

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA



Memoria de tesis Doctoral:

***“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ADITIVOS
DE BASE SÍLICE EN BATERÍAS DE PLOMO-
ÁCIDO. MEJORA DEL FUNCIONAMIENTO EN
ESTADO PARCIAL DE CARGA”***

Presentada por:

ALMUDENA MUÑOZ BABIANO

Dirigida por:

Dra. PILAR OCÓN ESTEBAN

Dra. M^a LUISA SORIA GARCÍA - RAMOS

Dr. ENRIQUE FATAS LAHOZ



EXIDE TECHNOLOGIES

Madrid, 2008

ÍNDICE

<i>PARTE I. INTRODUCCIÓN</i>	5
1. Presente y futuro de las baterías.....	7
2. Historia de las baterías.....	9
3. Batería de plomo-ácido.....	11
4. Reacciones electroquímicas.....	14
5. Tipos de baterías.....	16
6. Componentes de una batería de plomo-ácido.....	18
6.1. <i>Materiales de partida</i>	18
6.2. <i>Preparación de la pasta</i>	20
6.3. <i>Curado</i>	22
6.4. <i>Formación de los electrodos</i>	23
6.5. <i>Rejilla</i>	30
6.6. <i>Elementos de conexión</i>	32
6.7. <i>Separadores</i>	33
6.8. <i>Recipiente</i>	34
6.9. <i>Electrolito</i>	34
7. Baterías de arranque de plomo-ácido tipo inundada.....	43
<i>PARTE II. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DE TRABAJO</i>	45
8. Objetivos y metodología de trabajo.....	47
<i>PARTE III. PARTE EXPERIMENTAL</i>	49
9. Aditivos y preparación del electrolito.....	51
9.1. <i>Preparación del electrolito</i>	52
10. Caracterización de los electrolitos.....	53

10.1. <i>Viscosidad y densidad</i>	53
10.2. <i>Conductividad</i>	55
11. Estudio electroquímico de los electrolitos con los aditivos empleados	57
11.1. <i>Equipo y reactivos utilizados</i>	57
11.2. <i>Técnicas electroquímicas</i>	58
12. Montaje de baterías	60
12.1. <i>Características de las baterías</i>	60
12.2. <i>Llenado de las baterías</i>	64
12.3. <i>Separador</i>	65
13. Ensayos eléctricos	68
13.1. <i>Caracterización inicial</i>	69
13.2. <i>Ensayos de descarga a intensidad constante</i>	69
13.3. <i>Ensayo de descarga profunda</i>	71
13.4. <i>Ensayo de aceptación de carga</i>	71
13.5. <i>Ensayo de ciclos de vida al 50 % de profundidad de descarga (50 % DOD)</i>	72
13.6. <i>Ensayo de ciclos de vida en estado parcial de carga y al 17,5 % de profundidad de descarga (17,5 % DOD)</i>	72
13.7. <i>Equipos de ensayos eléctricos</i>	74
14. Análisis de materiales activos de las baterías ensayadas	75
14.1. <i>Medida de porosimetría</i>	76
14.2. <i>Determinación de la superficie específica (BET)</i>	77
14.3. <i>Estudio morfológico de materias activas mediante Microscopia Electrónica de Barrido por energía dispersiva de Rayos X</i>	78
PARTE IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
15. Estudios reológicos, físico-químicos y electroquímicos de los electrolitos con los diferentes aditivos empleados	81

15.1. <i>Medidas de viscosidad y densidad</i>	81
15.2. <i>Medidas de conductividad</i>	86
15.3. <i>Estudios electroquímicos</i>	90
16. Ensayos en baterías	125
16.1. <i>Estudio preliminar de formulaciones de electrolito con diferentes compuestos de sílice en baterías tipo A</i>	125
16.2. <i>Ensayos eléctricos en baterías tipo B de 60 Ah con diferentes formulaciones de electrolito</i>	131
16.3. <i>Ensayo de baterías tipo B con nuevo tipo de separador</i>	155
16.4. <i>Ensayo eléctrico en baterías tipo B optimizadas (distintas formulaciones de electrolito, nuevo separador y máquina de vacío automática)</i>	162
17. Estudio de modo de fallo y degradación de la materia activa	172
17.1. <i>Inspección visual</i>	172
17.2. <i>Análisis de las materias activas</i>	174
17.3. <i>Análisis de separador</i>	181
17.4. <i>Estudio morfológico de materias activas mediante Microscopia electrónica de barrido por energía dispersiva de Rayos X y EDAX</i>	182
18. Resultados relevantes	188
PARTE V. CONCLUSIONES	191
18. Conclusiones	193
PARTE VI. ANEXOS	195
19. Glosario	197
20. Índice de figuras	204
21. Índice de tablas	212
22. Bibliografía	214

PARTE I.

INTRODUCCIÓN

1.- Presente y futuro de las baterías.

Las baterías son probablemente una de las formas más importantes de almacenamiento de energía. Su flexibilidad y facilidad de uso ha proporcionado al almacenamiento químico de la electricidad una posición importante en el mercado. El volumen mundial de baterías supone alrededor de 30.000 millones de Euros/año, y se espera que el mercado mundial de baterías aumente notablemente en el futuro. Por ejemplo, la demanda de baterías secundarias se espera que aumente un 7 % anual en los próximos años [1, 2]. Además, está previsto un aumento en las ventas de baterías para vehículos eléctricos / híbridos, lo que contribuirá al crecimiento. La demanda futura de mejores baterías está, por consiguiente, garantizada. Si bien se producirá un incremento de consumo de baterías de litio debido a los grandes avances en microelectrónica y teléfonos móviles, la batería de plomo-ácido seguirá constituyendo alrededor del 60 % de todas las ventas de baterías secundarias para el 2009, en gran medida debido al crecimiento en el mercado de vehículos, en el que la batería de plomo ácido continúa siendo el principal sistema de acumulación de energía.

Durante el siglo XX, las baterías de plomo-ácido, debían satisfacer en los vehículos tres funciones principales: el arranque del motor, el encendido de las luces y almacenamiento de energía eléctrica para el proceso de ignición. Colectivamente, y con relación a estas funciones, estas baterías son denominadas SLI (starting, lighting and ignition). Inicialmente suministraban una tensión de 6 V y después evolucionaron a 12 V.

Las baterías de arranque están optimizadas para liberar en tiempos muy cortos grandes cantidades de energía, y solamente de forma ocasional serán totalmente descargadas. Sin embargo, en el diseño actual de automóviles están previstos cambios importantes. Se está desarrollando una nueva generación de vehículos, denominados híbridos, que son vehículos con sistemas de tracción (motor de combustión interna + motor eléctrico) con diferentes grados de hibridación en los que las baterías de plomo-ácido deben de soportar perfiles de trabajo más duros que en los automóviles convencionales, especialmente en condiciones de estado parcial de carga, en las que se produce una estratificación del electrolito que finalmente conduce al fallo de la batería por sulfatación irreversible de los electrodos [3]. Estos nuevos vehículos combinan los

motores de combustión interna con motores eléctricos, siendo ambos responsables del movimiento y suministro energético del vehículo. Ciertas funciones del vehículo (el frenado, ralentí o accesorios de climatización) son reemplazadas por sus equivalentes eléctricos. Con estos nuevos diseños se espera reducir el consumo de gasolina y con ello las emisiones nocivas, en mayor o menor extensión, además de mejorar la seguridad, aumentar el confort y reducir el coste del desplazamiento [4].

La mayor densidad de energía necesaria para estas aplicaciones, favorecen las tecnologías de baterías basadas en litio y níquel hidruros metálicos, pero un amplio programa de desarrollo de las baterías ácidas de plomo permitirá que esta tecnología sea competitiva [5]. Además, las mejoras alcanzadas en las baterías de automóviles serán aplicables a otros tipos de baterías como las utilizadas en los sistemas de alimentación ininterrumpida o en las baterías de tracción.

Para satisfacer los requerimientos de las nuevas arquitecturas del vehículo [6, 7], se puede utilizar un esquema de doble batería, donde el motor eléctrico esté alimentado mediante una batería de mayor voltaje mientras que los dispositivos eléctricos del coche tales como las luces o el aire acondicionado funcionen con una batería de 12 V, aunque en la actualidad no existe un claro consenso sobre el número de diseños que pueden ser viables. Así, en la industria de hoy en día, existen cuatro motores principales de la investigación y desarrollo de baterías [4]:

- La presión general en materia de reglamentos para reducir la exposición medioambiental a sustancias peligrosas.
- El desarrollo y comercialización de vehículos eléctricos e híbridos, en respuesta a la legislación medioambiental para reducir la contaminación atmosférica en las ciudades, así como la reducción de emisiones de gases que provocan el efecto invernadero.
- La presión europea en materia de reglamentos para mejorar la recogida y la reciclabilidad de baterías.
- El deseo de mejorar la “portabilidad” de muchos artículos electrónicos aumentando su rendimiento.

2.- Historia de las baterías.

A pesar de que estudios arqueológicos han revelado la existencia de “baterías” primitivas utilizadas por los egipcios y los persas en el año 2000 a.C, que podrían haber sido empleadas para el electrodeposición de metales, otros descubrimientos apuntan a que el pueblo babilónico ya disponía de “baterías” en el año 500 a.C, ahora bien, los verdaderos orígenes científicos de las baterías hay que situarlos en el siglo XVIII.

En 1780, Luigi Galvani [8, 9] descubre el fenómeno de la corriente electroquímica en sus experimentos de anatomía sobre las ancas de rana. Este fenómeno consistía en que en la articulación de la rana se producían convulsiones cuando se tocaba con un objeto metálico. Si bien en ese momento Galvani, no supo interpretar la razón del fenómeno, condujo a la especulación generalizada sobre una supuesta relación de biología, química y electricidad. En 1793, Volta [10, 11] hace una interpretación del fenómeno observado por Galvani, desarrollando su teoría de la producción de la corriente electroquímica y determinando la fuerza electromotriz de los metales (energía generada por unidad de carga transportada entre los electrodos). Posteriormente, en 1800, Volta construye la primera batería primaria, conocida como “pila de Volta” (figura 1), acoplando parejas de metales diferentes como son la plata-estaño o cobre-zinc y reemplazando con trapos mojados el contacto de músculos de rana de los experimentos de Galvani.

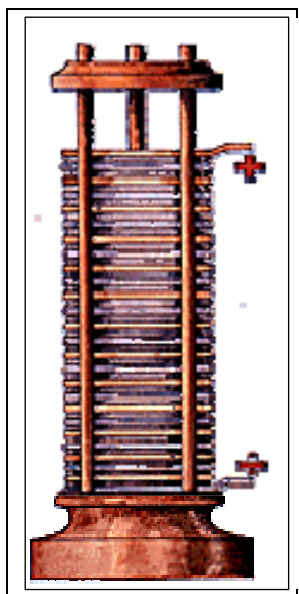


Figura 1. Pila desarrollada por Volta en 1800.

A partir de este momento, comienza el verdadero desarrollo de las baterías. Así, en 1836, Daniell [11] consigue sustituir la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno de la pila de Volta, por otro proceso más favorable como es el depósito de cobre.

En 1860, Leclanché diseña una nueva celda, precursora de las actuales pilas secas de zinc y dióxido de manganeso. En ese mismo año, Planté [12] construye la primera batería recargable del tipo plomo-ácido (figura 2). Esta batería consistía en dos hojas de plomo separadas por una tira de franela, enrolladas en forma de espiral y sumergidas en una disolución de ácido sulfúrico diluido. Planté comprobó que, al pasar una corriente a través de las hojas de plomo, en una de ellas se producía una capa de dióxido de plomo y en la otra una capa de plomo poroso (“esponjoso”). Además, observó que cuando las dos hojas de plomo se conectaban a un circuito eléctrico externo, se producía una corriente que aumentaba con el mayor número de cargas y descargas sucesivas. Estos estudios de reversibilidad de la reacción electroquímica permitieron a Planté demostrar que la cantidad de energía almacenada, depende de la cantidad de óxido de plomo formado durante el proceso de carga, siendo posible aumentar la “capacidad” de la celda prolongando este proceso [13]. Una modificación del proceso es lo que hoy en día se conoce como proceso de formación.

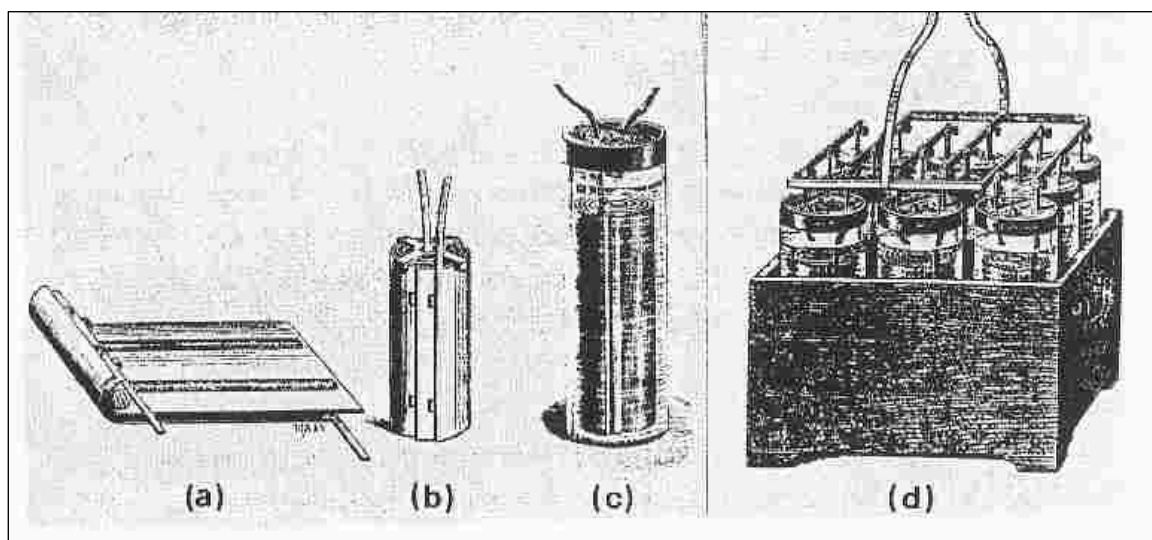


Figura 2. Batería de plomo-ácido desarrollada por Planté a) electrodos con tira de franela durante el enrollado en espiral; b) montaje del electrodo; c) celda completa; y d) batería de nueve celdas. [12]

La industrialización aceleró el posterior desarrollo de los acumuladores electroquímicos de energía, si bien fue la invención de la dinamo y las bombillas incandescentes las que llevaron a una creciente necesidad de almacenar la energía eléctrica [9, 14]. En 1881, Fauré solicita la patente para la fabricación de placas en las que los compuestos de plomo se empastaban en rejillas del mismo elemento, facilitándose la formación de los materiales activos. De esta manera, se alcanzó una capacidad aceptable después de la primera carga, lo que condujo a la fabricación industrial de este tipo de baterías. Las “pilas Fauré”, eran superiores en capacidad y facilidad de formación a la “celda de Planté”, pero la adherencia del material activo a la placa era más bien deficiente [15, 16]. Por esta razón, el suministro de corriente era poco duradero y la batería dejaba de funcionar después de unos pocos ciclos de carga y descarga. Éste fue uno de los primeros obstáculos con los que se encontró la industria de las baterías de plomo-ácido.

De este modo, esta tecnología inicia un período de rápido desarrollo en los acumuladores de plomo-ácido, si bien, el verdadero desarrollo de las mismas surgió a finales del siglo XIX con la llegada de la industria del automóvil.

3.-Batería de plomo-ácido.

La batería de plomo-ácido constituye el sistema de acumulación de energía más ampliamente utilizado desde finales del siglo XIX. Este sistema ha sido capaz de responder a numerosas demandas de la sociedad, desde su conocida y, por ahora, insustituible aplicación como fuente autónoma de energía para el arranque y la tracción de automóviles y otros vehículos de transporte, como sistema de suministro de potencia en telecomunicaciones o áreas remotas o, su participación en el desarrollo de vehículos eléctricos.

En la actualidad, las baterías de plomo-ácido continúan siendo el primer sistema de acumulación de energía en automóviles en gran medida debido a su bajo coste, y sus buenas características eléctricas y electroquímicas, como son:

- Reactivos sólidos de baja solubilidad, por lo que la tensión de la celda es estable y las reacciones son altamente reversibles.

- Los reactantes están bien definidos y no hay estados intermedios de oxidación.
- Ambos electrodos contienen sólo plomo y componentes de plomo como material activo, por lo que hace que no requieren ningún aditivo conductor.
- La tensión de la celda es de 2 V, por lo que para la misma tensión de batería son necesarias un menor número de celdas que en el caso de otros sistemas acuosos (baterías alcalinas Ni-Cd, Ni-MH...).
- Buen funcionamiento a altos regímenes de descarga a bajas y altas temperaturas.
- Estado de carga fácilmente cuantificable y buena retención de carga para aplicaciones intermitentes.
- Bajo mantenimiento y bajo coste tal y como se muestra en la figura 3 en comparación con otros tipos de baterías y dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía.

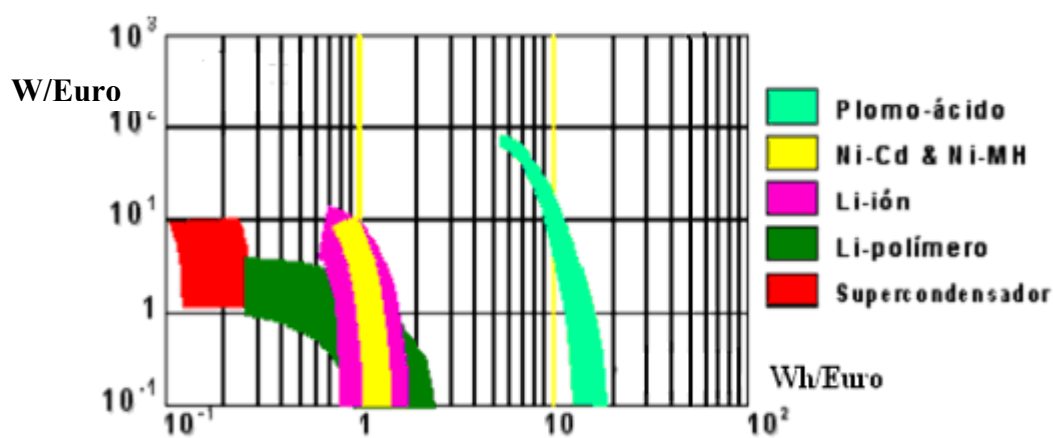


Figura 3. Comparación de coste de diferentes tipos de baterías secundarias.

- Reciclaje técnica y económicamente viable (> 95 %).

Sin embargo, las baterías de plomo-ácido presentan una serie de desventajas con respecto a otros sistemas que se indican a continuación:

- Baja densidad de energía – en la figura 4 se puede apreciar que su densidad de energía es inferior a la de otros tipos de baterías comerciales (alcalinas Ni-Cd y Ni-MH) y Li-ión.

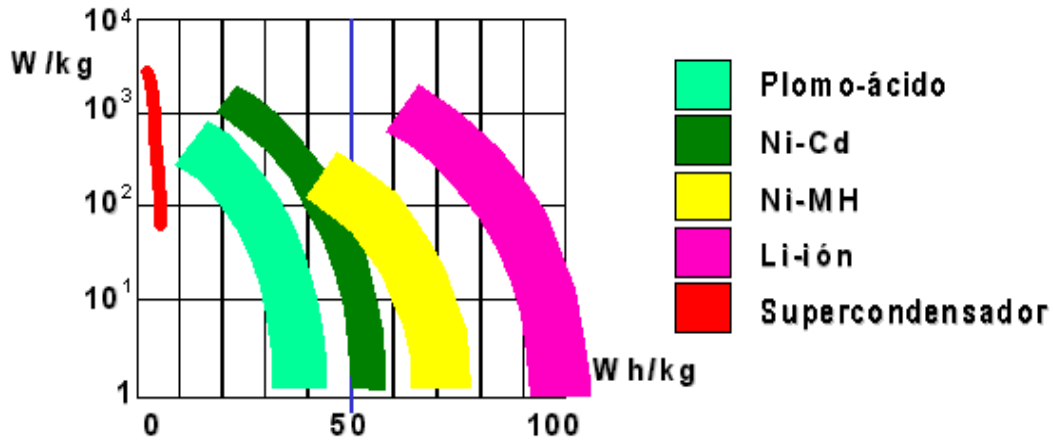


Figura 4. Densidad de energía de varios tipos de baterías secundarias.

- Problemas medioambientales, debido a la toxicidad del plomo.
- La duración en vida en ciclos de descarga profunda es inferior a otros sistemas como se muestra en la figura 5.

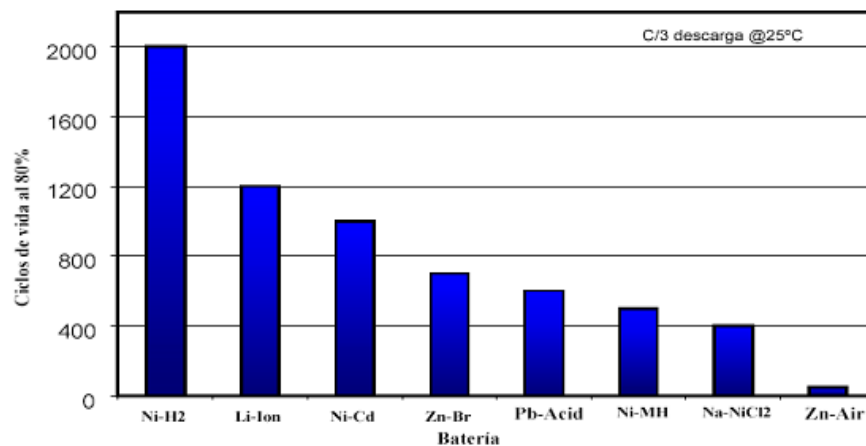


Figura 5. Clasificación de baterías en función de su duración en ciclos.

El dilatado periodo de fabricación de las baterías de plomo-ácido, más de un siglo, no ha supuesto que esta tecnología haya quedado desfasada o con un limitado potencial de desarrollo, las mejoras tanto del producto como de los procesos han sido continuas, de

tal modo que en las últimas décadas se han desarrollado baterías sin mantenimiento a precios relativamente asequibles.

