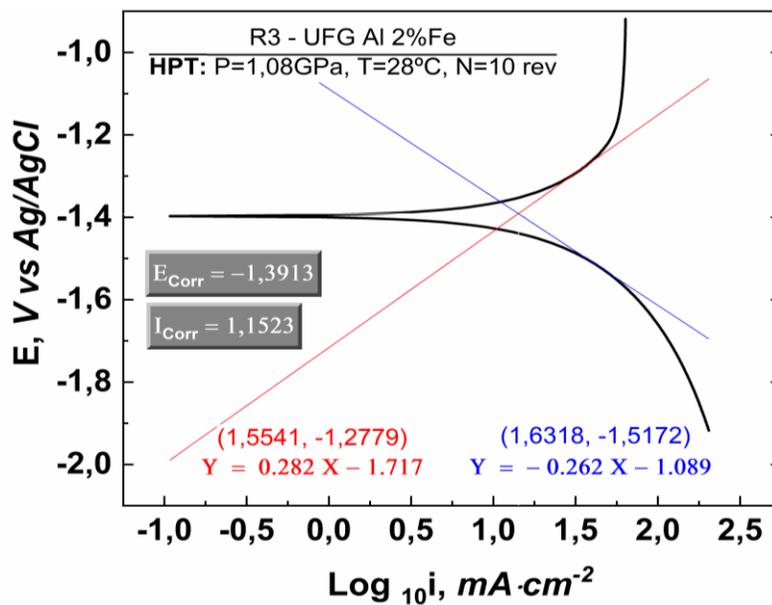


Figura A9. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-2 % Fe en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).

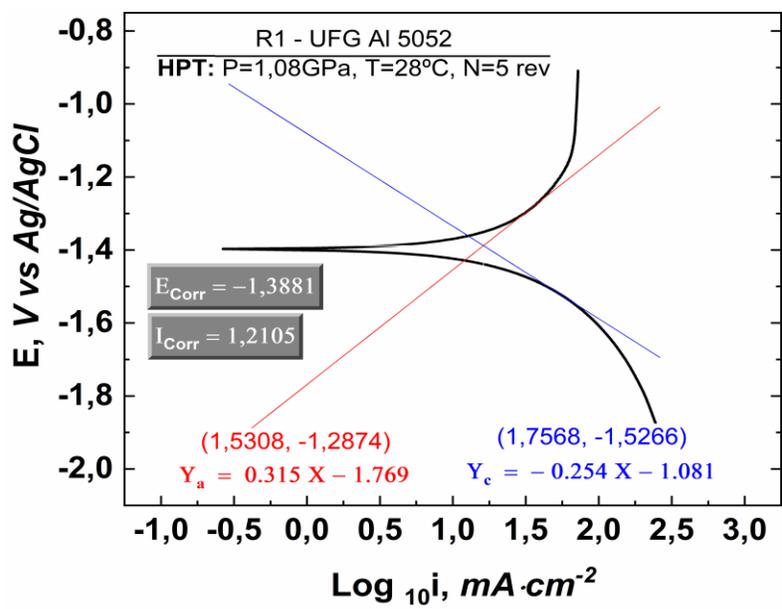


Figura A10. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 5052 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

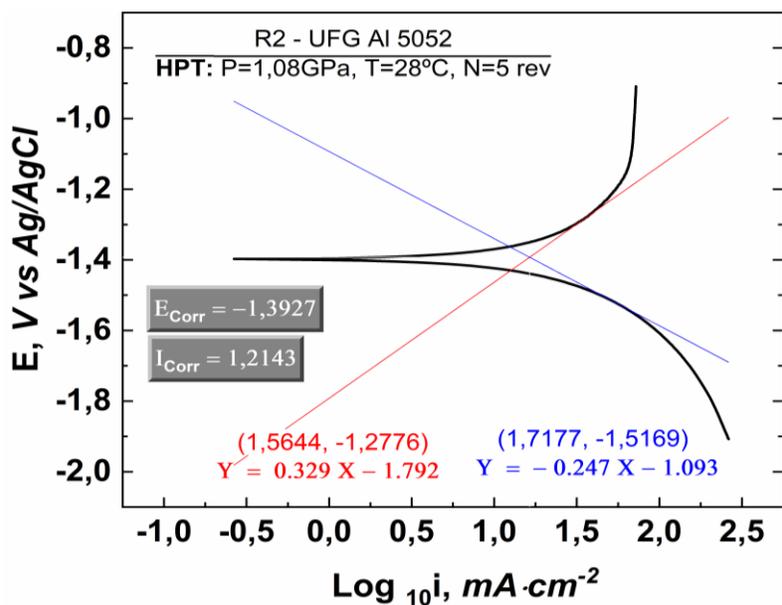


Figura A11. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 5052 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