Sin embargo, actualmente, los fabricantes de baterías tienen que hacer frente a las demandas crecientes de los fabricantes de automóviles en cuanto a la mejora de determinadas propiedades y la reducción del coste [6]. Así, es necesario introducir nuevos avances en su diseño y prestaciones, para su aplicación en vehículos híbridos o eléctricos, ya que se han de mantener los niveles de potencia o energía pero con baterías de menor tamaño y volumen. Como anteriormente ya se ha indicado, estos nuevos vehículos combinan los motores de gasolina con motores eléctricos, siendo ambos responsables del movimiento y suministro energético del vehículo y, aunque la mayor densidad de energía necesaria para estas aplicaciones favorecen la utilización de baterías de litio o de níquel hidruros metálicos, el “Advanced Lead Acid Battery Consortium” (“ALABC”), hace ya varios años, definió un amplio programa de desarrollo de baterías de plomo-ácido con el objetivo de que esta tecnología siguiera siendo, aún en estos casos, competitiva [5].

4. Reacciones electroquímicas

La batería de plomo-ácido consta de un electrodo positivo formado por dióxido de plomo (PbO_2), y un electrodo negativo de plomo metálico con una estructura muy porosa, por lo que se denomina “plomo esponjoso”. Los materiales activos están soportados en rejillas de una aleación de base plomo, formando las placas. El electrolito es ácido sulfúrico de diferentes concentraciones ($1,24 - 1,32 \text{ g/cm}^3$), en función de su aplicación, que actúa como conductor iónico y que, a su vez, interviene en las reacciones de carga-descarga, por lo que actúa, también, como material activo. Estas baterías constituyen un sistema electroquímico complejo con varias reacciones primarias y secundarias.

Las reacciones primarias incluyen las de oxidación y reducción del sistema Pb / PbO_2 , correspondientes a los procesos de descarga y carga de la batería.

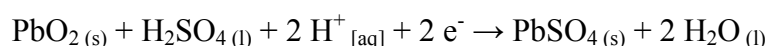
1. Proceso de descarga: conocido como “teoría del doble sulfato” ya que ambos electrodos se transforman en sulfato de plomo (PbSO_4) [7], con el consiguiente

consumo de ácido sulfúrico del electrolito y la formación de agua en el electrodo positivo, por lo que durante la descarga se produce una reducción de la concentración del electrolito [17] y las reacciones transcurren a través de un mecanismo de disolución-precipitación [18]:

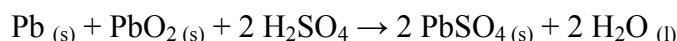
- Electrodo negativo:



- Electrodo positivo:



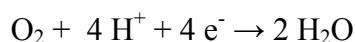
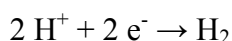
- Reacción global:



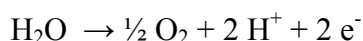
2. Proceso de carga: reacciones inversas a las anteriormente escritas.

Además, se producen reacciones secundarias, cuyos potenciales de equilibrio se encuentran dentro del intervalo de potencial de las reacciones primarias del sistema Pb/PbO₂ [19]. Así, en la fase final de la carga de la batería se produce la evolución de oxígeno e hidrógeno por electrolisis:

- En el electrodo negativo tiene lugar la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno.

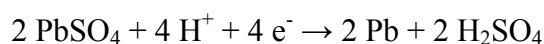
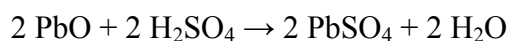
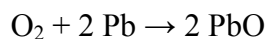


- En el electrodo positivo se produce la evolución de oxígeno, y además, al valor del potencial del electrodo positivo, el plomo se puede oxidar a PbO₂ formando una lámina protectora sobre el sustrato de plomo (corrosión).

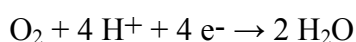


No obstante, en las baterías de plomo selladas o reguladas por válvula existen mecanismos internos que minimizan la generación de H₂ y O₂, por lo que se reduce la

pérdida de agua por electrolisis: este fenómeno se denomina recombinación o ciclo del oxígeno, ya que el oxígeno generado en la sobrecarga del electrodo positivo se transforma de nuevo en agua mediante una serie de reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar en el electrodo negativo [19].



siendo la reacción global de recombinación del oxígeno:



Finalmente, se produce el proceso de autodescarga [20, 21] que consiste en la pérdida de capacidad de una batería cargada cuando no se aplica una corriente externa. El PbO_2 y el Pb , que son termodinámicamente inestables en medio ácido a circuito abierto, reaccionan con el electrolito, de tal manera, que se genera oxígeno en el electrodo positivo e hidrógeno sobre el negativo, en función de la temperatura [22] y la concentración de ácido [23].

5. Tipos de baterías

Existen en el mercado diferentes tipos de baterías plomo-ácido cuyos diseños, procedimientos de fabricación y, prestaciones responden a los requerimientos de las diferentes aplicaciones como sistemas de almacenamiento de energía.

Así, las baterías de plomo-ácido se pueden clasificar en diferentes grupos atendiendo al uso que éstas tengan y su diseño. Estos grupos se diferencian fundamentalmente por la estructura y diseño de los electrodos (ó placas), el material activo, el electrolito y la cantidad de energía acumulada.

Los tipos de baterías de plomo más comunes son:

- Baterías de tracción (3 kWh - 300 kWh): para carretillas elevadoras, sillas de ruedas eléctricas y, automóviles eléctricos. La característica más destacada de

estas baterías es su capacidad para soportar un elevado número de ciclos completos de carga-descarga.

- Baterías estacionarias (5 kWh - 50 MWh): utilizadas como fuentes de alimentación de emergencia y, sistemas de alimentación ininterrumpida para aplicaciones informáticas (UPS). Las características más importantes de estos sistemas son su gran reserva de electrolito, resistencia a la corrosión y elevada fiabilidad.
- Baterías de arranque (300 Wh - 1,5 kWh): para arrancar automóviles y otros vehículos de motor diesel y gasolina. Se caracterizan por su buen comportamiento en descarga a alta intensidad, buen rendimiento en descarga a bajas temperaturas y bajo precio.

Además, las baterías de plomo-ácido se pueden clasificar en función del modo en el que se encuentra el electrolito como:

- Baterías inundadas, en las que el electrolito se encuentra libre, por lo que el transporte del oxígeno desde el electrodo positivo hasta el negativo al finalizar la carga se ve muy dificultado. Como consecuencia, se produce un desprendimiento de gases hacia el exterior de la batería y, consecuentemente, una pérdida de agua, que es necesaria reponer periódicamente.
- Baterías reguladas mediante válvula o de recombinación, en las que el electrolito se encuentra inmovilizado, bien absorbido en un separador de microfibra de vidrio (tecnología AGM- “absorptive glass mat”) o, por formación de un gel mediante la adición de compuestos de sílice (se precisa del orden de un 6 % de SiO₂ para que se forme un gel sólido) [21, 24, 25]. En estos casos, los gases producidos durante la sobrecarga se difunden, a través del separador no totalmente saturado de electrolito o de fisuras en el caso del gel, de una placa a otra, produciéndose las reacciones mencionadas anteriormente. Esto hace que el sistema sea cerrado, minimizando la emisión de gases al exterior en condiciones de sobrecarga moderada, de acuerdo con las indicaciones de los fabricantes o normas existentes [21]. De este modo, no es necesario añadir agua a estas baterías y presentan además mayor vida en ciclos de trabajo (retención de materiales activos) lo que

conduce a una mayor duración y al uso de recipientes más limpios y compactos [26, 27, 5]. Por otro lado, el modelo de “Hullmeine”, en las baterías gelificadas, asume que el gel actúa como puente entre las partículas cristalinas, donde los electrones pueden moverse permitiendo así la conductividad electrónica y, por tanto, mejores propiedades [28, 29].

6. Componentes de una batería de plomo ácido

Las etapas que transcurren para la transformación del plomo de partida en un batería se describen en los siguientes apartados. La figura 6 recoge estas etapas a modo de esquema:

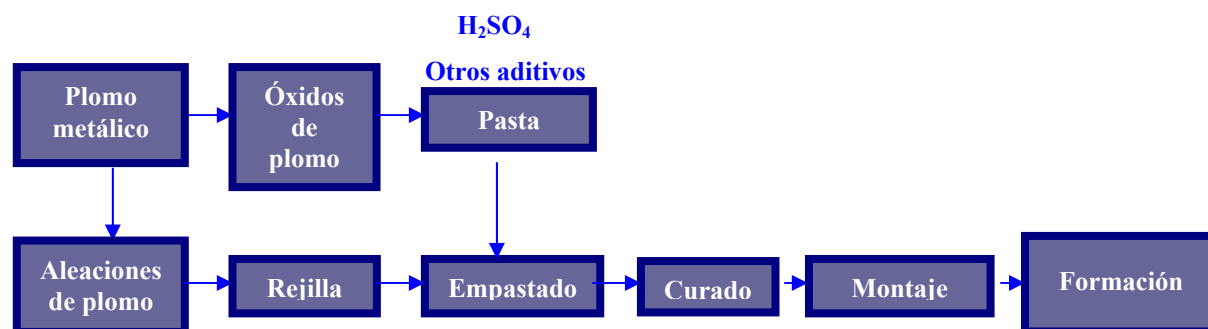


Figura 6. Etapas del proceso de producción industrial de la batería de plomo-ácido.

6.1. *Materiales de partida.*

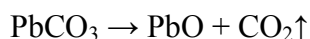
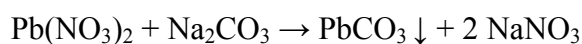
Tanto para la rejilla como para preparar los materiales activos se usa plomo, que debe ser de alta pureza [30] para impedir la contaminación de la batería. Este plomo es oxidado por dos procesos diferentes [31, 32] conocidos como “Barton / pot” y “molino de atrición” o, en inglés, “ball mill” de acuerdo con la literatura inglesa. En el primero, el Pb fundido se oxida con aire y, en el segundo, el Pb se muele por impacto y cizallamiento en atmósfera de aire. En ambos casos, el material obtenido denominado en esta memoria “óxido de plomo” se conoce como leady oxide o plomo “verde”, que es una mezcla de PbO tipo litargirio (fase tetragonal) y partículas de plomo [33]. El tamaño de las partículas depende de las condiciones de procesado en el molino (temperatura del tambor, humedad del flujo de aire...) pero, en general, es de tamaño

micrométrico. El contenido de partículas de plomo que permanecen sin oxidar por ambos métodos es del 15 al 30 %. La oxidación del mismo tiene lugar durante la etapa de curado de la rejilla empastada.

A pesar de que el componente activo de ambos electrodos es el mismo, suelen prepararse por separado, ya que la placa negativa precisa de una serie de aditivos tales como el sulfato de bario, ligninas orgánicas o lignosulfonatos y, negro de carbón o de humo, cuyas funciones se indicarán posteriormente en el apartado de materiales activos.

Sin embargo, actualmente, se están desarrollando nuevas tecnologías para obtener materiales activos que permitan alcanzar mayor capacidad y duración de vida. Entre ellas cabe destacar:

- Evactherm es un método basado en la evaporación del agua en vacío. La finalidad del método es conseguir la cristalización de un sulfato básico de plomo (tamaño promedio entre 20 - 30 μm) en forma de semi-suspensión. El exceso de agua se elimina mediante vacío hasta alcanzar la densidad de la pasta deseada. Esta tecnología conduce principalmente a sulfato de plomo tetrabásico (4 BS), si bien durante el tratamiento en vacío la temperatura desciende y también se forman pequeños cristales de PbO [34, 35].
- Otras tecnologías consiste en utilizar minio o “plomo rojo” (Pb_3O_4) como aditivo para la lámina positiva. Técnicamente, no requiere ninguna modificación de los procesos que posteriormente tendrán lugar. El Pb_3O_4 se transforma en pequeños cristales de $\beta\text{-PbO}_2$ que actúan mejorando el proceso de la formación electroquímica y la capacidad de la batería [35].
- En los últimos años los materiales nanoestructurados presentan un gran interés porque muestran un desarrollo electroquímico aceptable, alta capacidad específica y buen comportamiento de ciclado [36]. En este sentido, se ha propuesto un método de síntesis de PbO nanocristalino en dos etapas: preparación de PbCO_3 y, posterior calcinación a unos 300 $^\circ\text{C}$:



El producto obtenido por este método tiene un tamaño de partícula de 100 y 300 nm y es α -PbO. Los estudios electroquímicos preliminares indican que el compuesto posee un 30 % más de capacidad que la suministrada por el PbO preparado de forma convencional [37].

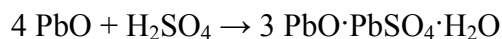
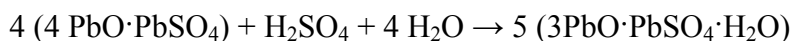
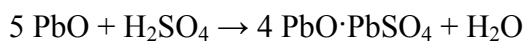
6.2. Preparación de la pasta.

La preparación de la pasta es el primer paso para conseguir el material electroquímicamente activo de la batería y consiste, básicamente, en mezclar homogéneamente el material de partida (generalmente “óxido de plomo”) con agua y ácido sulfúrico (H_2SO_4). El principal objetivo es preparar el material activo de forma reproducible y con las siguientes características [38]:

- Humedad suficiente para realizar la etapa de curado con éxito.
- Textura uniforme.
- Densidad de pasta controlada.
- Composición homogénea.
- Buenas propiedades plásticas.

La composición de la pasta depende de varios factores; entre ellos podemos destacar:

1. Relación “óxido de plomo” / ácido sulfúrico: se ha demostrado que existe una relación entre la composición de fase y la relación “óxido de plomo” / ácido [39]. Así, cuando la pasta se prepara a 35 °C, a partir de un 5 % de ácido la fase mayoritaria es un sulfato de plomo tetrabásico de composición $4PbO \cdot PbSO_4$ (4BS). A partir del 6 % empieza a aparecer el sulfato de plomo tribásico, $3PbO \cdot PbSO_4$ (3BS) y, a partir del 8 %, el sulfato de plomo monobásico, $PbO \cdot PbSO_4$ (1BS), lo que sugiere que la fase 4BS se transforma en los otros dos sulfatos básicos [40]. De este modo, las reacciones de formación de los sulfatos básicos serían las siguientes:



En la figura 7 se muestran las fases formadas utilizando diferentes relaciones H_2SO_4 / óxido de plomo.

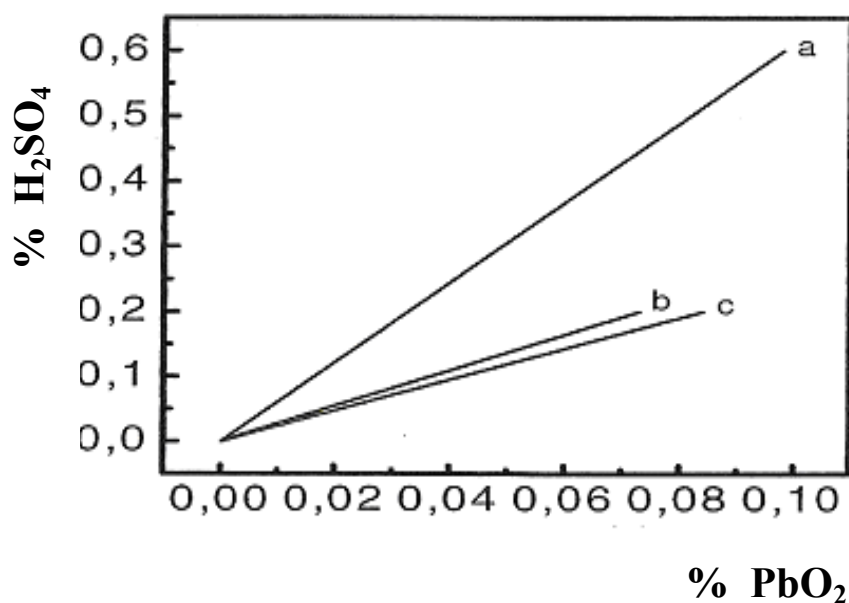


Figura 7. Diagrama de relaciones porcentuales “óxido de plomo” / H_2SO_4 : a) 1BS; b) 3BS y; c) 4BS.

2. Temperatura: la composición de la pasta también depende de la temperatura a la que se realice el tratamiento. Se pueden distinguir tres intervalos diferentes de temperatura de mezcla [41]:
 - De 20 a 40 °C la fase mayoritaria es la correspondiente al sulfato de plomo tribásico (3BS) y, junto con esta, aparecen las fases de PbO litargirio y massicot.
 - De 40 a 60 °C, además de las fases mayoritarias anteriores, aparece el sulfato de plomo tetrabásico (4BS).

- A partir de 60 °C, la fase mayoritaria es 4BS aunque también aparecen las fases litargirio y massicot.

Generalmente, la fase de sulfato de plomo tetrabásico tiene mayor tamaño de partícula que la fase de sulfato de plomo tribásica.

6.3. Curado.

La etapa de curado es la que consume más tiempo de todo el proceso tecnológico, aproximadamente 48-72 h, y consiste en calentar electrodos bajo humedad controlada.

En este proceso se pueden diferenciar tres etapas:

1. Etapa de “Hydroset” o secado superficial de la pasta inmediatamente después del empastado para igualar la humedad de todas las placas y evitar que se “peguen”.
2. Tratamiento a temperatura controlada y 100 % de humedad para provocar la oxidación del plomo libre que quede en las placas. Durante esta etapa también se pretende recristalizar los sulfatos básicos y provocar corrosión superficial de la rejilla para mejorar el contacto entre la pasta y la rejilla.
3. Proceso de secado para reducir el contenido de agua a un nivel mínimo necesario para que el material activo tenga buena estabilidad.

Una vez que las placas están curadas pueden ser almacenadas durante bastante tiempo sin que se alteren sus propiedades, aunque por razones económicas el tiempo de almacenamiento es mínimo. Es importante un control riguroso de las condiciones de curado, ya que a temperaturas superiores a 65 °C la fase 3BS se transforma en la 4BS en forma de cristales grandes que son difíciles de oxidar a PbO_2 durante el proceso de formación.

Algunas tecnologías más recientes van encaminadas a suprimir o minimizar esta etapa para simplificar el proceso de fabricación, y reducir los costes y el tiempo de producción, entre ellas cabe destacar:

- Tratamiento con H_2O_2 [42]: consiste en oxidar al plomo libre con H_2O_2 en lugar de con H_2SO_4 . Durante la etapa de mezclado, primero se añade rápidamente el H_2O y después muy lentamente el H_2O_2 al 5 %. La reducción del contenido de plomo hace innecesaria la etapa de curado.
- También se ha intentado utilizar como precursor $PbSO_4$ para evitar la etapa del curado. Con este procedimiento se consigue una mayor porosidad en la pasta y ausencia de plomo libre. El H_2SO_4 usado en la etapa de mezclado es de menor concentración y la cantidad de electricidad teórica necesaria para transformar el $PbSO_4$ es menor que para el PbO [43].

6.8. Formación de los electrodos.

La formación es el último proceso básico dentro del proceso de fabricación de una batería. Se denomina con este nombre al proceso por el cual los óxidos de plomo y sulfatos básicos de la pasta curada son electroquímicamente transformados en material activo, dióxido de plomo (PbO_2) para la placa positiva y plomo “esponjoso” (Pb metálico) para la negativa.

Cuando estos componentes activos son preparados por métodos químicos, la capacidad que desarrollan es muy baja. Además, se necesita que la naturaleza del material activo tenga una microestructura que se consigue mediante una compleja combinación de reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar durante el proceso de formación. Los parámetros más importantes que afectan a la formación de la materia activa son la concentración de electrolito, la duración del proceso de remojo o “soaking” en ácido sulfúrico previo a la formación, la densidad de la pasta seca, la temperatura, la composición de fase de la pasta curada y, la densidad de corriente aplicada.

Hay varios criterios para considerar la formación completa, por ejemplo, cuando no se observan cambios en la concentración de electrolito durante dos horas, cuando la evolución de gases no varía, o cuando el voltaje del elemento de formación aumenta hasta 2,6 - 2,8 V. Una determinación segura del final del proceso de formación requiere análisis químicos. De acuerdo con la composición del material activo se considera una formación completa cuando:

- La cantidad de PbO_2 de la placa positiva es al menos del 85 % y el resto PbSO_4 y PbO .
- El contenido de Pb en la placa negativa es del 92 - 94 %, y el resto PbSO_4 .

Conviene señalar que con el fin de alcanzar los requerimientos de energía y potencia específica liberada de las aplicaciones en vehículos eléctricos o híbridos, que en general suele ir uno en detrimento del otro, se están modificando parámetros de diseño de la batería eliminando el exceso de plomo inactivo, por ejemplo mediante el uso de placas delgadas o disminución de peso por utilización de rejillas de menor grosor [44, 45, 46]. Este tipo de placas mejora el funcionamiento de las baterías que trabajan a carga parcial. El diseño de celdas ofrece unas características de carga / descarga más uniformes minimizando la corrosión entre las rejillas [47] y, además, permite acortar las distancias de difusión mejorando el funcionamiento de la celda en las condiciones anteriores ya que se consigue una mayor utilización de la materia activa [48].

Material activo del electrodo positivo

El material activo positivo se trata de un aglomerado de PbO_2 con 50 % de porosidad. El mecanismo de transformación de la placa positiva en PbO_2 , que se explica en mayor detalle a continuación, tiene lugar en dos etapas [49]:

1. Conversión del PbO y los distintos sulfatos básicos a $\alpha\text{-PbO}_2$ (forma ortorrómbica) y PbSO_4 . Ambos compuestos forman zonas que avanzan hacia el interior de la pasta.
2. El PbSO_4 se oxida a $\beta\text{-PbO}_2$ (forma tetragonal).

En todo el proceso, la velocidad de la reacción viene limitada por los problemas de difusión y la migración de los iones. La capacidad de la placa positiva viene determinada por la estructura del material activo y por la relación de las dos formas polimórficas de PbO_2 que constituyen el material activo: $\alpha\text{-PbO}_2$ / $\beta\text{-PbO}_2$ (figura 8 y 9) [17, 50].

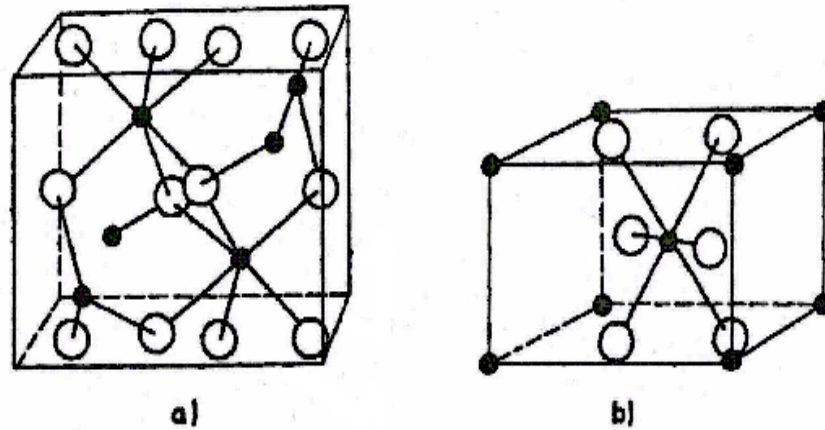


Figura 8. Celdillas unitarias de: a) α - PbO_2 ; b) β - PbO_2 .