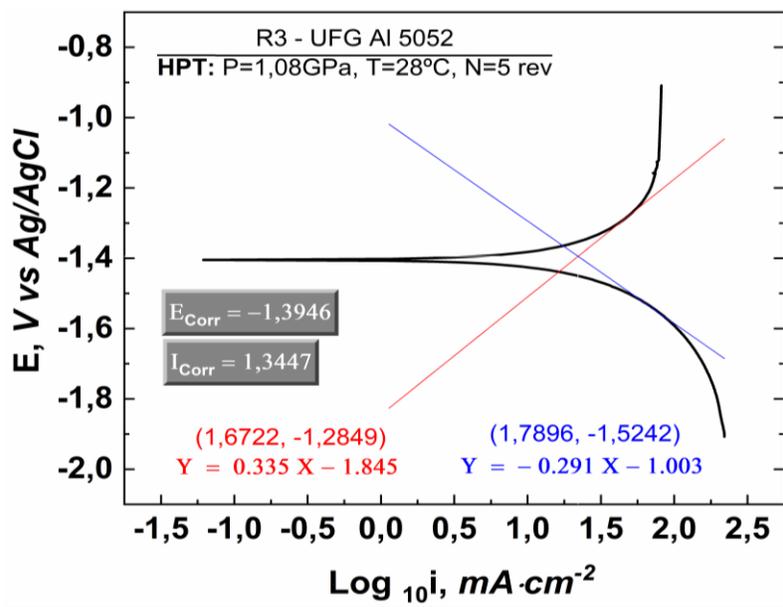


Figura A12. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 5052 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).

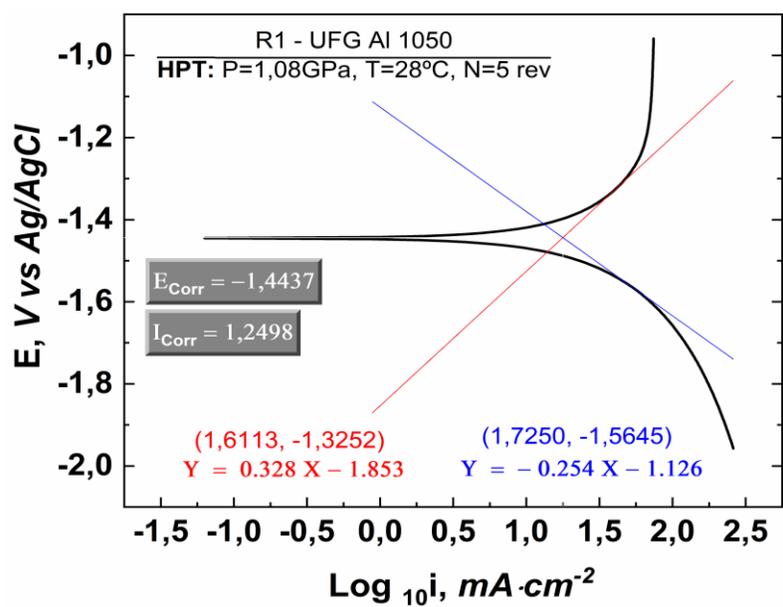


Figura A13. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 1050 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

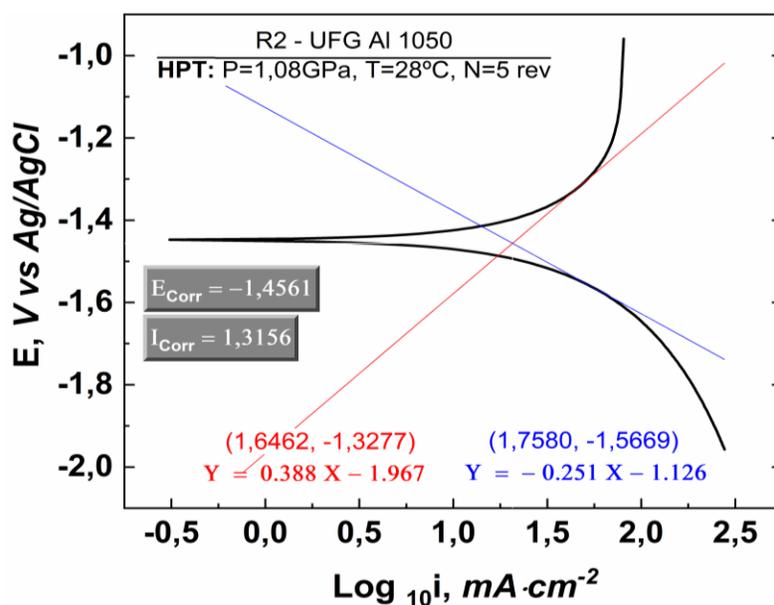


Figura A14. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 1050 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

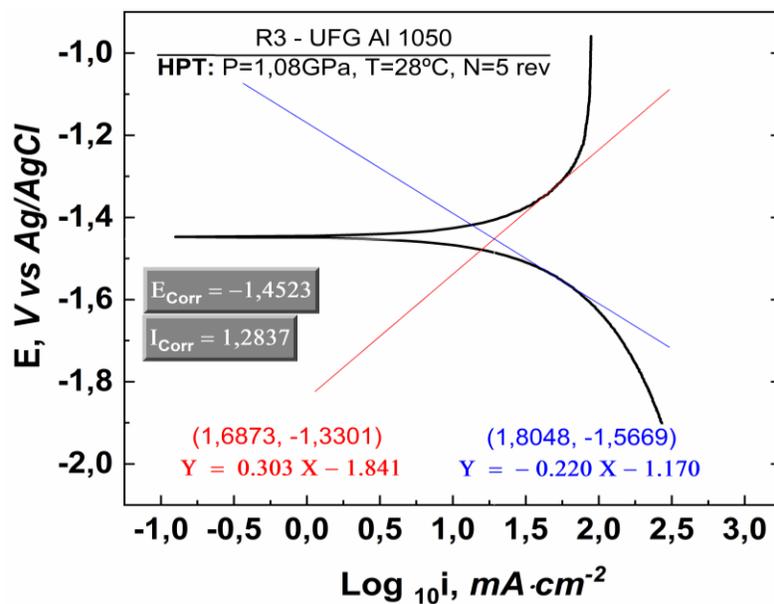


Figura A15. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 1050 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).

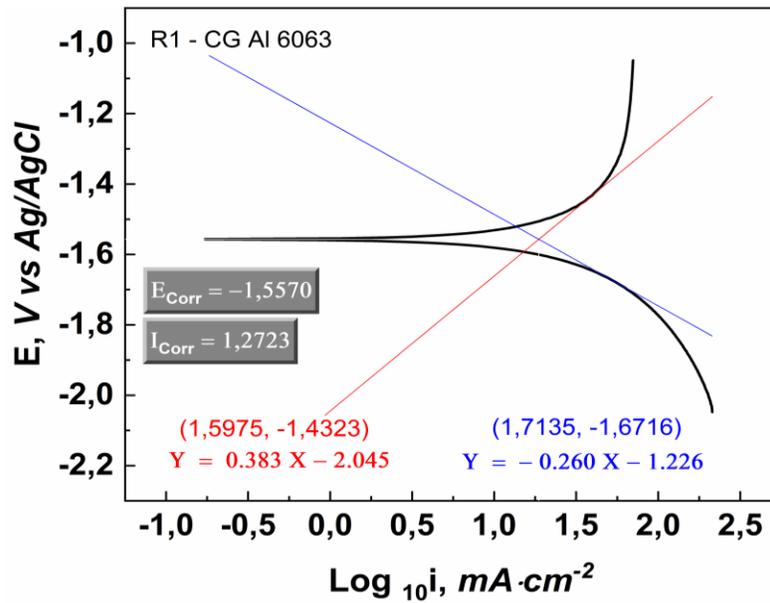


Figura A16. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al 6063 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

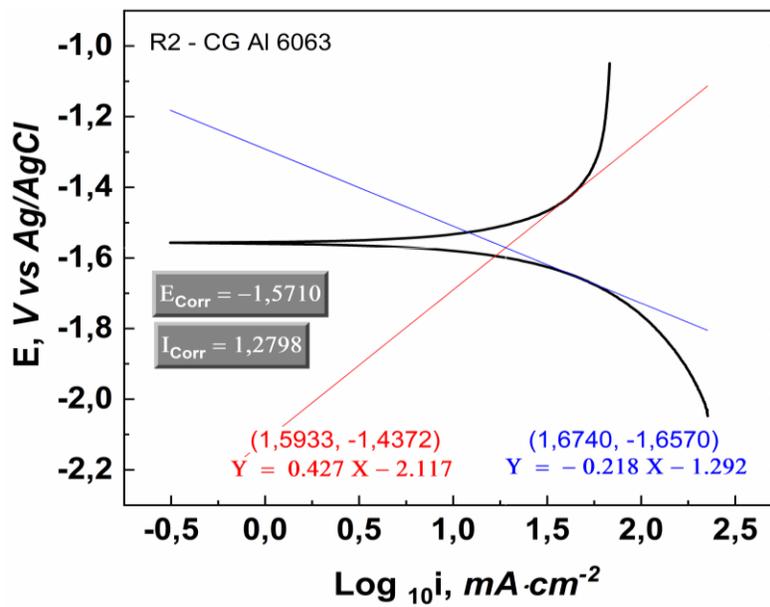


Figura A17. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al 6063 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