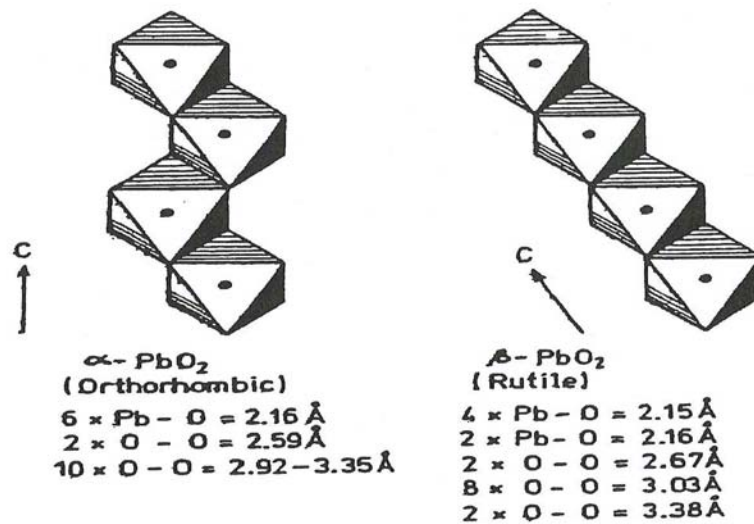


Figura 9. Empaquetamiento octaédrico en el α - PbO_2 y en el β - PbO_2 .

El α - PbO_2 se forma en ambientes más alcalinos, los cuales se pueden producir cuando el material activo sufre limitaciones de acceso de ácido durante el proceso de formación y, generalmente, mejora la duración de vida de la batería. Sin embargo, esta fase cristaliza en partículas de mayor tamaño, es menos activa electroquímicamente, y muestra una capacidad inicial reducida que va aumentando a medida que se produce la transformación a β - PbO_2 . Esto se explica porque el α - PbO_2 y el PbSO_4 son isomórficos, con lo que una elevada concentración de la fase ortorrómbica originaría la rápida formación de una capa densa y compacta de láminas coherentes de PbSO_4 que pasivarían la superficie del electrodo. Por tanto, se desea que el cátodo se componga mayoritariamente de la fase tetragonal.

La fase β - PbO_2 , afortunadamente, es más estable termodinámicamente que la fase α - PbO_2 , cuya contenido decrece con el número de ciclos de carga y descarga. Por ello, durante la vida de servicio de la batería, las pequeñas cantidades de fase ortorrómbica (α - PbO_2) se transformarán en tetragonal (β - PbO_2), observándose una mejora en el rendimiento debido al entorno ácido [51, 52].

El material activo es diferente cuando el electrodo está cargado (PbO_2) o descargado (PbSO_4). El cambio es producido por el mecanismo de la reacción, en el que el material activo se disuelve y precipita como nuevo compuesto. Sin embargo, está claro que es difícil lograr completamente la reacción inversa y restablecer la estructura inicial del material activo, sobre todo cuando ha habido una elevada conversión en la descarga, lo cual está relacionado con la extensión de la descarga a bajas velocidades, denominada “descarga profunda”. Por esta razón, repetidas descargas profundas resultan perjudiciales para el material activo, y existe una estrecha relación entre la profundidad de la descarga y el número de descargas que puede proporcionar la batería.

Por otra parte, el material activo del electrodo positivo tiende a perder sus propiedades mecánicas ante repetidos ciclos de carga y descarga, por los procesos alternos de disolución y precipitación, que convierten la estructura aglomerada en una acumulación de finos cristales. Así, la microestructura de la materia activa positiva depende en gran medida de los procesos sufridos previamente por los aglomerados y cristales de PbO_2 . Por este motivo, el material activo se degrada y parte se desprende del electrodo en forma de finas partículas. Este proceso se conoce como “shedding” o caída de materia activa y se reconoce visualmente por el “reblandecimiento” de la materia activa positiva que provoca una progresiva y prematura pérdida de capacidad con el ciclado [3].

El desprendimiento o falta de cohesión de la materia activa positiva es una característica del envejecimiento de las baterías convencionales de Pb-ácido, que sufren frecuentes cargas y descargas. Sin embargo, en las baterías reguladas por válvula, el material activo no puede desprenderse del electrodo porque el electrolito está inmovilizado. No obstante, puede ocurrir una cierta degradación del material activo. El modelo de “Kugelhaufen”, “agrupación de bolas o esferas”, lo justifica por el aumento gradual de la resistencia óhmica, provocada por los cambios químicos, principalmente en las regiones de conexión de las partículas de material activo [53]. Estas regiones de

conexión establecen el contacto eléctrico entre las partículas individuales de material activo. Su estructura está influenciada por las condiciones de carga, ya que puede ser reestablecida durante los siguientes procesos de carga, y por ello se denomina “pérdida de capacidad reversible” [54, 55]. Por esta razón, las condiciones de carga son importantes para la estabilidad del material activo, y en muchos casos se puede mantener la capacidad total de la batería con procedimientos adecuados de carga y descarga.

En ocasiones se observa la formación de una barrera de PbSO_4 entre la rejilla y el material activo, lo cual provoca un incremento de la resistencia interna de la materia activa, y las reacciones de carga y descarga quedan restringidas a la zona próxima a la superficie de la rejilla, provocando una disminución de la capacidad de la batería.

En general, se observa una mayor estabilidad del material activo en las baterías con electrolito inmovilizado, en comparación con las baterías inundadas. Esto puede ser debido a dos razones:

- El uso de material activo puede reducirse con electrolito gelificado. Como consecuencia la profundidad de la descarga es menor, lo que también estabiliza el material activo.
- El mayor soporte mecánico del material activo proporcionado por la fibra de vidrio o el electrolito gelificado permite mantener el contacto con la rejilla.

Debido a este problema de desprendimiento de materia activa o “shedding”, el número de aditivos usados en las placas positivas es bastante menor que en las negativas y normalmente ejerce un efecto puramente mecánico sobre la estructura del electrodo aumentando su porosidad y fortaleza. A estos aditivos se les llama estabilizantes. Sin embargo, todavía no se ha encontrado un aditivo para la materia activa positiva que mejore sustancialmente sus propiedades, pues las sustancias orgánicas que podrían resultar beneficiosas para el rendimiento de las baterías son propensas a oxidarse a los altos valores de voltaje a los que se trabaja y, los compuestos inorgánicos usados, generalmente, si bien tienen algunos efectos positivos mejorando la aceptación de carga, aumentan el consumo de agua [50].

- Mecanismo de crecimiento del PbO

El sistema Pb / PbO / PbSO₄ se forma cuando el electrodo de plomo se sumerge en una disolución de H₂SO₄ y se polariza dentro del rango de potenciales de -0,4 a +0,95 V frente el electrodo Hg / Hg₂SO₄. Paulov e Iordanov estudiaron la relación entre el espesor de las capas de PbO y PbSO₄ con la cantidad de electricidad que pasaba a través del sistema [17]. Ellos establecieron que la capa de PbSO₄ se forma inicialmente, y que cuanto más anódico sea el potencial, menor es el período previo al comienzo de la formación del PbO₂ y de los sulfatos básicos de plomo PbO.PbSO₄. Estas observaciones confirman que la capa de PbO-tetragonal se localiza bajo la capa de PbSO₄, y que aísla al PbO del contacto directo con la disolución.

Después de la formación del PbO, su crecimiento llega a ser predominante en la capa anódica. La cantidad de PbO.PbSO₄ no cambia sustancialmente y sus efectos sobre el proceso de deposición anódica pueden, por lo tanto, obviarse.

El problema básico en la investigación del crecimiento de la capa de óxido está en la determinación de qué iones son los portadores de corriente a través del óxido: Pb²⁺, O²⁻. Si la difracción de rayos X muestra que se produce un crecimiento de la capa de PbO, entonces son los iones O²⁻ los que se mueven hacia la interfase Pb/PbO sin embargo, si lo que se observa es que crece la capa de PbSO₄ entonces, son los iones Pb²⁺ los que se mueven hacia la solución de H₂SO₄. Sin embargo, el análisis de difracción de rayos X demuestra que son los iones O²⁻ los que proporcionan la conductividad iónica. Tanto el Pb²⁺ como el O²⁻ presentan un radio iónico similar (1.32 Å), sin embargo, la masa del ión Pb²⁺ es 13 veces mayor que la del O²⁻, lo cual reduce la movilidad del Pb²⁺ y aumenta la del O²⁻ en el PbO.

El movimiento de los iones O²⁻ puede producirse bien por un mecanismo de vacantes o bien por movimiento intersticial. El Pb se oxida a Pb²⁺, y durante este proceso se forman vacantes de O²⁻, las cuales se mueven hacia la interfase, a través del PbO, bajo efecto del campo eléctrico. En la interfase, las vacantes de oxígeno reaccionan con el agua formando PbO y H⁺, los cuales migran hacia la solución. Puesto que el volumen molar del PbO es mayor que el de Pb, en la capa de PbO aparecen tensiones, “fuerzas de stress”, mecánicas en la interfase con el PbSO₄. Bajo estas fuerzas se desplazan los

crisales de PbSO_4 y se ensanchan los poros entre ellos, penetrando el ácido hasta el PbO , lo cual provoca una disolución del mismo y una deposición de PbSO_4 [17].

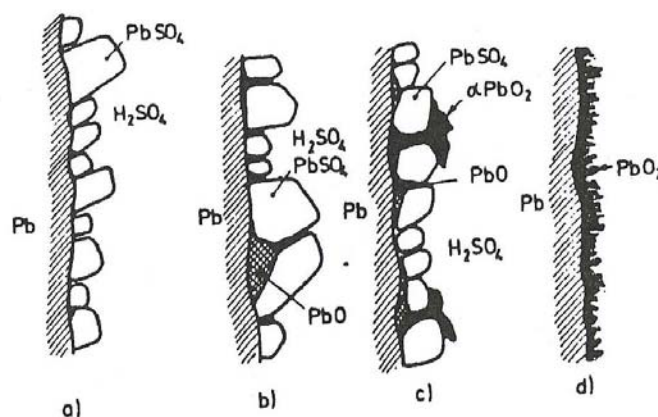


Figura 10. Modelos de sistemas anódicos: a) en la región PbSO_4 ; b) Pb/PbSO_4 en la región PbO ; c) a 0,95 V entre las regiones del PbO y PbSO_4 ; d) región PbO_2 .

Material activo del electrodo negativo

El material activo negativo se caracteriza por la presencia de finos cristales de plomo metálico. El proceso de transformación de la materia activa negativa a plomo “esponjoso” tiene lugar, también, en dos etapas:

1. En la primera etapa tanto el PbO como los sulfatos básicos se reducen a un esqueleto de plomo. También se producen reacciones químicas que conducen a la formación de PbSO_4 .
2. En la segunda, el PbSO_4 se reduce a cristales de plomo que se depositan sobre la superficie del esqueleto de plomo. Durante la formación, la porosidad y el radio de los poros de la masa activa aumentan.

Como se comentó, anteriormente, en la formación de la placa negativa los aditivos sí que desempeñan un importante papel. Así, se requieren diferentes aditivos para preservar la estructura de la materia activa negativa [56], de otro modo los cristales metálicos crecerían recarga tras recarga, reduciendo el área superficial útil, y provocando así, una disminución de la capacidad de la batería.

Los aditivos utilizados son los denominados “expanders”, porque expanden el área superficial del electrodo de plomo, o al menos mantienen su gran área activa [17, 57]. Éstos están compuestos de un aditivo orgánico, ligninas o compuestos orgánicos equivalentes, más sulfato de bario (BaSO_4) isomorfo con sulfato de plomo (PbSO_4) para facilitar su nucleación e impedir la formación de grandes cristales difíciles de reducir durante la carga [17, 58, 59]. Normalmente, los expansores son añadidos en una proporción menor del 1 % en peso [60].

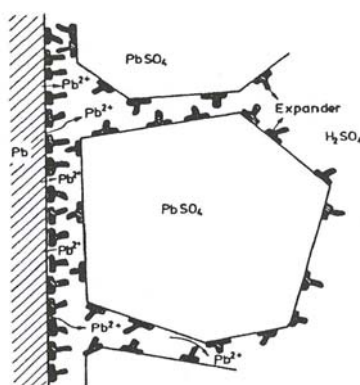


Figura 11. Modelo de la capa de PbSO_4 sobre la superficie de Pb en presencia del expander.

Además, pueden añadirse otros aditivos como:

- Ligninas orgánicas o lignosulfonatos, que actúan como surfactantes reduciendo la tensión superficial del Pb e impidiendo su coagulación [61, 62, 63, 64]
- Negro de carbón o de humo sobre la superficie del electrodo que mejora la conductividad del material [65, 66].

6.5. Rejilla.

En la mayoría de las baterías, la rejilla hace la función de soporte mecánico para el material activo, además de permitir la conductividad electrónica de la corriente. Su diseño, por tanto, debe satisfacer esta doble función, es decir, debe resistir la corrosión eléctrica sin detrimento al paso de los electrones, y ser suficientemente dura y fuerte para soportar las tensiones mecánicas y térmicas producidas durante el proceso de fabricación y tiempo de vida de la batería. Además, por otro lado, la resistencia interna

de la batería depende de la relación entre la superficie de la rejilla y la cantidad de material activo.

Debido a la buena conductividad del plomo y a su bajo punto de fusión (327 °C), se utiliza este elemento como material principal de la rejilla, la cual se prepara por fundición del material y vertido posterior en moldes. Además, existen otras tecnologías de fabricación continua de rejillas como el metal expandido, en que una lámina preparada directamente a partir de plomo fundido o sometida a sucesivas etapas de laminación se transforma en rejillas mediante un proceso de corte y expansión de la banda, o el proceso de fundición continua, más conocido por su término inglés “CONCAST” (Continuous Casting), que consiste en el vertido de la aleación de plomo fundido sobre un molde cilíndrico rotatorio con el dibujo de las rejillas y refrigerado convenientemente para permitir una alta productividad en el proceso de fabricación de carretes de rejillas.

En la mayoría de los casos se utiliza una aleación de plomo con elementos seleccionados, con lo que se consigue aumentar su resistencia tanto mecánica como a la corrosión [67, 68]. Las aleaciones de rejilla más utilizadas son combinaciones ternarias del tipo de Pb-Sb (1,3 %) – As (0,5 %) o Pb-Sn (1,3 %) – Ca (0,1 %), si bien existen otras muchas. Se están estudiando nuevas aleaciones de rejilla para sustituir a las tradicionales aleaciones de Pb-Sb que ya no satisfacen las necesidades del mercado por provocar en las baterías un consumo elevado de agua. Los aditivos de la aleación de la rejilla son muy variados desde los clásicos Sn o Bi [69, 70, 71] a los más sofisticados como son las tierras raras.

Las ventajas de las aleaciones con antimonio son la reducción de los cambios de volumen inicial y mejora de la fluidez del metal. Sin embargo, se forma Sb^{3+} como producto de corrosión, el cuál se deposita en el electrodo negativo como Sb reduciendo la eficiencia de la carga y aumentando la cantidad de hidrógeno generado. Además, en caso de sobrecarga, se puede desprender estibina (SbH_3) que es un gas venenoso. Otra alternativa posible es usar calcio, el cuál destaca por su menor resistencia eléctrica, reducción de la autodescarga y, eliminación del envenenamiento, sin embargo la velocidad de corrosión de estas aleaciones aumenta con el contenido de calcio [72, 73]. Finalmente, la adición de estaño a las aleaciones de calcio utilizadas proporciona una

mayor densidad de potencia, mejor conductividad, da robustez a la rejilla y minimiza la gasificación. Además, la velocidad de corrosión también se reduce de manera significativa [74, 75] debido a la formación de una capa pasivante de PbO_2 dopada con estaño [76].

En las baterías diseñadas para largos servicios de vida, la rejilla positiva suele ser más gruesa con objeto de proporcionar una reserva para la corrosión. Sin embargo, actualmente se tiende a reducir el grosor de las rejillas, como ya anteriormente se ha mencionado, con el fin de reducir el peso de las baterías para satisfacer los requerimientos de los vehículos eléctricos e híbridos [43, 44]. Para ello se utilizan rejillas con aleaciones de plata que son a su vez resistentes a la corrosión [77]

El soporte mecánico del material activo es de menor importancia cuando se proporciona un soporte adicional, tal y como es el caso de las baterías reguladas por válvula, porque las placas son empaquetadas o apiladas entre capas del separador ejerciendo cierto grado de compresión, y además no existe electrolito libre que pueda arrastrar material activo desde las placas. Por eso, en el diseño de las rejillas para las baterías reguladas por válvula se enfatizan las cualidades de conducción de corriente y resistencia a la corrosión, y no tanto la fortaleza mecánica.

6.6. Elementos de Conexión.

Los acumuladores están formados por un número de celdas de tamaño determinado, dependiendo del tipo de servicio requerido. Los dos factores que determinan la combinación de dichas celdas son el voltaje y la capacidad.

Es por ello por lo que una celda está formada por varios electrodos de una misma polaridad que son conectados en paralelo con objeto de aumentar su área superficial y, por lo tanto, su capacidad. Además, una batería está formada por un número de celdas conectadas unas con otras en serie, puesto que en este caso es el voltaje el que es aditivo. En este último caso, se requieren conexiones especiales entre dichas celdas [69].

Dependiendo de la composición de la batería, del requerimiento de arranque y ciclos de vida, las placas/electrodos extremos pueden ser de polaridad positiva o negativa. Lo más usual es situar placas positivas en ambos extremos, de modo que el bloque contiene $n+1$ placas positivas y n placas negativas. Pero la combinación opuesta también es utilizada, así como la combinación simétrica con n placas positivas y n negativas [69].

La conexión entre las celdas individuales dentro del bloque de la batería, debe tener una mínima resistencia.

6.7. Separadores.

Las funciones del separador son aislar las placas de diferente polaridad evitando así el cortocircuito y, permitir el movimiento iónico de uno a otro electrodo. Se colocan entre las placas o embolsándolas y están fabricados a partir de una variedad de plásticos y materiales inorgánicos [56].

Los requisitos de un material para ser un buen separador son [78, 79]:

- Resistencia mecánica aceptable para permitir su manejo durante el montaje de la batería y que soporte ligeras tensiones durante su vida de servicio.
- Resistencia al entorno ácido y oxidante, y a las variaciones de temperatura durante su servicio.
- Permeabilidad, para permitir un buen contacto de las dos placas a través del electrolito.
- Elevada porosidad para generar una resistencia eléctrica mínima.
- Gran número de poros de pequeño tamaño que permitan el paso de H_2SO_4 e impidan la formación de dendritas.
- Ausencia de contaminantes.

Los materiales usados como separadores se pueden clasificar según sean naturales, como por ejemplo celulosa, o fabricados a partir de materiales sintéticos como resinas

fenólicas, o microfibras de vidrio. El más utilizado en las baterías convencionales inundadas de Pb-ácido es el de polietileno microporoso [79], mientras que en las reguladas por válvula se utiliza el de microfibras de vidrio (AGM) y el de resinas fenólicas para las baterías de gel.

6.8. Recipiente.

La principal función del recipiente es proporcionar un soporte mecánico para la batería y, además, el diseño de sus componentes ha de evitar la salida del ácido durante el funcionamiento de la misma [69].

Existe un rango de temperaturas entre los cuales se pueden utilizar los distintos polímeros como materiales del recipiente sin que pierdan sus propiedades estructurales.

6.9. Electrolito.

En la mayoría de las baterías, el electrolito es un mero conductor iónico, que permite cerrar el ciclo de corriente mediante el transporte de iones en el interior de la celda. Sin embargo, en las baterías plomo, el ácido sulfúrico además de actuar como conductor iónico (“electrolito”) es materia activa ya que actúa en las reacciones de descarga [69, 20]. Convencionalmente, el electrolito en las baterías de plomo-ácido ha sido siempre el ácido sulfúrico en una densidad aproximada de $1,285 \text{ g/cm}^3$. Sin embargo, con la aparición de las baterías reguladas por válvula, se realizaron diferentes intentos de modificaciones en el electrolito añadiendo productos orgánicos e inorgánicos en el mismo con el fin de conseguir mejoras en las aplicaciones electroquímicas y, por lo tanto, en el funcionamiento de las mismas. De este modo, surgen las baterías con electrolitos inmovilizados en un gel [20]. El primer tipo de batería Pb-ácido con electrolito gelificado se desarrolló hace más de 40 años en la compañía de Sonnenshein (Alemania), utilizando mezclas de ácido sulfúrico con sílice pirogénica (SiO_2), los cuales son estables durante largo tiempo, incluso bajo las condiciones altamente oxidantes del electrodo positivo [80].

Al principio se trataban de pequeñas baterías para aplicaciones tales como radios, reproductores de música..., pero desde finales de los setenta, las baterías gelificadas

están en producción para aplicaciones de tracción (ciclaje profundo) y estacionarias [81].

Debido a que el ácido sulfúrico está implicado en las reacciones de la batería, su concentración se reduce cuando se descarga la batería y aumenta cuando está se carga. Esto provoca [17, 20, 65]:

- Disminución del potencial a circuito abierto de la batería al disminuir el estado de carga debido a la dilución del ácido.
- Cambios en la conductividad del ácido sulfúrico con el estado de carga.
- La cantidad de ácido sulfúrico requerida para la reacción debe almacenarse de manera apropiada para alcanzar la superficie del electrodo rápidamente, lo cual requiere que se almacene entre los electrodos y, por tanto, se necesita un espacio entre los mismos que afecta a la resistencia interna del elemento.
- El punto de congelación del electrolito se puede alcanzar cuando la batería está descargada a bajas temperaturas.
- Estratificación del ácido.