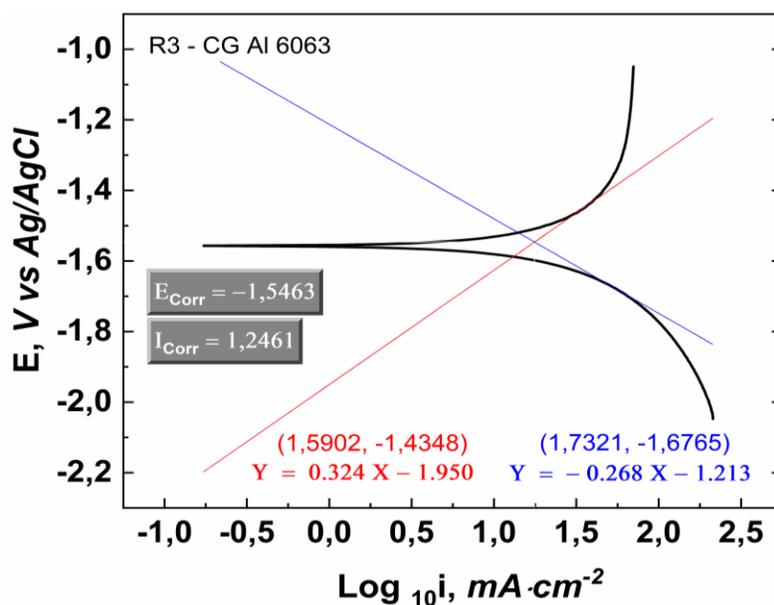


Figura A18. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al 6063 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).

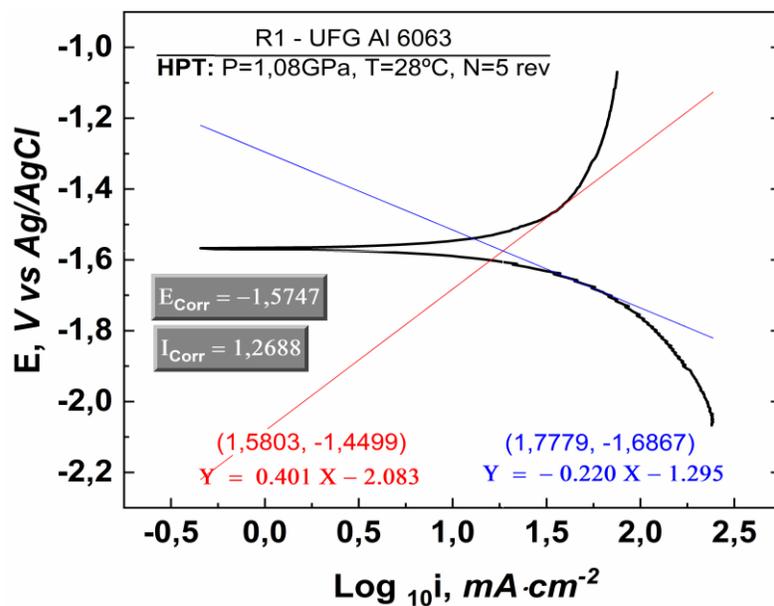


Figura A19. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 6063 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

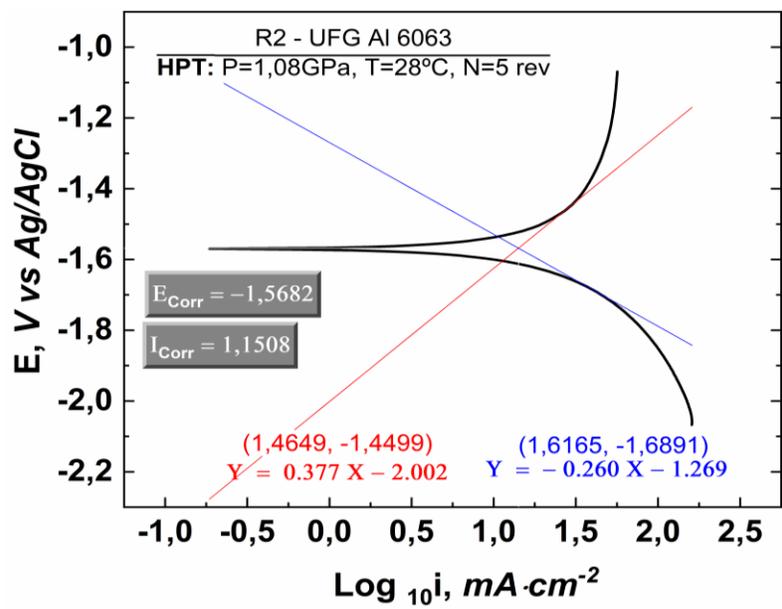


Figura A20. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 6063 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

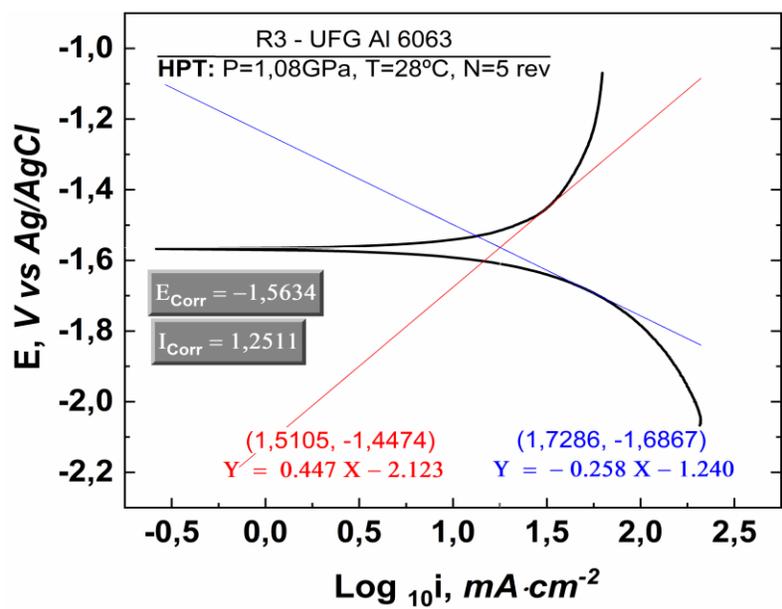


Figura A21. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 6063 en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).

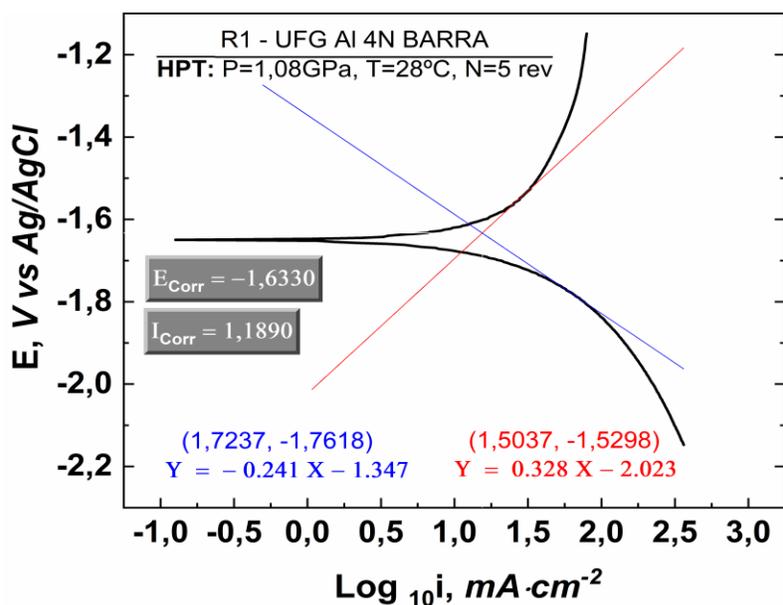


Figura A22. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N_{Barra} en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

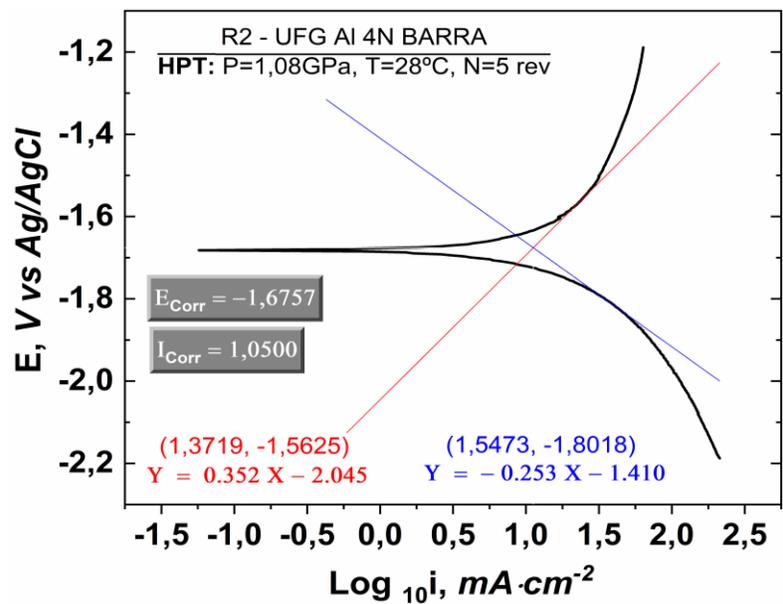


Figura A23. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N_{Barra} en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

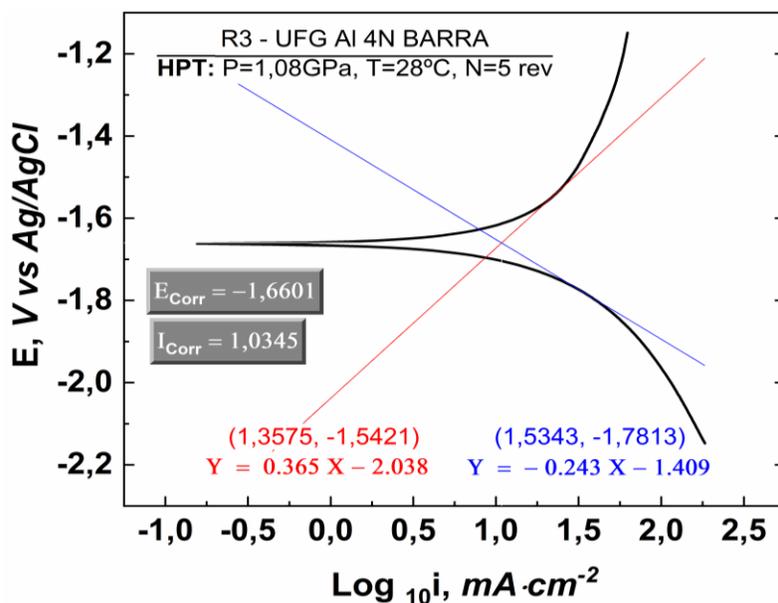


Figura A24. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N_{BARRA} en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).