Por otro lado, el electrolito de ácido está constituido por H_2SO_4 y H_2O en una proporción que asegura una baja resistencia eléctrica. Por lo tanto, la disolución electrolítica debe poseer una alta conductividad iónica lo más constante posible durante el proceso. Sin embargo, debido a que la concentración varía durante la carga y la descarga, también varía la conductividad del ácido sulfúrico. Tal y como se muestra en la figura 12, la conductividad del ácido es máxima para las baterías cargadas, mientras que cuando se ha descargado profundamente alcanza valores muy bajos. A su vez, la conductividad se reduce considerablemente a bajas temperaturas [17].

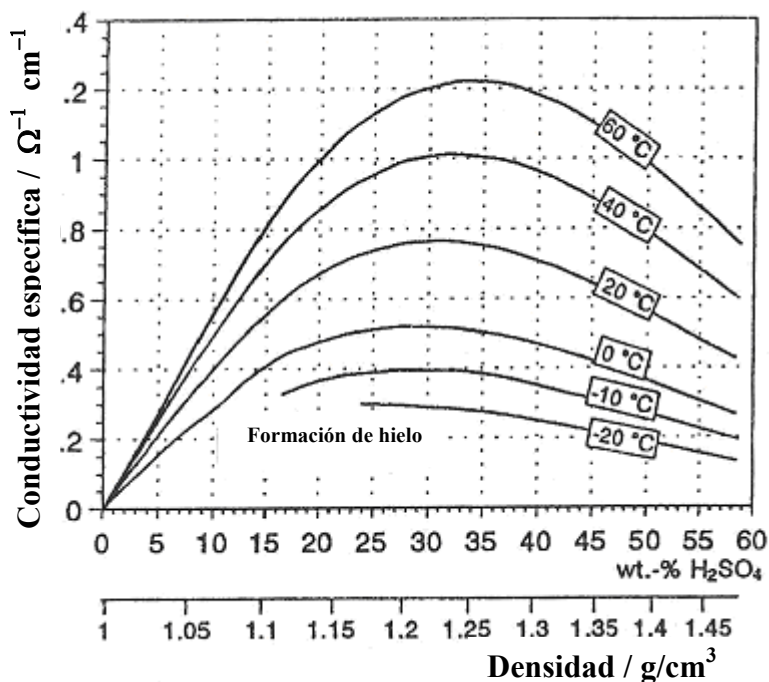


Figura 12. Conductividad específica de una solución acuosa de ácido sulfúrico y dependencia con la temperatura.

De este modo, tras varios estudios se observó que la mejor conductividad se obtiene para el electrolito con una gravedad específica que oscila entre 1,27 y 1,30 kg / l (g/cm^3).

Además, el punto de congelación del ácido también depende de su concentración. La figura 13 muestra las curvas correspondientes. Debido a que la concentración del ácido varía durante los procesos de carga y descarga, el punto de congelación del ácido depende del estado de carga de la batería [17].

Para las concentraciones habituales de ácido sulfúrico en las baterías cargadas, el punto de congelación está por debajo de $-60 \text{ }^\circ\text{C}$, pero con la progresiva dilución se acerca cada vez más a $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

La formación de hielo baja la conductividad del electrolito y por tanto, aumenta, considerablemente, la resistencia interna de la batería y se dificulta la recarga. Para las descargas a muy baja temperatura y elevada velocidad, como los ensayos de arranque a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$, la dilución del ácido puede permitir que se introduzca dentro de los electrodos positivos y provoque la formación de hielo, aunque el resto del electrolito aparezca

líquido. Esto dificulta la descarga y provoca una disminución del voltaje durante el arranque.

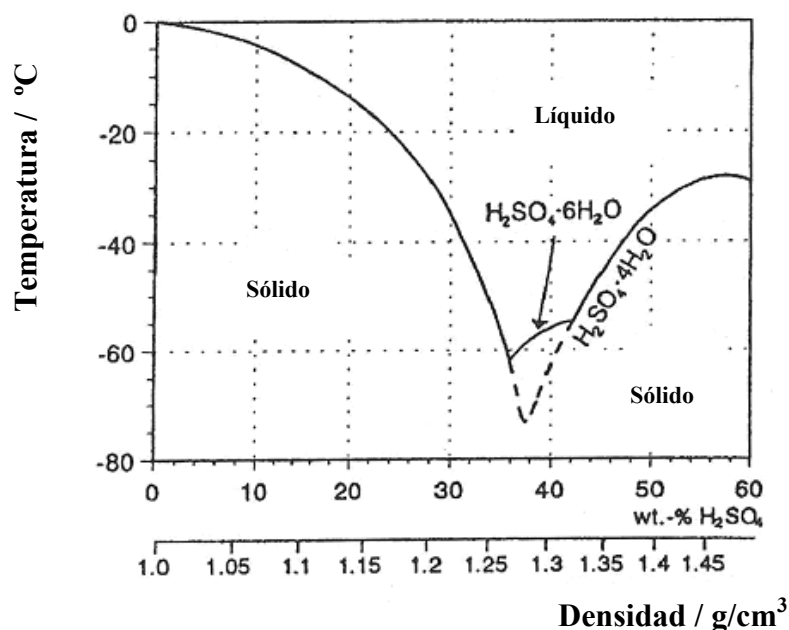


Figura 13. Curvas de congelación de las mezclas H₂SO₄ / H₂O.

Otro hecho a tener en cuenta, es el fenómeno de estratificación del electrolito [3]. Este proceso, es debido a cambios de densidad del ácido sulfúrico durante los procesos de carga y descarga asociados con las variaciones de concentración. En las baterías inundadas la estratificación ocasiona serios problemas. Sin embargo, la inmovilización del electrolito en las baterías reguladas por válvula disminuye en gran medida dicho fenómeno de estratificación, llegando incluso a eliminarlo.

La figura 14 muestra el origen de la estratificación. En el dibujo de la izquierda se muestra una concentración uniforme en toda la batería. La batería se ha podido recargar durante un largo período de tiempo o bien el electrolito se ha agitado. Este siempre es el estado final en un proceso de carga, debido a que el proceso de difusión ha igualado las concentraciones de ácido. En el centro se muestra una batería que ha tenido una descarga profunda. Durante la descarga el ácido sulfúrico entre las placas es consumido por la reacción electroquímica. Esto produce una convección natural debido a que el electrolito entre placas presenta una menor gravedad específica que el que se encuentra por encima y debajo de placas. Al final de la descarga, la concentración de electrolito es

de nuevo uniforme [17]. Durante la carga, se libera ácido sulfúrico y aumenta su concentración entre las placas. En esa situación la mayor concentración se obtiene entre las placas.

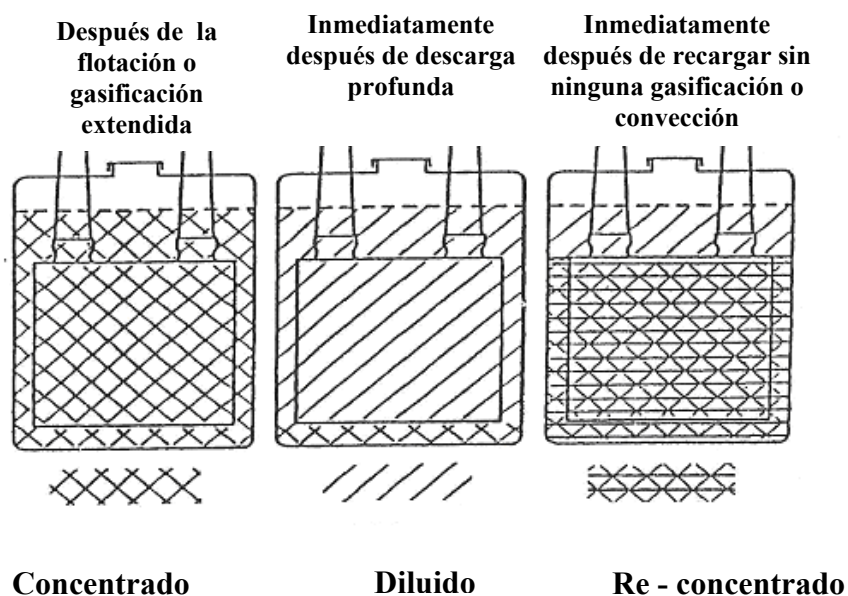
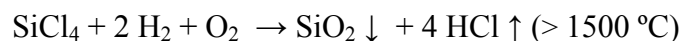


Figura 14. Origen de la estratificación.

En aplicaciones estacionarias habituales, la estratificación del electrolito no causa problemas importantes ahora bien, cuando la batería trabaja en un programa de ciclado sin mezcla de electrolito las diferencias de concentración aumentan entre las partes inferiores y superiores de la batería. Este aumento de la concentración del electrolito en la parte inferior de la batería puede dañar la placa negativa, la cuál es propensa a la sulfatación en entornos de concentración elevada de ácido.

Cuando al electrolito convencional de tipo ácido, en la concentración habitual en baterías o algo superior, se le añade diferentes aditivos de tipo SiO_2 en un porcentaje superior o igual al 6 % se forma un gel sólido [82, 83]. Existen tres tipos de sílice que se pueden utilizar para la producción de un gel; silicato sódico, sílice pirogénica o soluciones o dispersiones de sílice coloidal, siendo las más utilizadas las dos últimas.

La sílice pirogénica consiste en dióxido de silicio (SiO_2) amorfo, de alta pureza, no poroso e hidrófilo caracterizado por grupos silano (Si-OH) que se extienden en su superficie. Se prepara mediante un proceso de hidrólisis de clorosilanos en llama [84, 85] según la siguiente reacción:



Su estructura está formada por partículas primarias de forma esférica con tamaño de partícula de 7 a 20 nm que a temperaturas superiores a 1500 °C forman moléculas de SiO₂. Estas moléculas forman fuertes cadenas de grupos de siloxano (Si-O-Si) que cuando se enfrían forman agregados de una longitud aproximada de 1 μm. Si aún se enfría más, se empaquetan formando aglomerados con un diámetro de 10 a 250 μm [85].

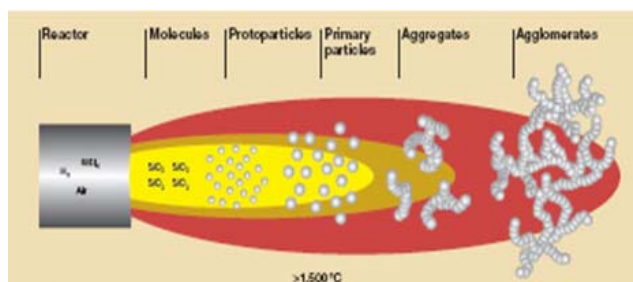


Figura 15. Proceso de obtención de sílice pirogénica.

La unión entre las partículas primarias se realiza mediante enlaces de puente de hidrógeno que, a su vez, ponen en contacto los grupos de siloxano (Si-O-Si) (figura 16) [85].

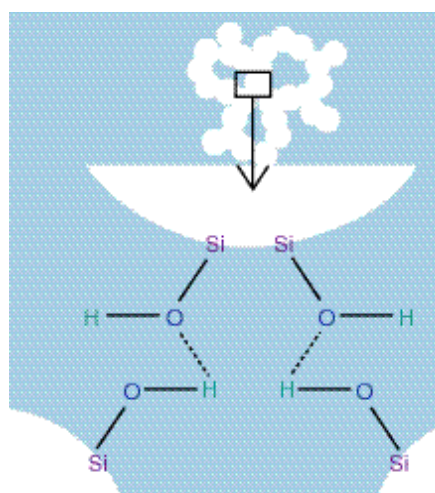


Figura 16. Puentes de hidrógeno entre grupos.

Estos aglomerados de partículas de sílice se mezclan con agua formando un líquido gel (SOL) que tras unas horas forman una estructura tridimensional de gel (figura 17).

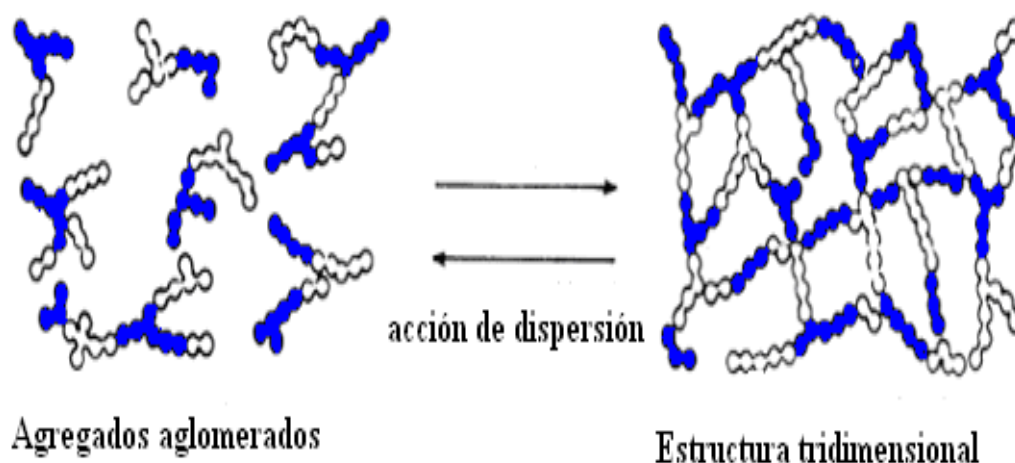


Figura 17. Formación de la red tridimensional de gel.

El tamaño de partícula y de agregado, y por tanto las propiedades del material, pueden ser controladas variando las condiciones de la reacción. Sin embargo, la superficie específica de la sílice es un factor muy importante ya que determina la extensión de las cadenas ramificadas de agregados de la sílice que a su vez, determinan sus propiedades reológicas en dispersión [86, 87, 88]. Estos compuestos son más caros y presentan menor contenido de sílice (20 - 40 %) en comparación a las sílices coloidales. Sin embargo, tienen la ventaja de tener una estructura de agregados más abierta y, encontrarse disponible en un ancho rango de pH. De este modo, los geles formados a partir de sílice pirogénica son, generalmente, más viscosos que la sílice coloidal debido a su estructura laminar.

Las sílices pirogénicas se pueden encontrar en polvo o en dispersión (figura 18). Así, en medio alcalino, las partículas de sílice son dispersadas y estabilizadas mediante interacciones entre los grupos hidroxilo dispuestos en la superficie de las mismas y especies catiónicas adicionadas al compuesto, con el fin de inhibir el proceso de agregación de las partículas. La ventaja que presenta este tipo de compuestos es su fácil manipulación comparada con los formulados en polvo. Estos últimos requieren de una maquinaria y un proceso de manipulación específicos.

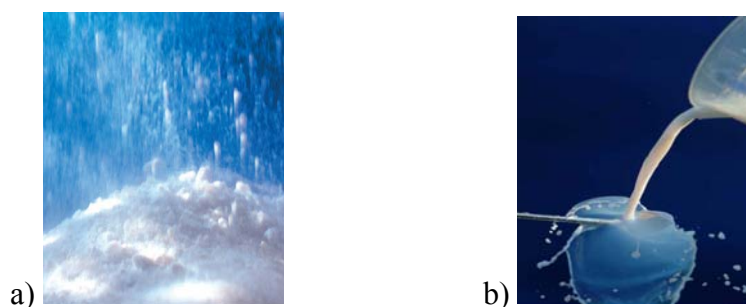


Figura 18. Sílice pirogénica: a) en polvo; b) en dispersión [80].

Por otro lado, la sílice coloidal también llamada en inglés “silica sol” consiste en partículas esféricas microfinas de SiO_2 (dióxido de silicio) dispersas en agua ($m \text{SiO}_2 - n \text{H}_2\text{O}$) aleatoriamente distribuidas en forma tetraédrica $[\text{SiO}_4]^+$ (estructura polimérica) [89, 90]. Son suspensiones amorfas, de aspecto cristalino, de pequeño tamaño, no porosas. Existen diferentes tipos con diversas estructuras de poro, pudiendo llegar algunas a absorber hasta un 40 % de su peso en agua. La mayoría de las sílices coloidales están preparadas por suspensiones monodispersas de 100 - 5 nm. Gracias a su composición química y a su estructura física, poseen, entre otras, características como alta absorción, funcionamiento termoestable, estabilidad física, fuerza mecánica relativamente alta, etc. Las sílices coloidales son frecuentemente preparadas por diferentes etapas donde las dispersiones alcalinas de sílice son parcialmente neutralizadas, conduciendo a la formación de núcleos de sílice. La suspensión es, entonces, concentrada y estabilizada. La superficie de la sílice está cargada de iones hidroxilo formados por pérdida de protones de las moléculas de agua de las especies y los átomos de oxígeno de estructura SiO_2 . Así, la carga negativa estaría extendida en la superficie. La sílice coloidal tiene distintos estabilizantes en función del grado de pH y, además, en algunos casos, contiene sales metálicas para dar pequeñas partículas esféricas. Los iones de H_2 de la superficie de la sílice coloidal tienden a disociarse en la solución acuosa conduciendo a un flexible aumento de carga negativa. También es conocida la sustitución de algunos átomos de silicio por aluminio aumentando la carga negativa coloidal, especialmente, cuando es evaluado a pH por debajo del punto neutral. La superficie específica es muy alta en estas soluciones ya que los tamaños de partícula, usualmente, son muy pequeños.

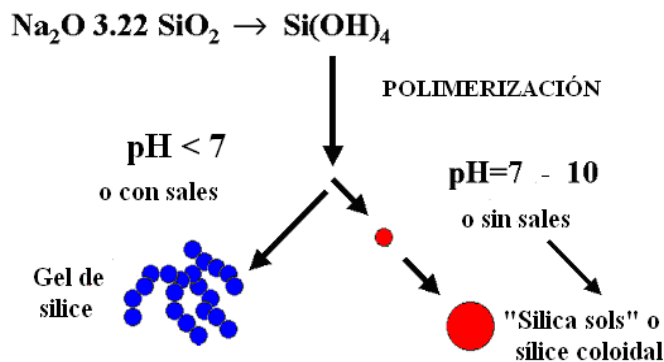


Figura 19. Síntesis de sílice coloidal.

A diferencia de la sílice pirogénica, es generalmente aceptado que la estructura del gel obtenida a partir de sílice coloidal posee un empaquetamiento tridimensional de esferas de sílice cuyo número de coordinación depende de la concentración de sílice [83]. La principal ventaja de las sílices coloidales frente a las dispersiones de las sílices pirogénicas es su alto contenido en sílice (hasta un 40 %), en cambio si las comparamos con las sílices pirogénicas en polvo muestran baja pureza y menor tamaño de agregado.

Uno de los parámetros clave de estos agentes gelificantes es la superficie específica (BET), que está relacionada con el tamaño de partícula, ya que ambos factores controlan la cinética de gelificación y la fortaleza final del gel resultante [80]. Otro parámetro importante es el contenido de dopantes, como por ejemplo iones de aluminio, que podrían modificar la fortaleza de los enlaces siloxano, y por lo tanto, variar su interacción con el ácido sulfúrico y las moléculas de agua facilitando la formación del gel y aumentando su estabilidad.

Así, y como anteriormente se ha mencionado, actualmente estos compuestos de sílice se utilizan en las baterías reguladas por válvula con tecnología de gel en porcentajes del 6 % con el fin de trabajar con un gel en forma sólida [83, 84, 89, 90].

Por otro lado, es importante indicar que, a veces, se añade sulfato sódico al electrolito para conseguir la recuperación del dispositivo de una descarga profunda, que de otra manera implicaría un gran período de tiempo si éste estuviera en un estado de descarga completa. El sulfato sódico, a su vez, limita la solubilidad del sulfato de plomo (efecto ión común).

7.- Baterías de arranque de plomo-ácido tipo inundadas.

Las baterías de arranque también conocidas como SLI (Starting, Lighting, Ignition) tienen la función de suministrar energía al motor de arranque y, al sistema de ignición de los vehículos. Además deben alimentar a los dispositivos eléctricos del vehículo cuando el alternador no puede hacerlo por encontrarse éste en punto muerto o parado (luces, equipos electrónicos, limpiaparabrisas...). En la figura 20 se muestran los componentes de una batería convencional de arranque.

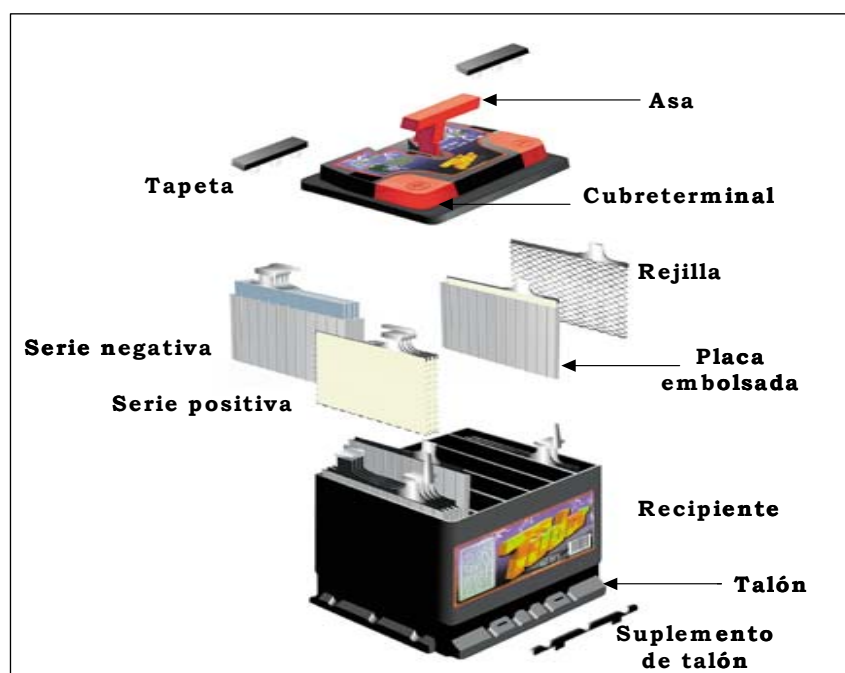


Figura 20. Batería de arranque.

El diseño de este tipo de baterías está encaminado a lograr una resistencia interna lo más baja posible para cumplir la función de arranque, especialmente a bajas temperaturas, demandada por la aplicación. De este modo, las baterías de plomo-ácido existentes actualmente en el mercado se caracterizan por:

- Placas con rejillas de aleación Pb / Ca [91] y formulación de materia activa de alto rendimiento que permiten obtener consumos de agua bajos y máxima energía por unidad de peso. Estas baterías ya no requieren adición de agua y se consideran “sin mantenimiento” en condiciones normales de uso.

- Separador de tipo bolsa de polietileno microporoso, de excelentes propiedades mecánicas (alta productividad en montaje), baja resistencia eléctrica y que por termosoldadura lateral permite aislar los electrodos positivos y negativos en el paquete.
- Exceso de electrolito libre.