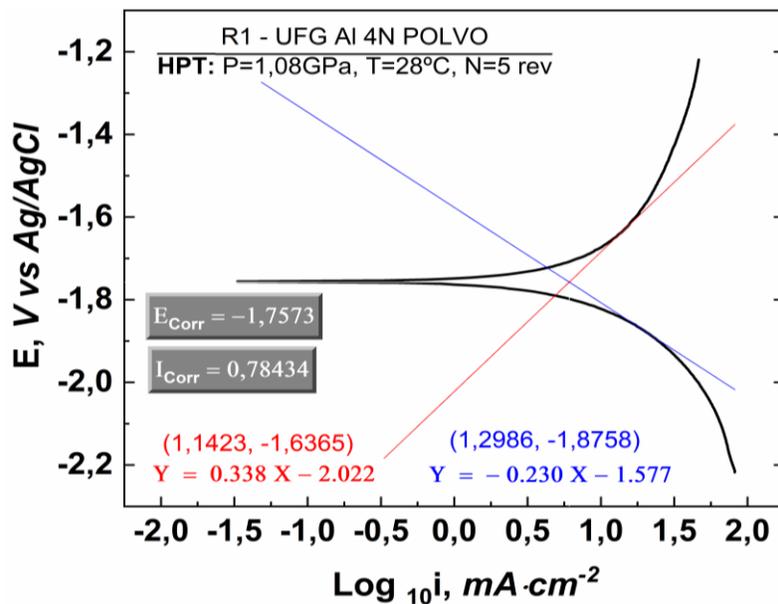


Figura A25. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N_{POLVO} en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

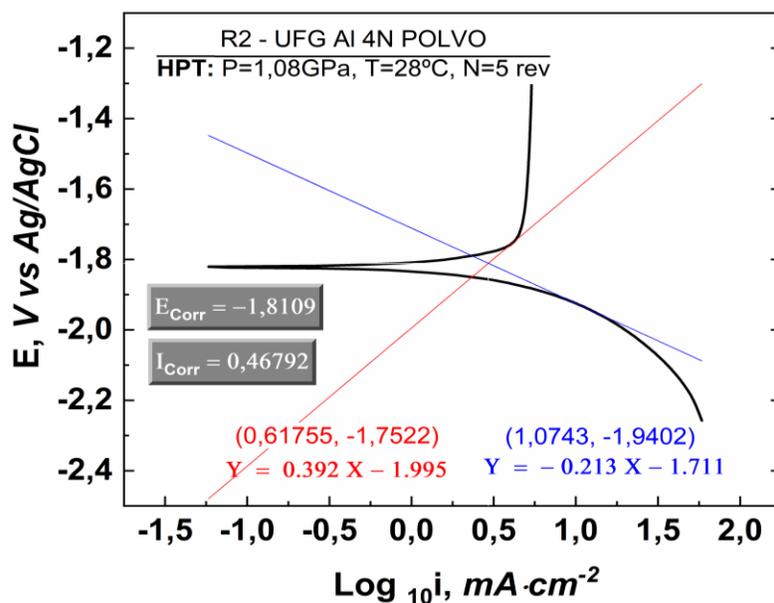


Figura A26. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N_{Polvo} en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

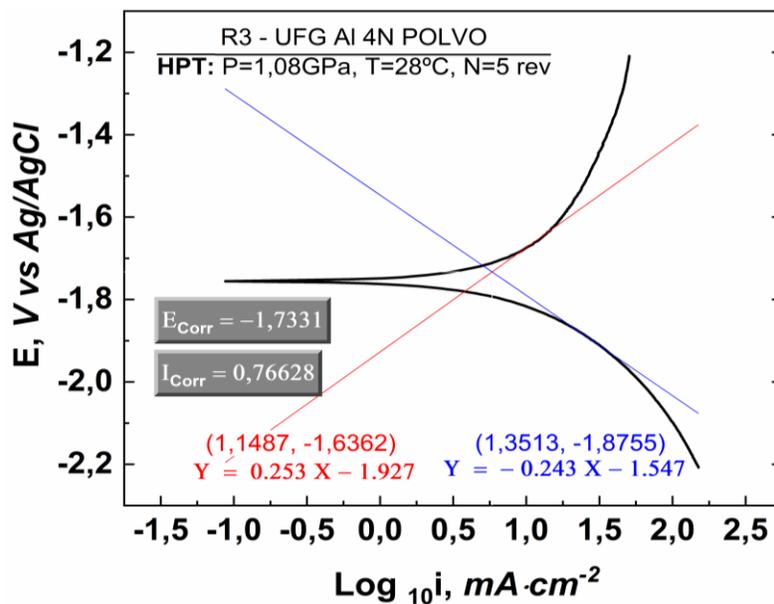


Figura A27. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al 4N_{Polvo} en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).