La vida en ciclos de trabajo en estado parcial de carga de las baterías de plomo-ácido inundadas para aplicaciones de arranque constituye un aspecto cada vez más crítico en las especificaciones de los nuevos vehículos, debido al incremento de consumos eléctricos o a nuevas funciones como la parada y arranque (stop&start: el motor de combustión se para cuando el vehículo se detiene y se pone en marcha de nuevo al pisar el acelerador del vehículo). Los fabricantes de automóviles demandan duplicar el requerimiento de ciclos de vida en estado parcial de carga para los vehículos que lanzarán al mercado en próximos años, sin comprometer las prestaciones actuales de potencia y arranque en frío.

De este modo, con el fin de responder a los requisitos de los fabricantes de acuerdo con las nuevas prestaciones de uso de las baterías de plomo-ácido, y éstas sigan siendo competitivas en el mercado, se hace necesaria su investigación.

PARTE II.

OBJETIVOS Y

METODOLOGÍA

DE TRABAJO

8.- Objetivo y metodología de trabajo.

El presente trabajo de Tesis doctoral se encuadra dentro de la línea de Investigación de baterías Plomo-ácido inundadas que está realizando el grupo de Investigación de la empresa Exide-Tudor y es una continuación del trabajo de Investigación “Estudio de nuevas formulaciones de electrolito para baterías de plomo-ácido tipo inundado para aplicaciones en estado parcial de carga y corrientes moderadas”.

El principal objetivo de esta Tesis ha consistido en **mejorar la vida en ciclos de trabajo en estado parcial de carga de las baterías convencionales plomo-ácido de arranque** para que puedan representar una **alternativa competitiva de bajo coste** a las baterías reguladas por válvula (*VRLA*) con separador de microfibra de vidrio (tecnología *AGM*). Para ello, se han estudiado diferentes **formulaciones de electrolitos preparados mediante la adición de distintas sustancias inorgánicas de base sílice**, tratando de encontrar el **mejor compromiso entre prestaciones iniciales y vida en ciclos de trabajo** de las baterías ensayadas.

La metodología de ensayo que se ha seguido para la realización del presente trabajo de Tesis ha consistido en:

- Estudio de las características de los nuevos electrolitos utilizados con el fin de establecer la influencia de los compuestos de base sílice en diferentes propiedades como viscosidad, conductividad y, comportamiento electroquímico.
- Ensayos iniciales en baterías con electrolito modificado por la adición de un 1,5 % de diferentes compuestos inorgánicos de base sílice, estudiando la influencia en el proceso de estratificación del ácido y en la vida en ciclos de trabajo en estado parcial de carga y corrientes moderadas.
- Estudio de la influencia de los diferentes electrolitos de tipo sílice en la capacidad obtenida a diferentes regímenes de descarga para baterías y, ensayos eléctricos de las mismas de acuerdo a la norma Europea EN 50342 – 1 [92]. Se realizaron además otros ensayos con el fin de optimizar la composición del electrolito, las características del separador y el sistema de llenado de la batería para optimizar las condiciones de trabajo de las baterías y establecer, en relación a las

características-prestaciones-coste, la mejor formulación de electrolito a emplear. Este estudio se llevó a cabo en tres etapas en las cuales se ensayaron:

1. Baterías con diferentes aditivos inorgánicos de base sílice, para estudiar la influencia del tipo de aditivo y la cantidad en que se adiciona en las prestaciones eléctricas de las baterías.
 2. Baterías con aditivos de base sílice pero con nuevo tipo de separador que facilite el llenado y permita una impregnación homogénea de las placas con el electrolito.
 3. Baterías con aditivos de base sílice, nuevo separador y llenado a vacío simultáneo en los 6 vasos para optimizar los parámetros de llenado y la distribución homogénea del electrolito.
- Caracterización de las materias activas para determinar los mecanismos de degradación de las mismas durante los diferentes ensayos de envejecimiento realizados.

PARTE III.
EXPERIMENTAL

9.- Aditivos y preparación del electrolito.

En el estudio realizado se han empleado como aditivos al electrolito, diferentes compuestos inorgánicos de base sílice seleccionados teniendo en cuenta los resultados de los estudios previos realizados en el proyecto “SUPERCAR” y en el trabajo de Investigación “Estudio de nuevas formulaciones de electrolito para baterías plomo-ácido tipo inundado para aplicaciones en estado parcial de carga y corrientes moderadas”. Por lo tanto, los aditivos finalmente utilizados son principalmente compuestos de base sílice amorfa, bien en polvo o en dispersión acuosa estabilizada en un medio alcalino. Las características principales de dichas sustancias quedan recogidas en la tabla 1. Como se observa, se trata de compuestos de sílice de alta superficie específica ($200 - 750 \text{ m}^2/\text{g}$) y con un tamaño medio de partícula alrededor de $4 - 12 \text{ nm}$ parámetros muy importantes ya que determinan tanto la cinética del proceso de gelificación como la dureza del gel formado [93].

En este estudio, sin embargo, se han utilizado bajas concentraciones de sílice ($1 - 3 \%$) con el fin de aumentar la viscosidad del ácido sin llegar a formar un gel sólido. El objetivo consiste en retrasar el proceso de estratificación del ácido durante la operación de la batería y, de este modo, mejorar el número de ciclos de vida de la misma, pero permitiendo, por otro lado, el llenado de las baterías de plomo-ácido inundadas de diseño convencional con el nuevo electrolito [94, 95].

Tabla I. Principales características de los diferentes aditivos empleados.

	A2	A3	P3A	P4A	P1C	P2C	C1*	C2
SiO ₂ (%)	> 99,8	> 99,8	20	22	17	12	30 % (SiO ₂ + Al ₂ O ₃)	15
Al ₂ O ₃	< 0,05 %	< 0,05	< 0,05 %	< 0,05 %	< 5,0 ppm Al	< 5,0 ppm Al		130 ppm Al
TiO ₂	< 0,03 %	< 0,03	< 0,03 %	< 0,03 %	< 1,0 ppm Ti	< 1,0 ppm Ti	-	35 ppm Ti
Superficie específica (BET) (m ² /g)	200 ± 25	300 ± 30	200 ± 25	300 ± 30	200	380	230	750
Tamaño de partícula (nm)	12	7	12	7	12	7	-	4
Presentación comercial	Polvo blanco muy volátil	Polvo blanco muy volátil	Dispersión alcalina de A2	Dispersión alcalina de A3	Dispersión de sílice pirogénica	Dispersión de sílice pirogénica	Dispersión de sílice coloidal	Polidispersión ácida de sílice coloidal

* Presenta iones cloruro por el estabilizante utilizado.

Por otro lado, en la tabla I se han identificado diferentes familias de compuestos con distintos colores en función del fabricante que los comercializa y produce. Así, los compuestos A y PA corresponden al mismo fabricante (A) con la salvedad de que los compuestos A se comercializan en polvo y los PA en forma de dispersión en medio acuoso. Del mismo modo, los compuestos PC pertenecen a otro fabricante (B), si bien, como se indicaba en la tabla anterior, también son compuestos de sílice pirogénica en dispersión acuosa. Sin embargo, los compuestos C comercializados por otros fabricantes, se caracterizan por ser dispersiones de sílice coloidal.

Finalmente, es importante resaltar que cada grupo de compuestos en dispersión, además de los componentes indicados, contiene una serie de estabilizantes no identificados y diferentes en función del fabricante, que a su vez pueden influir en los diferentes parámetros estudiados.

9.1. Preparación del electrolito.

En todos los casos, los electrolitos se prepararon el mismo día del ensayo utilizando los compuestos indicados anteriormente en la tabla I, en una cantidad calculada para que el contenido final de SiO_2 en el electrolito de relleno fuera de 1,5, 2 y 3 % y, disolución de ácido sulfúrico obtenida a partir de reactivos de pureza analítica y agua destilada. En los casos de los electrolitos preparados a partir de sílice en polvo se utilizó un sistema de agitación de alta cizalla (figura 21) para obtener una dispersión más homogénea.



Figura 21. Sistema de agitación Ultra-turrax.

La densidad de la disolución final de ácido sulfúrico se ajustó a $1,285 \text{ g/cm}^3$, por lo que se emplearon inicialmente disoluciones de ácido sulfúrico de concentración superior para posteriormente, tras añadir el correspondiente aditivo, alcanzar dicho

valor que es la densidad convencional del electrolito en las baterías de Pb-ácido. Los reactivos de pureza analítica empleados para la preparación de electrolitos han sido:

- Sulfato sódico (Na_2SO_4) – Panreac.
- Sulfato magnésico heptahidratado ($\text{MgSO}_4 - 7 \text{H}_2\text{O}$) – Panreac.
- Ácido sulfúrico de 95-98 % de pureza (H_2SO_4) – Panreac.
- Agua desionizada (H_2O).

en donde el sulfato sódico y el sulfato magnésico son dos aditivos comúnmente utilizados en baterías de Pb-ácido para evitar la formación de cortocircuitos en condiciones de descarga profunda.

10.- Caracterización de los electrolitos.

Tras la preparación de los diferentes electrolitos, se procedió a su caracterización físico-química mediante diferentes estudios de viscosidad y densidad y, estudios reológicos de conductividad eléctrica.

10.1. Viscosidad y densidad.

La viscosidad es una propiedad de los líquidos relacionada con la resistencia al flujo. Se define como la fuerza necesaria para mover de forma continua una superficie plana sobre otra, bajo condiciones específicas constantes, cuando el espacio entre ambas está ocupado por un líquido. Ésta depende de la presión y la temperatura y, además, está relacionada con la complejidad de las moléculas que constituyen el líquido.

El equipo utilizado para realizar las medidas de viscosidad ha sido un viscosímetro de Ostwald Canon-Fenske de 350 ml (figura 22), que es un equipo sencillo basado en la ley de Poiseuille [96] que nos da el caudal “Q” (volumen de fluido por unidad de tiempo) que atraviesa un capilar de radio “r” y longitud “l” entre cuyos extremos se ha aplicado una diferencia de presiones “ Δp ”. El viscosímetro de Ostwald permite, entonces, un cálculo rápido de la viscosidad relativa de un líquido midiendo el tiempo

que tarda en pasar por el capilar (marcas M_1 y M_2) un volumen fijo de líquido, bajo la presión producida por una columna fija de líquido.

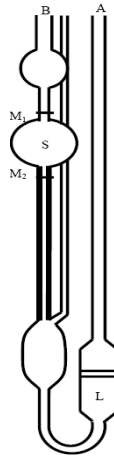


Figura 22. Viscosímetro de Ostwald.

El viscosímetro de Ostwald [96] está formado por un capilar unido por su parte inferior a una ampolla “L” y por su parte superior a otra ampolla “S”. Se llena la ampolla inferior de la disolución a estudiar introduciéndola por A. Se aspira por la rama B hasta que el nivel de líquido sobrepase la ampolla superior procurando que no queden burbujas de aire. Se deja caer la disolución y se cuenta el tiempo que tarda en pasar entre los niveles M_1 y M_2 . Esta operación se repite varias veces y se calcula el valor medio de los tiempos, “t”. A partir de este parámetro se calcula la viscosidad cinemática mediante la ecuación:

$$\mu_{\text{cinemática}} = C \cdot t \quad (\text{Ec.1})$$

en donde “C” es la constante del viscosímetro y “t” es el tiempo.

Finalmente, a partir de la viscosidad cinemática se determina la viscosidad dinámica correspondiente mediante la fórmula:

$$\mu_{\text{dinámica}} = \mu_{\text{cinemática}} \cdot \rho = C \cdot t \cdot \rho \quad (\text{Ec.2})$$

donde “ ρ ” es la densidad del electrolito, medida realizada con la ayuda de un picnómetro de 25 ml.

10.2. Conductividad.

La conductividad eléctrica es la capacidad de un medio de permitir el paso de la corriente eléctrica a su través [97]. También puede definirse como la propiedad natural característica de cada cuerpo que representa la facilidad con la que los electrones pueden pasar por él.

La conductividad depende de la temperatura y se define como la inversa de la resistividad:

$$\sigma = 1/\Omega \quad (\text{Ec.3})$$

donde “ Ω ” es la resistividad de la disolución definida como:

$$\Omega = r \cdot l / A \quad (\text{Ec.4})$$

siendo “ l ” la distancia entre los electrodos, “ A ” el área y “ r ” el radio del electrodo.

La conductividad eléctrica en una solución acuosa se debe al movimiento de iones en disolución, los cuales transfieren los electrones a la superficie de los electrodos para completar el paso de corriente. Se puede definir como la aptitud de la disolución para transmitir la corriente eléctrica, y dependerá, del voltaje aplicado, del tipo, número, carga y movilidad de los iones presentes, así como de la viscosidad del medio en el que éstos han de moverse.

Existen diversos modos de medir la conductividad, bien utilizando un sistema amperométrico, o bien usando un sistema potenciométrico [98]:

- El sistema amperométrico consiste en aplicar una diferencia de potencial conocida a dos electrodos y medir la corriente alterna que pasa a través de ellos.
- El sistema potenciométrico de 4 anillos se basa en el principio de inducción que elimina los problemas comunes asociados al sistema amperométrico, como los efectos de polarización. A los anillos externos se les aplica una corriente alterna conocida, mientras que en los anillos internos se mide la diferencial de potencial

inducida por el flujo de corriente, que depende de la solución donde se hayan sumergido.

En este estudio se ha utilizado el sistema potenciométrico de cuatro discos para realizar la medida de la conductividad, aplicando una corriente constante de 0,1 A en los electrodos externos, y midiendo la tensión entre los dos electrodos internos.

De este modo, en la figura 23, se muestra el diseño de la tapa de la célula de conductividad utilizada para realizar las medidas y, en la figura 24 la célula de conductividad.

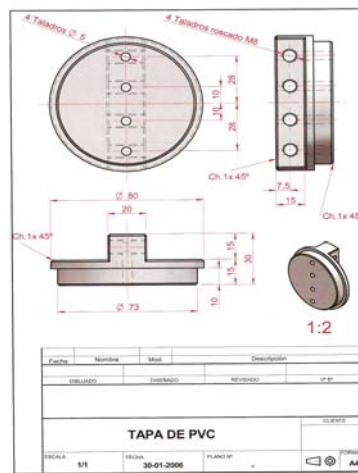


Figura 23. Diseño de la tapa de la célula de conductividad.

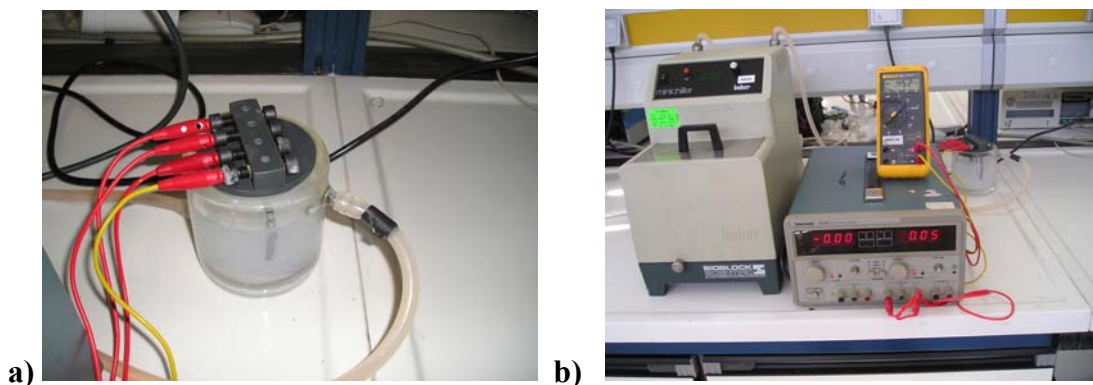


Figura 24. Instrumentos utilizados para la medida de conductividad: a) célula de conductividad, b) Conjunto.

La medida de conductividad se ha realizado a diferentes temperaturas 20, 30, 40 °C con el fin de observar cómo varía ésta con la temperatura.

11.- Estudio electroquímico de los electrolitos con los aditivos empleados.

11.1. Equipo y reactivos utilizados.

Los ensayos electroquímicos se han realizado en los diferentes electrolitos estudiados a temperatura ambiente de 25 °C y a temperaturas superiores de 40 y 60 °C.

El equipo empleado para el estudio ha sido un potenciostato / galvanostato VoltaLab modelo 40 PGZ301 controlado por ordenador (figura 25).

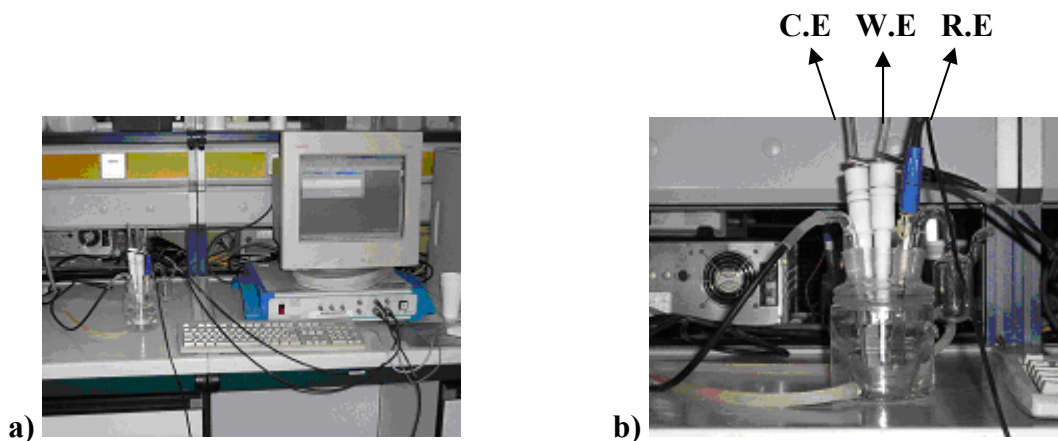


Figura 25. Potenciostato-galvanostato VoltaLab y célula electroquímica de tres electrodos.

La celda empleada ha sido una celda convencional de tres electrodos:

- Electrodo de trabajo de plomo de pureza 99,99 % y área 0,152 cm² (W.E).
- Contraelectrodo de aleación de plomo-estaño (1,97 %) como el usado en la materia activa de las baterías convencionales y de área 1,54 cm² (C.E).
- Electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso (Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄) (R.E).

En todos los casos, el electrodo de trabajo se ha lijado y lavado con agua desionizada, bidestilada y tratada con un sistema Millipore Milli Q (18,2 MΩ).

Por otro lado, los electrolitos empleados se prepararon el mismo día del experimento, como se ha indicado en el apartado 9.1. de preparación del electrolito.

Antes de realizar los experimentos, se burbujeó Argón (99,99 % de pureza) en la célula con el fin de eliminar el oxígeno en la disolución. Además, esta atmósfera se mantuvo durante los experimentos realizados. Los reactivos empleados para la preparación del electrolito se han descrito en el apartado 9.1, y se emplearon en proporciones similares a las utilizadas en el ensayo de baterías.

11.2. Técnicas electroquímicas.

Como es bien conocido, las reacciones electroquímicas dependen, al menos, de tres variables que son el potencial, la intensidad y el tiempo. Las distintas técnicas surgen cuando se estudia la respuesta del material al modificar alguna de estas tres variables.

Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo para determinar las diferentes propiedades de los sistemas estudiados han sido:

- Técnicas potencioestáticas.

En las técnicas potencioestáticas [99, 100, 101] se controla el potencial de la celda electroquímica y se registra la variación de la intensidad de corriente. Generalmente, se llaman técnicas “cronoamperométricas” porque la intensidad viene determinada como una función del tiempo o también como técnicas “potencioestáticas” porque se aplica al electrodo de trabajo un potencial constante o pequeños saltos de potencial. El registro de la intensidad en función del tiempo se llama cronoamperograma. La ventaja de estas técnicas es que la información obtenida procede directamente de la medida experimental y no de un cálculo matemático.

Voltametría cíclica.

La voltametría es una técnica de tipo potencioestático que resulta muy adecuada para investigar un sistema electroquímico. En esta técnica, el potencial varía linealmente con el tiempo a velocidad constante, y se registra la respuesta en forma de corriente. Se

suele distinguir entre voltametría lineal y voltametría cíclica, siendo ésta última la que se aplica en este estudio.

La voltametría cíclica es un método muy eficiente y versátil para el estudio de reacciones electroquímicas, ya que permite obtener resultados rápidos sobre el comportamiento de los procesos redox. Es una variante de la voltametría lineal, en donde una vez que el potencial ha alcanzado un cierto valor límite, " E_λ ", el barrido de potencial se invierte, es decir, se aplica al electrodo una señal de excitación triangular como la que se muestra en la figura 26. Aunque el barrido termina al final del primer ciclo, puede continuar hasta completar tantos ciclos como se desee.

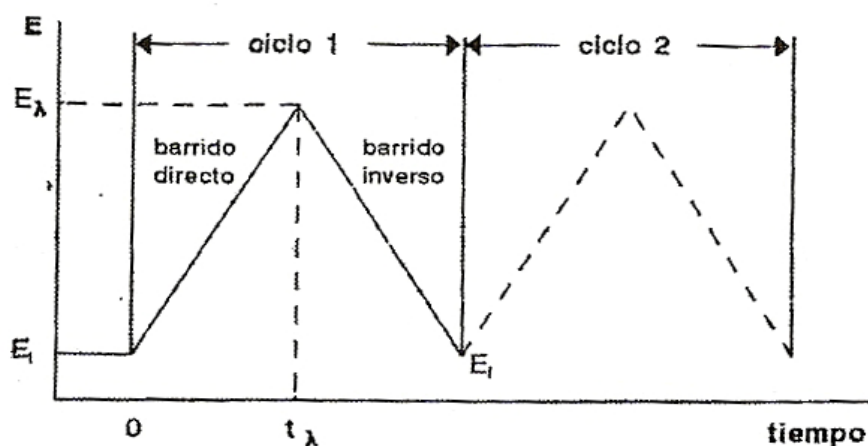


Figura 26. Señal de excitación potencial-tiempo triangular usada en voltametría cíclica.

Así pues, el estudio de los procesos electroquímicos que tienen lugar en las baterías de plomo-ácido en las diferentes disoluciones empleadas se ha realizado mediante voltametría cíclica. Para ello, se han realizado medidas de los diferentes electrolitos en el rango de concentraciones comprendido entre 1,5 % - 3 % a distintas velocidades de barrido (10 - 200 mV/s) para, de este modo, poder observar las posibles diferencias respecto al electrolito estándar de ácido en la oxidación de Pb a $PbSO_4$, así como en la reducción de PbO_2 a $PbSO_4$ y viceversa, lo que corresponde a la reacción de carga y descarga de la batería de plomo-ácido, respectivamente. Hay que señalar que en todos los casos, y previamente a la realización de la medida, el electrodo se polarizó a -1800 mV con el fin de obtener resultados reproducibles [102, 103].

- Técnicas galvanostáticas.

En las técnicas galvanostáticas se controla la intensidad de la celda electroquímica y se registra la variación del potencial. Generalmente, se llaman técnicas “cronopotenciométricas” porque el potencial viene determinado como una función del tiempo o también como técnicas “galvanostáticas” porque se aplica al electrodo de trabajo una corriente constante.

Cuando obtenemos de la celda electroquímica a una intensidad de corriente constante, durante la descarga se produce la reducción de los compuestos que forman el electrodo positivo, y la oxidación de los que forman el electrodo negativo. El flujo de electrones liberados al circuito exterior por unidad de tiempo y masa de electrodo es lo que se conoce como “Capacidad específica” (Ah/kg), es decir, la carga eléctrica liberada y disponible. En las baterías de plomo - ácido la descarga suele realizarse hasta un límite de potencial para el cual se libera la máxima capacidad sin que ocurra cambio estructural irreversible.

12.- Montaje de baterías.

Para todos los estudios realizados en baterías se han utilizado baterías de arranque similares a las que se suministran a los fabricantes de automóviles.

12.1. Características de las baterías.

Los electrodos de las baterías estudiadas corresponden a la tecnología de metal expandido con rejillas positivas preparadas por expansión de lámina laminada (estructura metalográfica sin grano definido con el fin de reducir los posibles fenómenos de corrosión) y las negativas por expansión de lámina fundida (estructura metalográfica de grano definido) (figura 27).

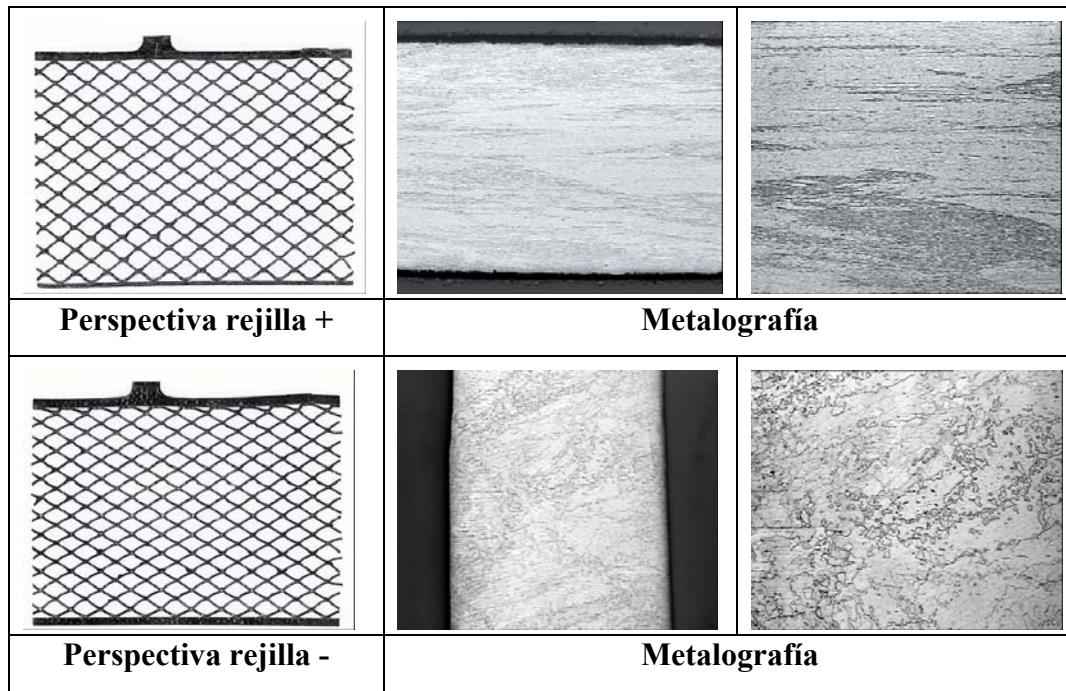


Figura 27. Rejilla a) positiva expandida laminada; b) negativa expandida fundida.

Aunque en cada caso el número de placas por elemento ha sido diferente, en función de las características nominales de las baterías, en todas ellas las placas negativas se encontraban embolsadas en el separador.

Todas las baterías se montaron con separador de polietileno microporoso con características nominales de grosor total y de alma y dimensiones diferentes según el tipo de batería ensayado. También se ha estudiado un nuevo diseño de separador para facilitar la distribución homogénea entre placas del electrolito, según se detalla más adelante.

Por otro lado, el recipiente de la batería y el electrolito han sido los convencionales para baterías de arranque, de co-polímero en bloque, polipropileno-etileno inyectado y ácido sulfúrico de densidad ρ : 1,285 g/cm³, respectivamente. Además, como ya se ha indicado en la tabla I, se utilizaron diferentes formulaciones de aditivos inorgánicos de base sílice. Finalmente, las tapetas de las baterías no se termosellaron en la línea de fabricación, sino que se utilizaron unos tapones que permitieron introducir en el laboratorio las nuevas formulaciones de electrolito a estudiar.

De este modo, las características de las baterías utilizadas se recogen en la tabla II. Es importante señalar que se utilizaron dos diseños de baterías:

- Baterías tipo A de 65 Ah utilizadas para el estudio preliminar con todos los compuestos indicados en la tabla I en proporción del 1,5 %. El diseño de estas baterías permite cierta separación entre las placas que puede dar lugar a que el llenado con el nuevo electrolito sea más sencillo que con diseños más “ajustados”.
- Baterías tipo B de 60 Ah para los ensayos de optimización de la formulación de electrolito, así como para el estudio del nuevo separador y proceso de llenado, caracterizadas por una mayor compresión y menor espacio entre las placas, lo que en principio dificultaría el llenado con el nuevo electrolito. Sin embargo, debido a su diseño tan ajustado, es el modelo de batería con el que resulta más difícil alcanzar los requerimientos establecidos por los fabricantes, de modo que si en este diseño se alcanzan tales requerimientos se podría concluir que sería así en el resto de diseños de baterías de arranque convencionales.

Tabla II. Principales características de las baterías empleadas.

Tipo		A	B
Dimensiones (L x A x H) / mm		275 x 175 x 175	245 x 175 x 190
Capacidad nominal / Ah		65	60
Arranque / A		590	480
Peso total / kg		17,6	16,2
Nº placas (+) / (-)		8 / 7	6 / 6
Peso materia activa (+) / (-) g/placa		83 / 75	108 / 97
Grosor placa (+) / (-) mm		1,8 / 1,45	2,15 / 1,7
Separador	Tipo	PE	PE
	Porosidad / %	57,4	57,4
	Espesor / mm	1,0	0,85

Además, en las figuras 28 y 29 se muestran las perspectivas de las diferentes baterías estudiadas así como de un elemento de las mismas, respectivamente.



a)



b)

Figura 28. Perspectiva de las baterías estudiadas a) tipo A; b) tipo B.



a)



b)

Figura 29. Perspectiva de los elementos de las baterías estudiadas a) tipo A; b) tipo B.

Hay que indicar que las baterías tipo B se utilizaron en tres fases consecutivas del estudio, referentes a:

- Batería convencional con modificaciones en el electrolito y llenadas por gravedad (denominadas B.1.), para optimizar el tipo y contenido de compuesto de sílice en el electrolito.
- Batería convencional con modificaciones en electrolito, nuevo separador con nervios en ambas caras y, llenado con equipo manual de vacío, con el fin de facilitar la impregnación de los electrodos de la batería con el electrolito, así como el llenado de la misma (B.2.).
- Batería convencional con modificaciones en el electrolito, modificaciones en el separador (separador con nervios en ambas caras) y llenado con equipo automático de vacío, con el fin de mejorar la impregnación y facilitar el llenado como en el caso anterior pero, además, asegurar una uniformidad en la distribución del electrolito en todos los elementos (denominadas B.3.).

12.2. Llenado de las baterías.

A lo largo del estudio se utilizaron tres **sistemas de llenado** de las baterías con el electrolito, con el fin de mejorar el llenado y solventar los posibles problemas de inhomogeneidad en la distribución del mismo:

- Llenado por gravedad, consistente en rellenar directamente los elementos uno a uno con una jarra.
- Llenado con un dispositivo de vacío manual, con el que se llenaba a vacío la batería vaso a vaso, por trasvase directo desde el recipiente que contenía el electrolito, mediante un tubo de goma y una pieza que se ajustaba a los oficios de llenado de la batería (figura 30)

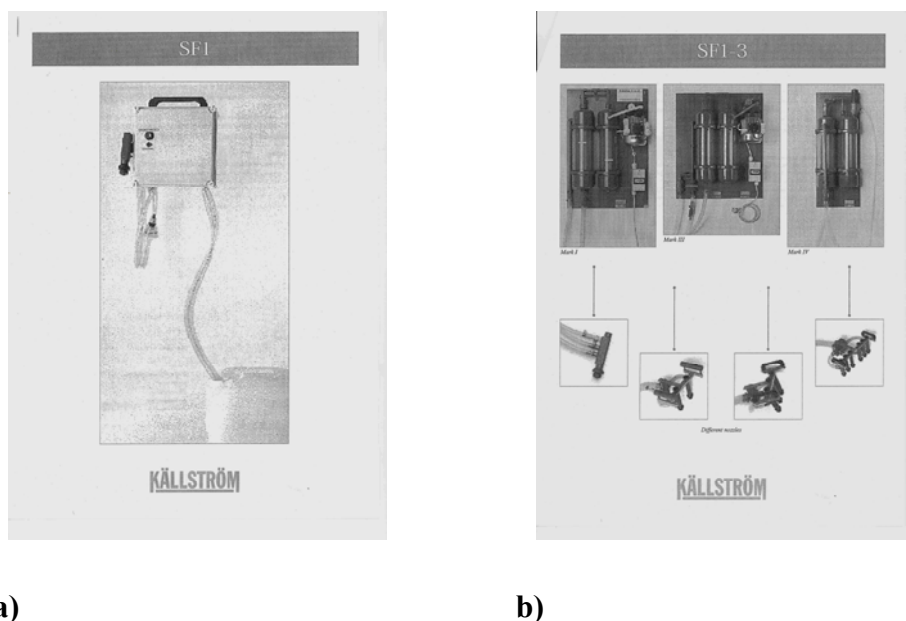
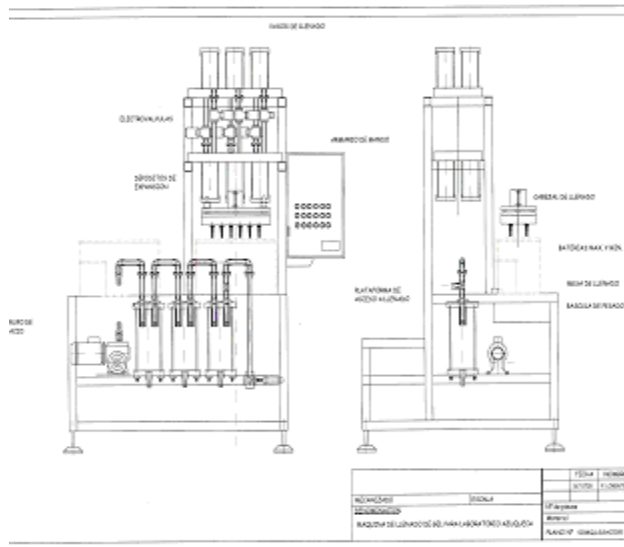


Figura 30. Equipo de vacío manual a) Equipo; b). Diferentes dispositivos incluidos

- Llenado con un sistema de vacío automático con 6 depósitos independientes, que permite, en un solo paso, el llenado simultáneo de todos los elementos de la batería. Con este último sistema se pretendía asegurar una mayor homogeneidad en los 6 elementos de la batería (figura 31).



a)

b)

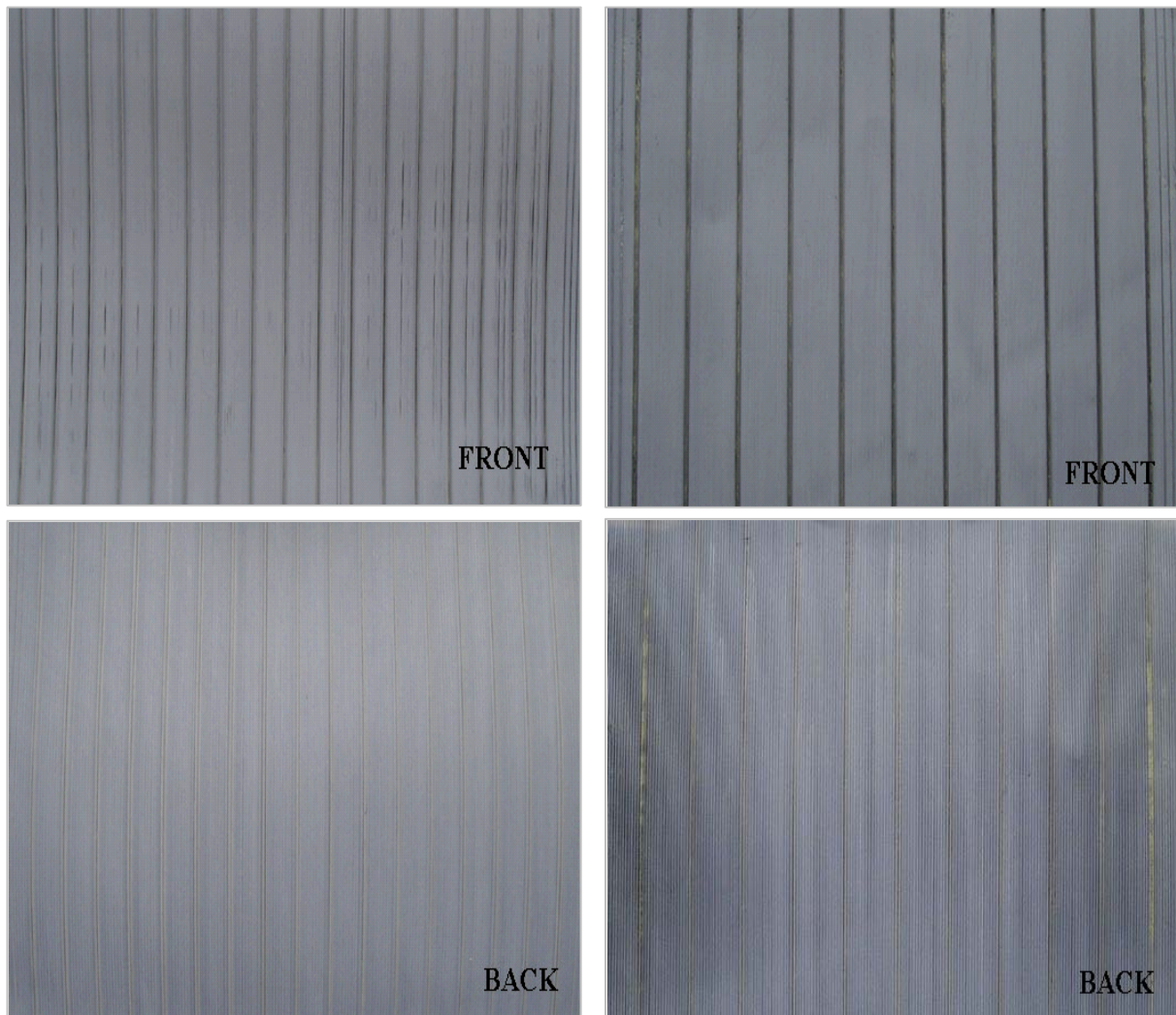
Figura 31. Equipo automático de vacío a) Plano de diseño; b) Equipo.

12.3. Separador.

Con el fin de mejorar la impregnación de las placas por los diferentes electrolitos empleados, se ha estudiado la influencia del diseño del separador en los ensayos eléctricos de las baterías (figura 32).

De este modo, además del separador utilizado en las baterías convencionales, caracterizado por un espesor de alma de 250 μm y nervios solamente en la cara que se enfrenta a las placas positivas, se ha utilizado un separador con nervios en ambas caras, de manera que el espesor de alma es de 130 μm y los mininervios enfrentados a las placas negativas de 120 μm . Este separador podría facilitar el llenado de baterías con los electrolitos con aditivos que provocan un aumento en la viscosidad.

Por otro lado, los mininervios de la segunda cara permiten reducir el espesor del alma manteniendo las propiedades mecánicas, por lo que la resistencia eléctrica es inferior. En un principio, esto afectará, a su vez, positivamente a las prestaciones de potencia de la batería (arranque...), compensando en cierta medida el efecto negativo que pudiera tener el posible aumento de viscosidad y, por tanto, peor difusión iónica, en los electrolitos con adición de compuestos de sílice.



a) Nuevo separador con nervios

b) Separador convencional.

Figura 32. Perspectiva de los diferentes separadores empleados.

La tabla III muestra los resultados de la caracterización físico-química de los separadores de polietileno microporoso utilizados en este estudio. A su vez, en la figura 32 se muestra una inspección visual de las diferencias entre ambos separadores. En las fotos, se observa la diferencia en el número de nervios en la cara que se enfrenta a las placas positivas (referenciado FRONT): 11 en el convencional y 18 en el nuevo, que se debe al diseño de la boquilla de extrusión del material, el cuál es diferente para las distintas formulaciones de materiales empleados.

Tabla III. Características de los separadores de polietileno utilizados.

	Separador Nuevo	Separador convencional	
Espesor total (mm)	0,82	0,85	
Espesor de la membrana (alma) (mm) (con mininervios / sin mininervios)	0,24 / 0,13	0,25 /	
Resistencia eléctrica ($m\Omega \cdot cm^2$)	32	84	
Porosidad (%)	66,1	57,4	
Contenido en aceite (%)	14,9	21,9	
Cenizas (%)	54,3	50,5	
Impurezas (ppm)	Fe	36	28
	Cu	< 2	< 2
	Mn	< 2	< 2
	Ni	< 2	< 2
	Co	< 2	< 2

Respecto a la composición química de los diferentes separadores, se observa que el nuevo separador contiene mayor porcentaje de sílice (expresado como cenizas) y menor contenido en aceite respecto al separador convencional (cenizas: 54 % respecto al 51 % respectivamente y aceite: 15 % frente al 22 % en el convencional).

Por otro lado, en los ensayos físicos, el separador nuevo presenta una resistencia interna claramente inferior al convencional (32 frente a $84 m\Omega \cdot cm^2$) a causa tanto de la mayor porosidad del material (66 frente a 57 %) como del menor grosor del alma (130 nm frente a 250 nm). De este modo, en teoría, las baterías con el separador nuevo con nervios en ambas caras y menor resistencia interna deberían presentar mejores resultados en los ensayos eléctricos, y se compensaría, en parte, el aumento de la resistencia interna observado al añadir las sustancias inorgánicas de base sílice en el electrolito.

13.- Ensayos eléctricos.

Una vez realizado el montaje, formación y llenado de las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito indicadas en cada caso, se realizaron los ensayos eléctricos según se describen a continuación.

Cada grupo de baterías se sometió a la secuencia de ensayos que se indica en la tabla IV y que se describen en el siguiente punto. Dichos ensayos corresponden a procedimientos definidos en la norma Europea EN 50342 - 1, al ensayo de descarga a diferentes regímenes para calcular la ecuación de Peukert y, finalmente, a ensayos de vida definidos por fabricantes europeos de automóviles [92]. En el cuadro correspondiente se identifican los cuatro grupos de baterías ensayadas: el A (estudio preliminar), el B.1 (optimización de la formulación de electrolito), el B.2 (con diferentes formulaciones y separador con nervios en ambas caras) y el B.3 (con diferentes formulaciones de electrolito, separador con nervios en ambas caras y llenado optimizado).

Tabla IV. Ensayos eléctricos realizados en los diferentes grupos de baterías.

Ensayos	Batería tipo A	Batería tipo B		
		1	2	3
1. Inspección visual y peso.	X	X	X	X
2. Recarga	X	X	X	X
3. Ensayo de capacidad	X	X	X	X
4. Ensayo de arranque en frío	X	X	X	X
5. Descargas a intensidad constante y distintos regímenes (Cálculo ec. Peukert)		X		
7. Aceptación de carga		X		X
6. Ensayo de descarga profunda		X		
8. Ensayo de ciclado al 50 % de profundidad de descarga (50 % DOD)		X		
9. Ensayo de ciclado en estado parcial de carga al 17,5 % DOD	X	X	X	X

13.1. Caracterización inicial.

La caracterización inicial ha consistido en:

1. Recarga según norma EN 50342 - 1: consiste en recargar la batería a 16 V, durante 24 h y un máximo de corriente de $5 I_n$ A ($I_n = C_n/20$, siendo C_n la capacidad nominal de la batería en 20 h. Por ejemplo, las baterías de 60 Ah se recargan a 16 V / 15 A / 24 h), manteniendo la temperatura de la batería entre 25 - 35 °C.
2. Ensayo de capacidad según la misma norma Europea (EN 50342 - 1), control de capacidad a I_n , o lo que es lo mismo a $C_n/20$ (siendo C_n la capacidad nominal de la batería, como en el caso anterior): se descarga la batería a I_n , $C_n/20$ A, hasta 10,5 V a 25 °C. Posteriormente, la batería se recarga según se indicó anteriormente.
3. Arranque en frío a -18 °C: tras un período de 24 h de almacenamiento en una cámara de refrigeración a -18 °C, la batería se descarga a la intensidad de arranque EN, indicada por el fabricante (I_{EN}) durante 10 s. Posteriormente, se deja en reposo 10 s y, a continuación, se descarga a $0,6 I_{EN}$ hasta 6 V. Finalmente, se recarga según la norma (punto 1).

La secuencia final consiste en capacidad-carga-arranque-carga-capacidad-carga-arranque-carga-capacidad-carga, es decir tres ensayos de capacidad y dos ensayos de arranque.

13.2. Ensayos a descargas a intensidad constante.

La descarga de las baterías a temperatura ambiente y distintos regímenes de descarga permite calcular la ecuación de Peukert. Este ensayo se realiza en baterías recién cargadas según la norma (16 V / $5 I_n$ A / 24 h), y permite determinar cómo varía la capacidad disponible de la batería en función del régimen de descarga. Empíricamente la relación o ecuación de Peukert viene dada por la expresión:

$$I^n \cdot t = K \quad (\text{Ec. 5})$$

siendo “t” la duración de la descarga, “I” la intensidad de la descarga, y “n” y “K” constantes que se pueden determinar por pruebas hechas en cualquier elemento o batería a dos regímenes de descarga.