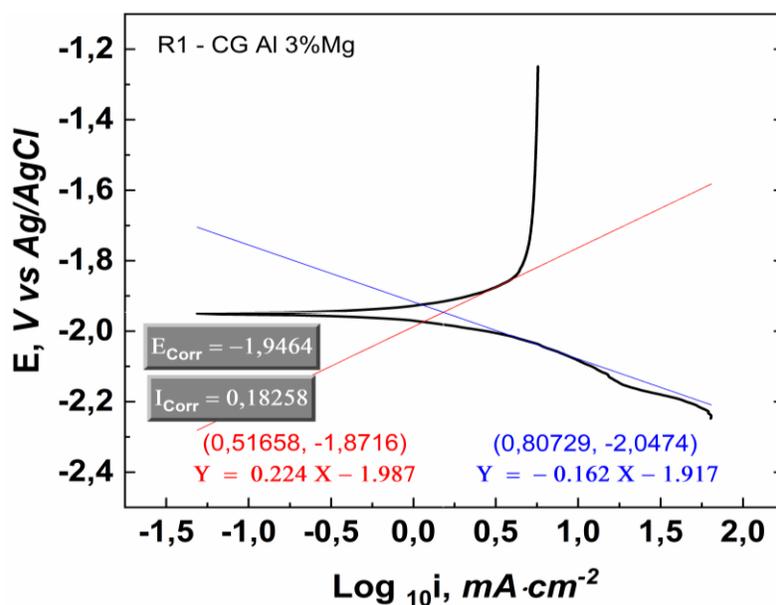


Figura A28. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

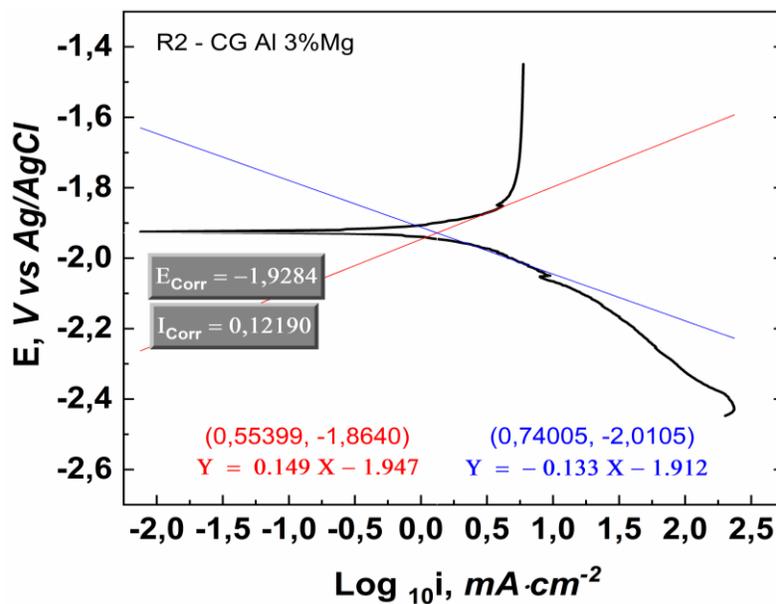


Figura A29. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

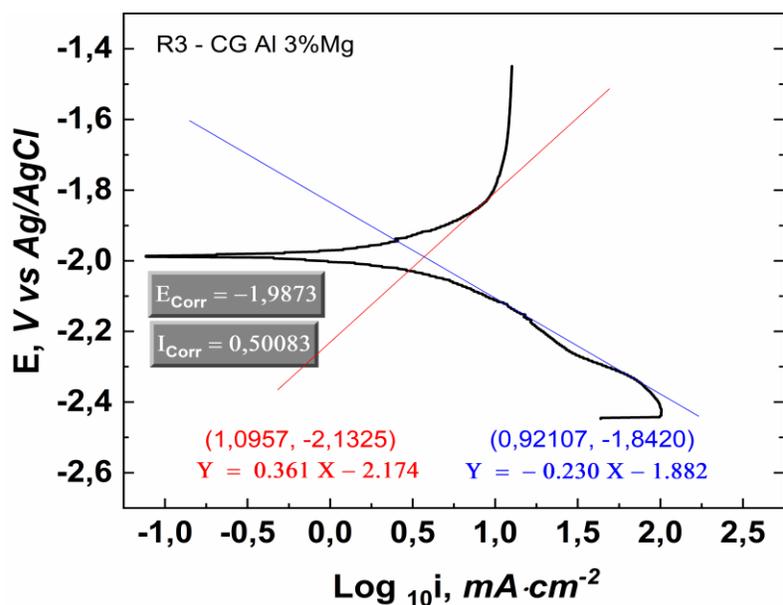


Figura A30. Curva potenciodinámica del ánodo de CG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).