La constante “K” es el valor de capacidad teórica de la batería y es invariable para una batería dada. Por otro lado, la constante “n” también se conoce como número de Peukert, su valor teórico es 1 pero, en la práctica, éste aumenta por efecto de la difusión, el grosor de electrodo y otros parámetros de diseño. Si la constante “n” es próxima a 1, el proceso de descarga de la batería es eficiente y la velocidad de descarga no está limitada por el proceso de difusión. Conforme aumenta el valor de “n”, el electrodo empieza a ser menos eficiente y los procesos de difusión cobran más importancia. El valor de “n” se obtiene de forma experimental [45] y, depende del diseño y uso de la batería, llegando incluso a 2 para algunas baterías inundadas, y reduciéndose a 1,05 para otras con tecnología AGM de electrolito absorbido en el separador.

Las limitaciones de la difusión y su influencia en la capacidad y en la utilización del material activo se reducen progresivamente al disminuir el grosor de las placas, así pues se podría incluir éste parámetro y la temperatura en la ecuación de Peukert que entonces aparecería como:

$$I^n [t/d^{(2-n)}] = K_0 (1+aT) \quad (\text{Ec. 6})$$

en donde “T” es la temperatura en °C, “d” es el espesor de las placas en mm, y “a” es una constante en el rango de -20 a 20 °C.

Sin embargo, en este caso, se ha trabajado con la primera ecuación puesto que el espesor de las placas se ha mantenido constante en todos los ensayos realizados.

Por lo tanto, este ensayo consiste en realizar descargas a intensidad constante y a distintos regímenes y posteriormente representar el tiempo de descarga frente a la intensidad. Además, el ensayo también permite estimar el tiempo de descarga para regímenes de descarga que no se hayan ensayado experimentalmente.

De este modo, el estudio se realiza sobre una batería previamente cargada y acondicionada durante 18 h a la temperatura de ensayo (25, 0 y -18 °C, en este caso).

El perfil seguido ha sido:

- Descargas a 3, 12 y 60 A con tensión de corte a 10,5 V.
- Descarga a 180 A con tensión de corte de 9 V.
- Descarga a 300 y 600 A con tensión de corte a 7,2 V.

Finalmente, la batería se recarga según la norma descrita en el punto 1.

13.3. Ensayo de descarga profunda.

El ensayo de descarga profunda se realiza en baterías que solamente han realizado el primer ensayo de capacidad y sin recargar. El procedimiento es el siguiente:

- Descarga a 27 °C durante 7 días con una lámpara de 10 W, comprobando la densidad del ácido en todos los elementos tras los 7 días.
- Recarga a 16 V, 5 I_n A, durante 24 h, comprobando de nuevo la densidad del ácido en todos los elementos.
- Control de capacidad a I_n, C_n/20 A, hasta 10,5 V a 25 °C y recarga a 16 V, 5 I_n A, durante 24 h.
- Arranque en frío a -18 °C (descarga a I_{EN} A 10 s/ reposo 10 s / descarga a 0,6 I_{EN} A hasta 6 V) y recarga a 16 V, 5 I_n A, durante 24 h.

13.4. Ensayo de aceptación de carga según norma EN 50342 - 1.

El ensayo de aceptación de carga se realiza en una batería que ha completado únicamente los ensayos iniciales, y consiste en:

- Descarga a 2 I_n durante 5 h.
- Enfriamiento a 0 °C.

- Recarga a 14,4 V durante 10 min a 0 °C. La batería debe alcanzar al menos una corriente de $4 I_n$ A después de 10 min a 0 °C.
- Recarga a 16 V / $5 I_n$ A durante 24 h.

13.5. Ensayo de ciclos de vida al 50 % de profundidad de descarga (50 % DOD).

Este ensayo se realiza sobre la batería anterior, después de transcurrida una semana que ha finalizado el ensayo de aceptación de carga, y comprende:

- 120 ciclos $\left\{ \begin{array}{l} - \text{Descarga a } 5 I_n \text{ durante 2 h.} \\ - \text{Carga a tensión constante } 16 \text{ V} / 5 I_n / 5 \text{ h.} \end{array} \right.$

El ensayo finaliza cuando la batería alcanza durante la descarga un valor de tensión inferior a 10 V ($V < 10 \text{ V}$).

- Tres días de reposo (72 h) a 40 °C.
- Arranque en frío a -18 °C (descarga a I_{EN} A 10 s / reposo 10 s / descarga a $0,6 I_{EN}$ A hasta 6 V) y, posterior recarga (16 V, $5 I_n$ A, durante 24 h). En este caso, la tensión a los 10 s debe ser al menos de 6 V ($V_{10s} > 6 \text{ V}$) y a los 20 s de la segunda etapa superior a 7,2 V ($V_{20s} > 7,2 \text{ V}$). Si se cumplen los requisitos establecidos para el arranque, se continúa el ensayo de ciclos en las condiciones indicadas anteriormente hasta alcanzar el criterio de fallo ($V < 10 \text{ V}$).

13.6. Ensayo de ciclo de vida en estado parcial de carga y 17,5 % de profundidad de descarga (17,5 % DOD).

El ensayo de vida al 17,5 % de profundidad de descarga (17,5 % DOD) está incluido en la mayoría de las especificaciones de los fabricantes alemanes de automóviles. Consiste en el envejecimiento acelerado de la batería a intensidades moderadas de carga y descarga ($7 I_n$) y en condiciones de estado parcial de carga (50-67,5 % SOC). De este modo, una unidad de vida se define como (figura 33):

- Descarga del 50 % de la capacidad nominal (50 % SOC – etapa señalada como 1 en la figura 33): 4 I_n A durante 2,5 h a 27 °C. Durante la descarga la tensión no debe ser inferior a 10 V (V < 10 V).
- 85 ciclos a 27 °C (punto 2) {
 - Carga a 14,4 V / 7 I_n A durante 40 min.
 - Descarga a 7 I_n A durante 30 min.

El ensayo de vida finaliza cuando en la descarga la batería alcanza una tensión inferior a 10 V (V < 10 V).

- Carga a tensión constante 16 V / 2 I_n A / durante 18 h a 27 °C (3 en la figura 33).
- Control de capacidad a C/20 (descarga a I_n A hasta 10,5 V, 25 °C) (figura 33-4).
- Recarga a tensión constante 16 V / 2 I_n A / 23 h (figura 33-5).
- Peso y medida de resistencia interna.

Una vez que la batería finaliza la 6º unidad de vida sin alcanzar el criterio de fallo, se realiza un arranque en frío a -18 °C según se ha definido anteriormente (descarga a I_N A 10 s / reposo 10 s / descarga a 0,6 I_N A hasta 6 V) y a continuación se recarga (16 V / 5 I_n A / 16 h). Después se continúa el ensayo hasta que la batería alcance durante la descarga una tensión inferior a 10 V (V < 10 V), momento, como ya se ha indicado, en el que finaliza el ensayo.

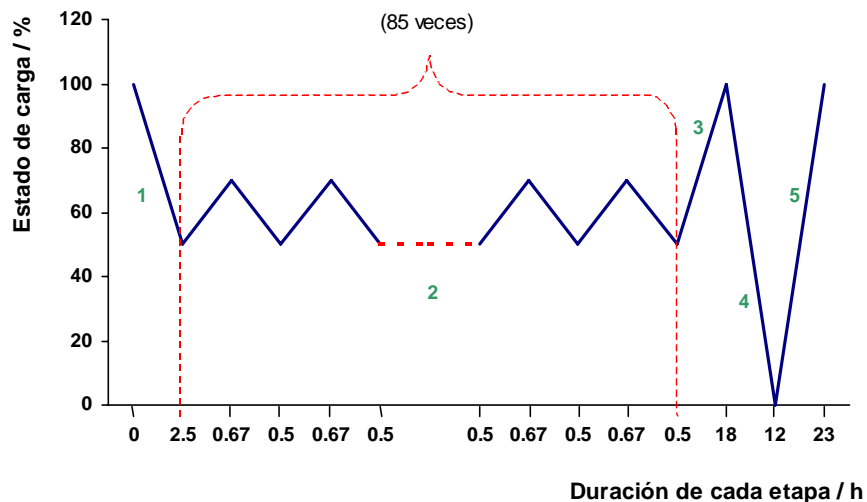


Figura 33. Condiciones de ensayo de vida al 17,5 % DOD.

13.7. Equipos de ensayo eléctrico.

Los ensayos eléctricos se llevaron a cabo con equipos automáticos de ciclado, Bitrode LCN-3-100-12 (figura 34) controlados por ordenador, y baños termostatzados a la temperatura que indican las normas de ensayo (figura 35a). Por otra parte, los arranques a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ se realizaron con un equipo Digatron UBT, BTS-500, modelo HEW 2000-6BTS (figura 36), después de almacenar la batería al menos 18 h en una cámara frigorífica a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 35b). La adquisición de datos se realizó con el software disponible de Bitrode y Digatron.



Figura 34. Bitrode LCN-3-100-12.



a)



b)

Figura 35. a) Baños termostatzados para ensayo de baterías; b) Cámara refrigeradora para arranques.



a)



b)

Figura 36. a) Bancos de ensayo Digatron BTS-500; b) Ordenador de control con Software Digatron.

14.- Análisis de los materiales activos de las baterías ensayadas.

Cuando las baterías finalizaron los diferentes ensayos realizados a cada una de ellas, o alcanzaron el criterio de fallo establecido en cada ensayo, se procedió a su desguace, inspección visual y, posterior análisis físico-químico de las materias activas de las mismas para establecer los mecanismos de envejecimiento y modos de fallo, así como la influencia de los diferentes parámetros estudiados en estos mecanismos.

Estos análisis han consistido en la determinación química del sulfato de plomo (placa negativa y positiva) por gravimetría, dióxido de plomo (placa positiva) por volumetría, porosidad y tamaño medio de poro (placa positiva) por porosimetría de intrusión de mercurio y medida de la superficie específica (BET, placas positivas y negativas).

Los análisis también se han realizado en baterías convencionales de arranque de cada tipo con electrolito ácido convencional y sin ninguna modificación con el fin de poder contrastar los resultados obtenidos.

14.1. Medida de porosimetría.

La medida de porosimetría consiste en obligar a un líquido, mercurio en este caso, a penetrar mediante presión en los poros del material. La presión de entrada es inversamente proporcional al diámetro de poro. Según Washburn [104, 105, 106]:

$$d : -4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta / P \quad (\text{Ec. 7})$$

d: diámetro de poro

γ : tensión superficial del mercurio

θ : ángulo de contacto entre mercurio y material (aprox. 140 °)

P: presión de intrusión

El proceso consiste en provocar aumentos graduales de la presión de mercurio (intrusión) y bajada de la presión (extrusión). Mediante las medidas en descarga se puede estimar la porosidad no conectada (intraporosidad), de tal modo que la porosimetría de intrusión de mercurio permite medir la porosidad total (intraporosidad + interporosidad (conectada)) con un rango de medida de unos 100 nm.

Las medidas de porosimetría de intrusión de mercurio se llevaron a cabo en un porosímetro Micromeritics modelo Autopore III 9405 (figura 37).



Figura 37. Porosímetro Micromeritics modelo Autopore III 9405.

Este equipo dispone de un sistema automático de control por ordenador que permite realizar las medidas a diferentes presiones de intrusión de mercurio y determinar la cantidad de mercurio que se ha introducido en la muestra en cada etapa. El programa del equipo calcula con estos valores el volumen de poros de cada rango de tamaños y

presenta los resultados en forma de distribución de tamaño de poro y porosidad total del material.

14.2. Determinación de la superficie específica (BET).

Las técnicas de adsorción de gases son ampliamente utilizadas para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro en una gran variedad de sólidos.

La superficie específica se define como el número de metros cuadrados que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido. A pesar de la simplicidad del modelo en el cual se basa la teoría, el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el más utilizado como procedimiento estándar para la determinación del área superficial de materiales porosos [107]. La idea central consiste en que una vez conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa (y, por lo tanto, el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. De la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno podemos también calcular el volumen total de los poros midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido a su presión de saturación [108].

Las medidas de superficie específica se han llevado a cabo con un Sorptómetro Micromeritics Flow Sorb II 2300 (figura 38), a la temperatura del nitrógeno líquido (77 °K), con secado previo de muestras y desgasificación a temperatura ambiente. El programa, mediante el análisis del área de la superficie en un solo punto, permite el cálculo del volumen total de poros en la muestra.



Figura 38. Equipo Micromeritics Flow Sorb II 2300.

14.3. Estudio morfológico de materias activas mediante Microscopía de barrido por energía dispersiva de Rayos X.

La Microscopía electrónica de barrido tiene como principal objetivo el obtener imágenes de muestras analizadas, para poder ver ciertas características del material como pueden ser su morfología u homogeneidad. Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, “scattering” elástico e inelástico, que produce una emisión de electrones del sólido (en rango de energías de 0-30 keV), y de radiación electromagnética desde infrarrojo hasta rayos X [109-111]. Estos electrones proceden de regiones muy superficiales (unos pocos nm), con lo cual dan información morfológica de la superficie de los sólidos. Para la visualización de las superficies de los materiales, la muestra ha de ser fijada y recubierta con una fina capa de oro. Este recubrimiento es necesario para reducir la carga eléctrica que se crea en la superficie de la muestra cuando se barre con un haz de electrones de alta energía.

El equipo utilizado para obtener las micrografías ha sido un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N, acoplado a un analizador por energía dispersiva de Rayos X modelo INCAx-sight (EDX), con una profundidad de análisis de 1 a 2 μm . Su límite de detección es aproximadamente del 0,5 %. Además incluye un software para el procesado, la digitalización y tratamiento de imágenes. La sensibilidad de la técnica es de 0,5 % en zonas de 1 μm^3 y la precisión del análisis cuantitativo es del 5 %.

PARTE IV.
RESULTADOS
Y
DISCUSIÓN

15.- Estudios reológicos, físico-químicos y electroquímicos de los electrolitos con los diferentes aditivos empleados.

En primer lugar, se procedió al estudio de las propiedades reológicas, físico-químicas y electroquímicas de los diferentes electrolitos, tanto del ácido estándar convencional como de los nuevos electrolitos con diferentes proporciones de los aditivos de base sílice que han sido recogidos en la tabla I del apartado 9. Todo ello, con el fin de determinar qué formulaciones conducen a los mejores resultados para, posteriormente, ser utilizados en los ensayos eléctricos en batería. En primer lugar, se procedió al estudio de la viscosidad y densidad de dichas formulaciones de electrolito. A continuación, se llevó a cabo el análisis de conductividad y, finalmente se realizó el estudio de las propiedades electroquímicas de éstas formulaciones en contacto con electrodos de Pb.

15.1. Medidas de viscosidad y densidad.

Las medidas de viscosidad cinemática y densidad se realizaron en el rango de temperatura de 15 - 60 °C y por triplicado. Así, las tablas V y VI recogen los valores obtenidos para cada formulación con los diferentes contenidos de sílice a la temperatura medida en K.

Los resultados obtenidos indican que, dentro la misma familia de aditivos, la viscosidad cinemática aumenta cuanto mayor es la superficie específica y menor es el tamaño de partícula ($P4A > P3A$, $P2C > P1C$ y $C2 > C1$). Por el contrario, la densidad sigue la tendencia opuesta. Comparando las familias de aditivos entre sí, los mayores valores de viscosidad cinemática corresponden a las formulaciones con aditivos de tipo coloidal (tipo C) seguidas por las dispersiones pirogénicas tipo PA (en especial, la P4A), siendo los aditivos tipo PC los que conducen a valores más pequeños. Por otro lado, la viscosidad cinemática y la densidad aumentan cuanto mayor es el contenido de sílice en el electrolito, salvo en el caso de las formulaciones de electrolito tipo PA. Además, ambos parámetros decrecen al aumentar la temperatura.

Tabla V. Viscosidad cinemática y densidad para los electrolitos con 1,5 % de sílice.

T (°K) / Electrolito	Viscosidad cinemática / cSt ($\mu_{\text{cinemática}}$)						Densidad / g/cm ³ (ρ)				
	288	293	303	313	323	333	293	303	313	323	333
Ácido	2,559	2,451	2,252	2,018	1,828	1,681	1,287	1,276	1,269	1,267	1,266
P3A	4,787	5,007	4,178	3,767	3,478	3,101	1,351	1,349	1,347	1,341	1,334
P4A	5,410	5,451	4,309	3,785	3,388	3,121	1,313	1,302	1,296	1,291	1,289
P1C	3,555	3,540	2,696	2,332	2,140	1,985	1,352	1,348	1,341	1,336	1,329
P2C	3,406	3,679	2,852	2,548	2,259	2,093	1,285	1,279	1,274	1,269	1,257
C1	4,410	4,476	4,212	4,003	3,381	2,621	1,358	1,351	1,343	1,342	1,335
C2*	19,889	21,029	21,386	14,072	10,425	8,463	1,320	1,312	1,305	1,299	1,294

* Esta formulación de electrolito sólo se estudio al 1.5% al observarse la alta viscosidad al 1,5%.

Tabla VI. Viscosidad cinemática y densidad para los electrolitos con 2 % de sílice.

T (°K) / Electrolito	Viscosidad cinemática / cSt ($\mu_{\text{cinemática}}$)						Densidad / g/cm ³ (ρ)				
	288	293	303	313	323	333	293	303	313	323	333
Ácido	2,559	2,451	2,252	2,018	1,828	1,681	1,287	1,276	1,269	1,267	1,266
P3A	4,659	4,134	3,423	2,964	2,535	2,231	1,369	1,365	1,358	1,342	1,335
P4A	5,433	4,785	3,944	3,238	2,722	2,334	1,320	1,313	1,309	1,303	1,293
P1C	4,248	3,723	3,124	2,698	2,336	2,115	1,368	1,361	1,357	1,344	1,338
P2C	4,296	3,863	3,278	2,920	2,553	2,283	1,304	1,299	1,284	1,276	1,269
C1	5,714	5,118	4,328	3,878	3,497	3,267	1,363	1,365	1,355	1,348	1,343

A partir de los datos de viscosidad cinemática obtenidos se calculó la viscosidad dinámica, según se indicó en la Ec.2 del apartado experimental ($\mu_{\text{dinámica}} = C \cdot t \cdot \rho = \mu_{\text{cinemática}} \cdot \rho$). Los resultados obtenidos para la viscosidad dinámica en las diferentes formulaciones con los diferentes contenidos en sílice se muestran en las figuras 39 y 40. La viscosidad dinámica muestra una tendencia similar a la obtenida para la viscosidad cinemática es decir, decrece al aumentar la temperatura y aumenta cuando se incrementa el porcentaje de aditivo de sílice en el electrolito con la excepción, de las formulaciones con aditivos tipo PA al igual que se había observado anteriormente. De nuevo, dentro de un mismo grupo los menores valores de viscosidad se obtienen para las formulaciones de aditivo de mayor tamaño de partícula y, comparando las familias, en general, en los electrolitos con sílices coloidales. Así, la formulación con aditivo tipo C2, con la mayor superficie específica (750 nm), es la formulación que presenta una

mayor viscosidad, alrededor de cinco veces superior a la del electrolito de ácido (insertado de la figura 39) de ahí, que no se hiciera la medida a mayor concentración.

Para el 2 % es importante señalar que la viscosidad dinámica de las formulaciones de tipo PA decrecen con la concentración, aproximándose más a la viscosidad dinámica obtenida para las formulaciones con electrolito con aditivos PC, y por lo tanto, también, a la del ácido sin aditivos.

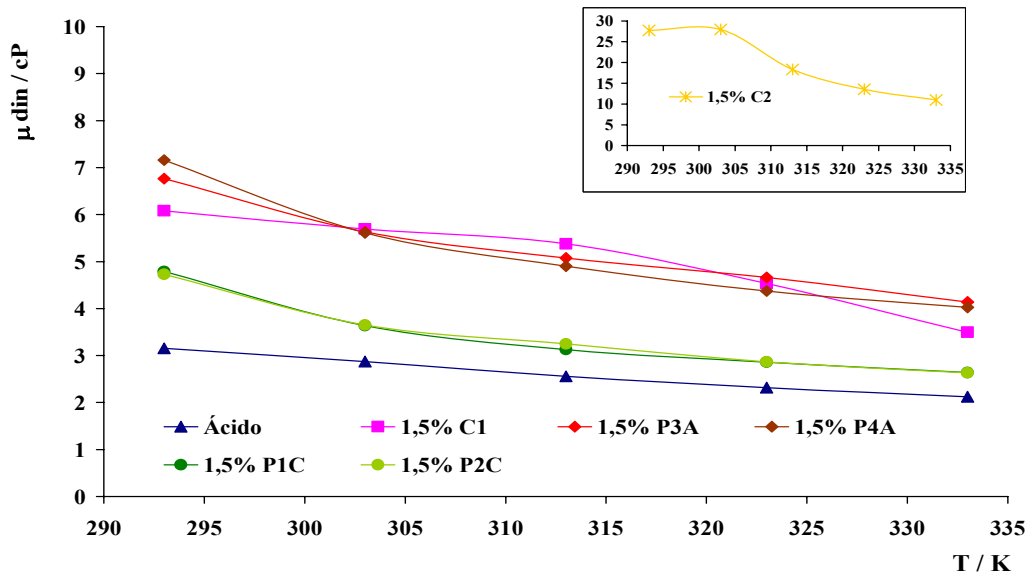


Figura 39. Viscosidad dinámica de las diferentes formulaciones utilizadas con 1,5 % de sílice.