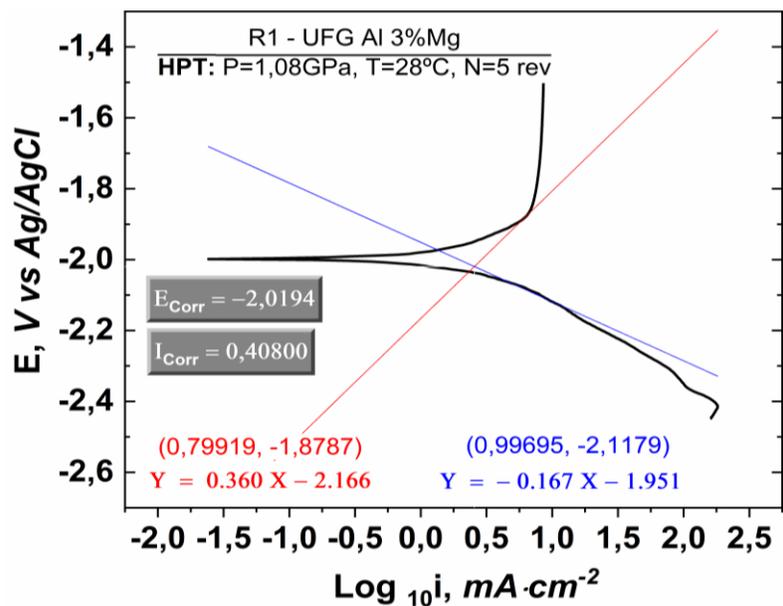


Figura A31. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 1).

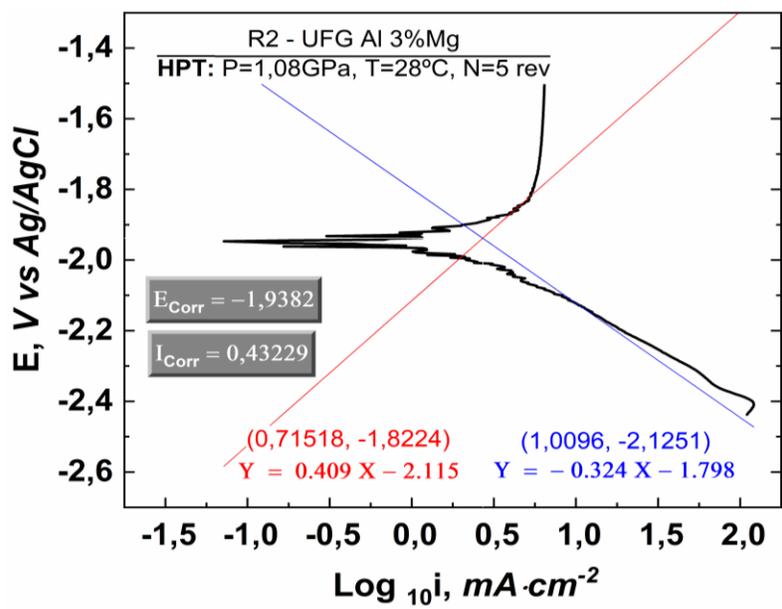


Figura A32. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 2).

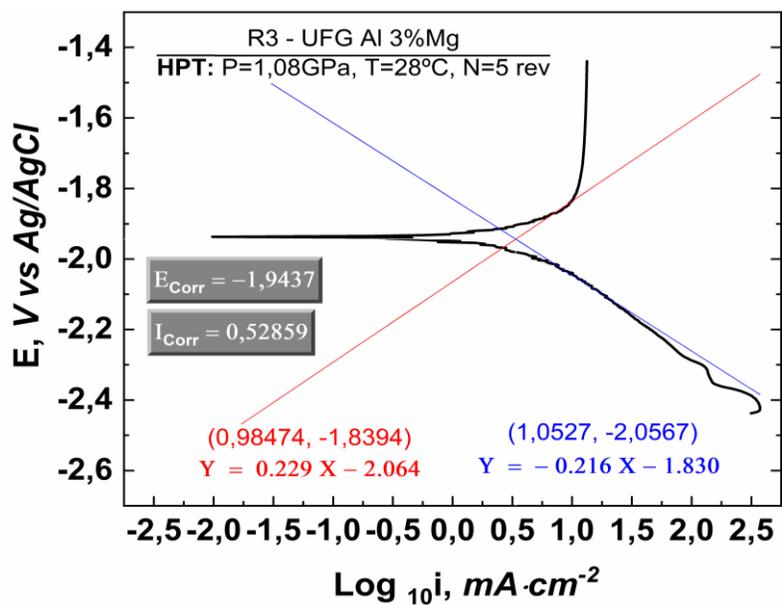


Figura A33. Curva potenciodinámica del ánodo de UFG Al-3 % Mg en KOH 4 mol L⁻¹ (Medición 3).