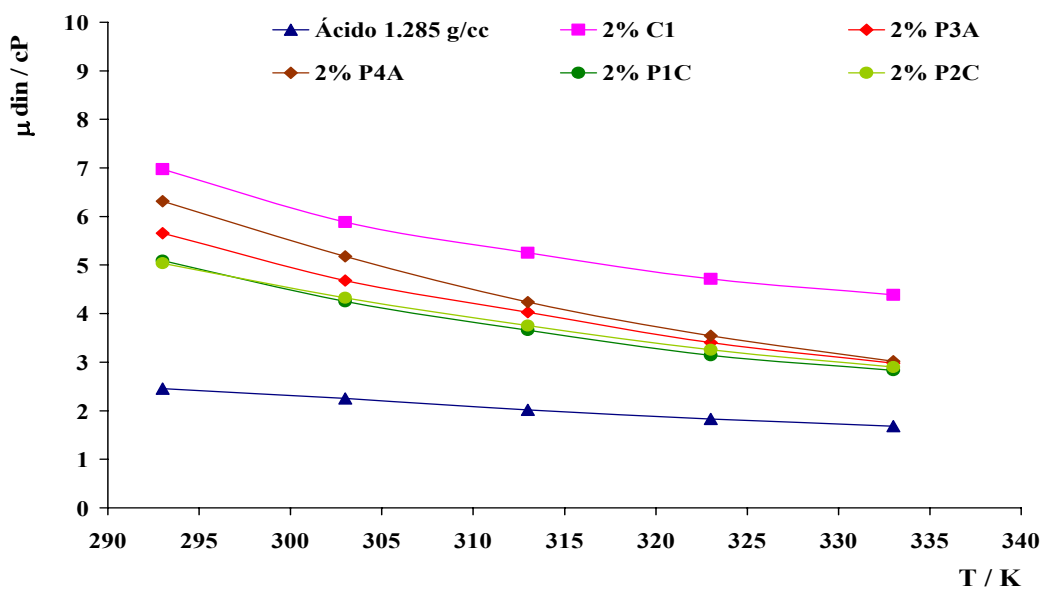


Figura 40. Viscosidad dinámica de las diferentes formulaciones utilizadas con 2 % de sílice.

El decrecimiento de la viscosidad con el aumento de la temperatura observado, está de acuerdo con las medidas realizadas para otros compuestos líquidos, por lo tanto, se puede considerar que dicha dependencia puede ser descrita de acuerdo con la ley tipo Arrhenius conocida como ecuación de Guzman - Andrade:

$$\mu_{\text{dinámica}} = A \cdot e^{E/RT} \rightarrow \ln \mu_{\text{dinámica}} = \ln A + (E/R) \cdot 1/T \quad (\text{Ec. 8})$$

en donde, “A” es una constante que depende del sistema, en concreto del peso molecular y del volumen molar del líquido, y “E” es la energía molar que se necesita para superar la fricción interna del sistema y, por lo tanto, para que se inicie el deslizamiento entre las moléculas, también denominada energía de activación para el flujo.

De este modo, se ha calculado la energía molar de cada formulación a partir de la ecuación anterior (Ec. 8), representando $\ln \mu$ frente a $1/T$ (figuras 41 y 42, respectivamente). En la tabla VII se recogen los resultados obtenidos del ajuste lineal, indicándose los valores de $\ln A$ y E para cada formulación con los diferentes contenidos de sílice utilizados en el estudio.

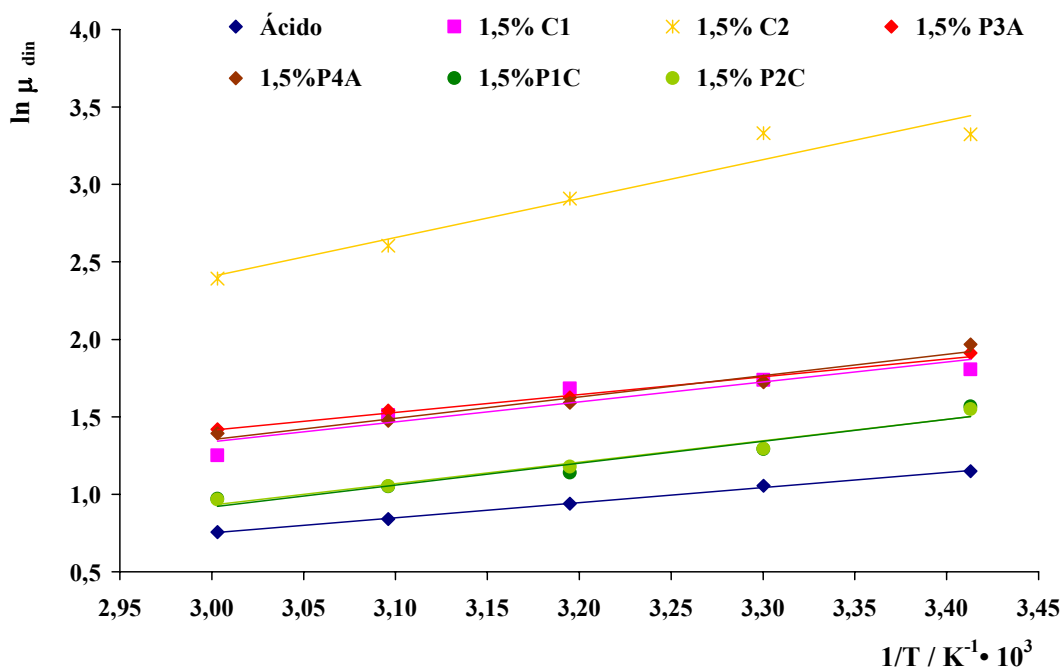


Figura 41. Representación de la viscosidad dinámica frente a la temperatura para las diferentes formulaciones utilizadas con 1,5 % de sílice.

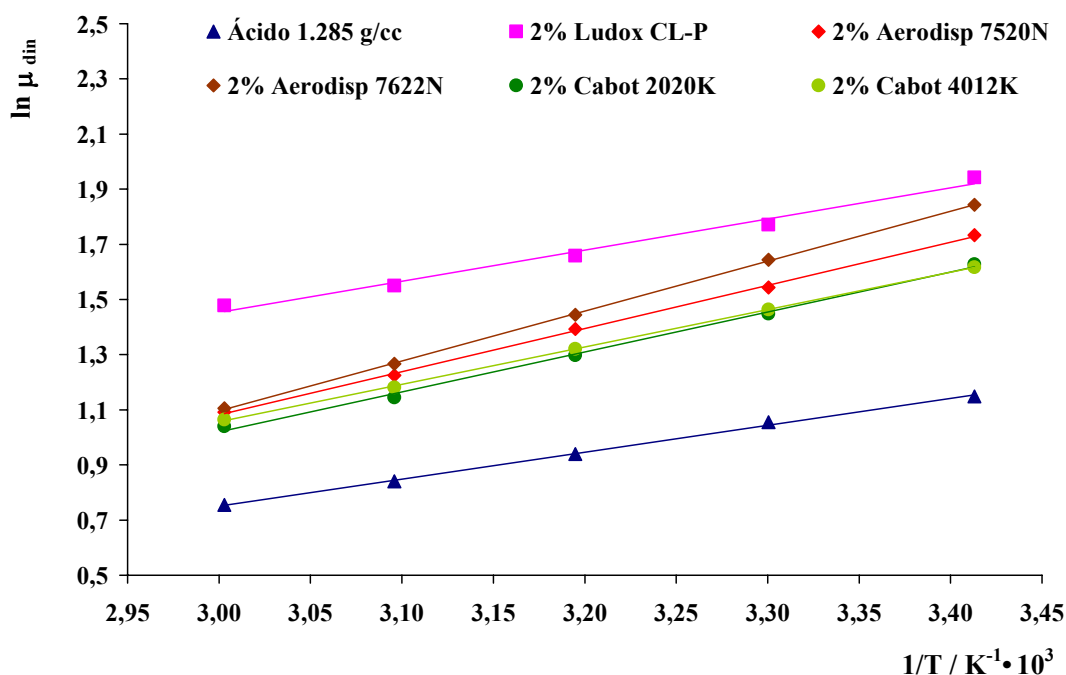


Figura 42. Representación de la viscosidad dinámica frente a la temperatura para las diferentes formulaciones utilizadas con 2 % de sílice.

Tabla VII. Cálculo de las constantes obtenidas en cada formulación.

Formulación de electrolito	Ln A		E (KJ / mol)	
	1,5 %	2 %	1,5 %	2 %
Ácido	2,184		8,13	
P3A	2,152	3,511	9,54	12,78
P4A	2,778	4,293	11,48	14,96
P1C	3,311	3,321	11,72	12,02
P2C	3,216	3,013	11,53	11,27
C1	2,564	1,989	10,68	9,55
C2	5,124	-	20,87	-

Dentro de la misma familia y, en las concentraciones estudiadas, los valores de “ln A” y de la energía de activación, “E”, son mayores cuanto menor es el tamaño de partícula del aditivo (mayor BET), a excepción de las formulaciones con aditivos de base sílice tipo PC donde ocurre lo contrario. A concentración de aditivo del 1,5 %, la formulación de electrolito que muestra la energía de activación más parecida al ácido y, por tanto, más pequeña (sin considerar el ácido), es la formulación con el aditivo de base sílice pirogénica en dispersión P3A. Por otra parte, al 2 % de concentración, esta tendencia cambia, siendo la formulación con aditivo coloidal C1 seguida de la sílice pirogénica en dispersión P2C las que conducen a los menores valores de energía de activación. Sin

embargo, como ya se ha indicado anteriormente, es importante considerar que la formulación con aditivo de base sílice tipo C puede presentar problemas en las baterías por su contenido en cloruros. Finalmente, la formulación de electrolito con aditivo tipo C2 (la de mayor BET de todas las formulaciones estudiadas: $750 \text{ m}^2/\text{g}$ frente a $200\text{-}380 \text{ m}^2/\text{g}$) es la que conduce a los mayores resultados de energía activación.

Estos cambios pueden correlacionarse con la resistencia interna (R_i) de la batería. Así, cuanto mayor sea la energía de activación de la formulación, mayor será ésta [112]. Por tanto, en un principio y de acuerdo a los valores obtenidos, las baterías con formulación de electrolito con sílice coloidal de mayor superficie específica (C2), al presentar mayor resistencia interna, podrían conducir a peores resultados en descargas de alta potencia en los ensayos en batería, especialmente en el arranque en frío. Sin embargo, aquellas formulaciones de electrolito de sílice pirogénica en dispersión (1,5 % P3A), que junto con el electrolito ácido presentan menores valores de energía de activación (menores R_i), llevarían, aparentemente, a obtener en batería mejores prestaciones.

15.2. Medidas de conductividad.

Tras realizar los estudios de viscosidad y densidad en los diferentes electrolitos utilizados, se procedió al estudio de las conductividades de los mismos. Las medidas de conductividad se realizaron a diferentes temperaturas para los diferentes contenidos de aditivos, con el diseño de celda indicado en el apartado experimental.

En las figuras 43, 44 y 45 se muestran los resultados obtenidos para las diferentes formulaciones de electrolito a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Así mismo, se midió el ácido sin aditivos como referencia. Se puede observar que a las diferentes temperaturas analizadas, el ácido sin aditivos conduce al mayor valor de conductividad en comparación al resto de las formulaciones de electrolito. Por otro lado, comparando todas las formulaciones con aditivos, aquellas con sílice pirogénica en dispersión tipo PA (P3A, P4A) presentan la mayor conductividad, mientras que los compuestos con sílice pirogénica en polvo, tipo A, conducen a los peores resultados. Además, la tendencia observada parece indicar que los electrolitos con compuestos de sílice pirogénica de mayor tamaño de partícula (menor superficie específica), presentan mayores valores de conductividad que los de menor tamaño de partícula, es decir, $P3A \geq P1C > P4A > P2C$, y que a igual tamaño de partícula, las formulaciones con aditivos de sílice tipo PA presentan mayores valores

que aquellas con aditivos tipo PC. Respecto a las formulaciones de electrolito con sílices coloidales tipo C, la conductividad disminuye cuanto mayor es la superficie específica. De este modo, los peores resultados de conductividad, como ya se ha indicado, se obtienen para las formulaciones de electrolito con aditivos tipo A2 y C2.

Por otra parte, como se ha indicado en el punto 10.2 del apartado experimental, la conductividad depende directamente de la temperatura, aumentando según aumenta esta última. En el caso estudiado, existe un cambio muy importante en las conductividades cuando se incrementa la temperatura a 30 °C, temperatura que puede considerarse como la de operación de las baterías en condiciones reales de trabajo. Así, se produce un importante incremento de la conductividad en todas las formulaciones con aditivos de base sílice (~ 80 – 300 %) en función de la concentración del mismo en el electrolito, aproximándose más al valor de conductividad obtenido para el ácido, utilizado como medida de referencia, donde el aumento que se produce es mucho menor (~ 25 %). El incremento de la conductividad con la temperatura es superior según se aumenta el contenido de sílice.

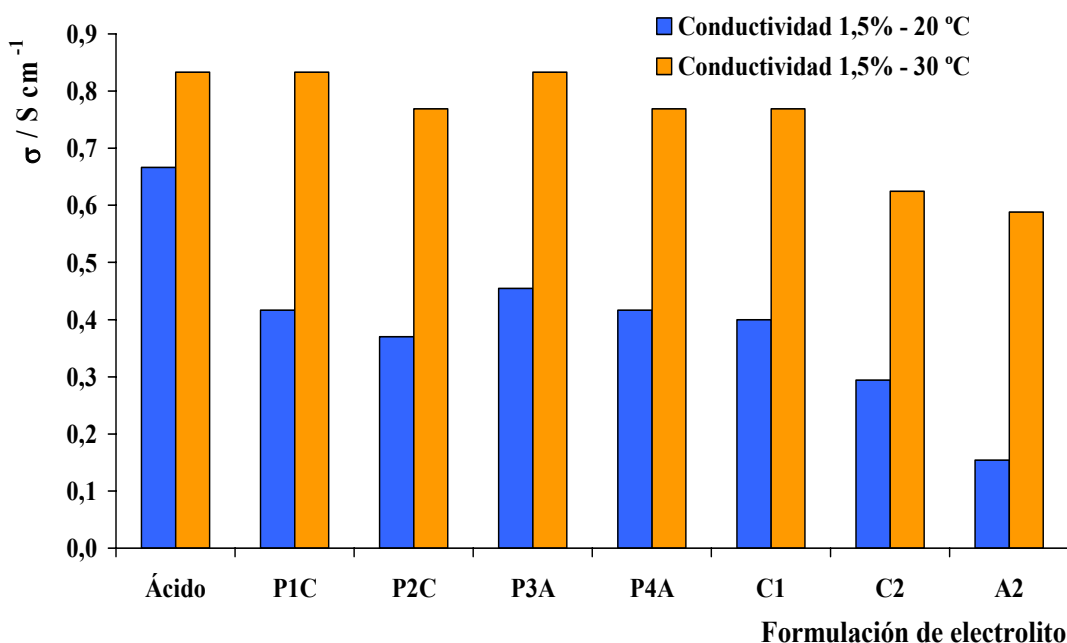


Figura 43. Conductividad de los electrolitos con un 1,5 % de sílice.

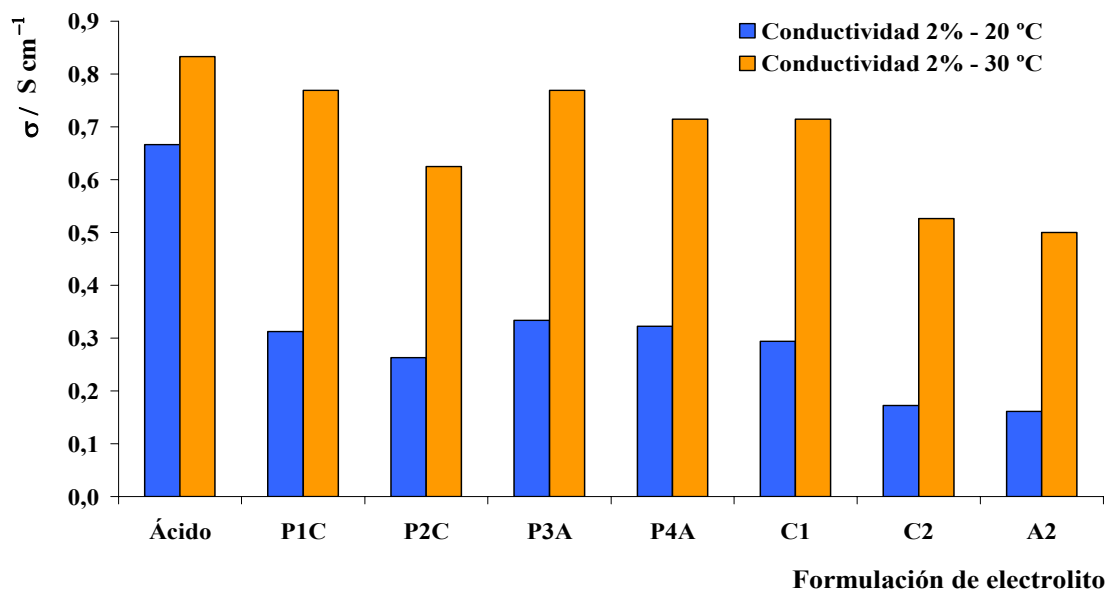


Figura 44. Conductividad de los electrolitos con un 2 % de sílice.

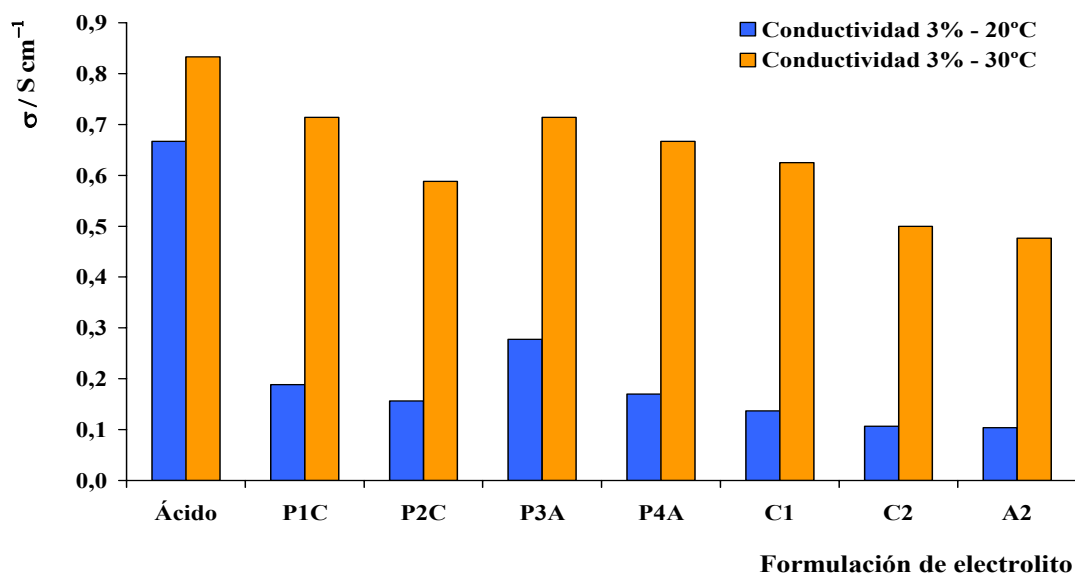


Figura 45. Conductividad de los electrolitos con un 3 % de sílice.

A su vez, en la figura 46 se muestran todas las medidas en conjunto. Se puede observar, como ya se ha indicado anteriormente, la importante mejora de la conductividad de los electrolitos con sílice al aumentar la temperatura de 20 a 30 °C, con la consiguiente aproximación a los valores de la formulación de electrolito de ácido sin aditivos. De este modo, mientras que en electrolito ácido la conductividad aumenta entorno a un 25 %, en el resto de las formulaciones el porcentaje de aumento es mucho mayor, variando en función de la concentración. Así, en el caso de las formulaciones

con aditivos al 1,5 %, el aumento de la conductividad se encuentra entorno a un 80 - 120 %, si bien en el caso de la formulación con aditivo tipo A2 el incremento incluso supera el 280 %. Para las formulaciones con aditivos al 2 %, la conductividad aumenta en un 100 - 150 %, alcanzando el 190 - 270 % en el caso de las formulaciones con C2 y A2. Finalmente, para las formulaciones con aditivos al 3 %, se supera en muchos casos el 300 %.

Por otra parte, se observa que la conductividad disminuye al aumentar la concentración de sílice en el electrolito. Sin embargo, la diferencia de conductividad entre las formulaciones con diferentes contenidos de sílice parece disminuir al aumentar la temperatura de estudio, siendo menos severo a 30 °C.

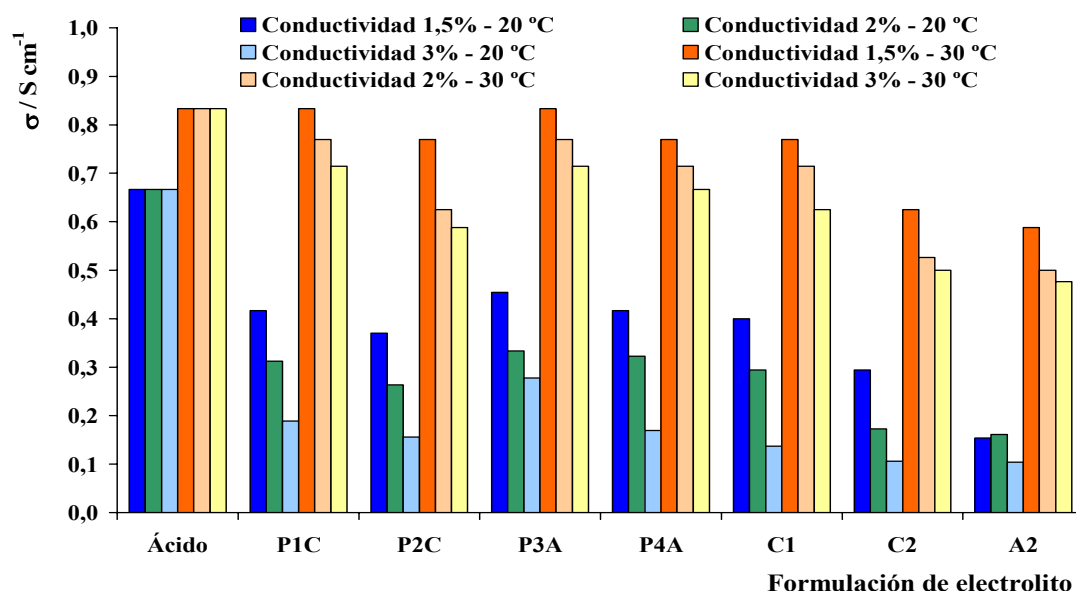


Figura 46. Conductividades de los electrolitos con diferentes contenidos en sílice.

Finalmente, es importante señalar que las medidas de viscosidad indican una disminución del impedimento al movimiento con la temperatura. Este efecto se conjuga con la conductividad iónica del electrolito, tan importante en las condiciones de trabajo de las baterías, ya que, además de la contribución a la resistencia total de la misma, se debe tener en cuenta que el electrolito, ácido sulfúrico, participa en las reacciones electroquímicas del dispositivo durante su funcionamiento, tanto en situación de carga como en descarga. Así pues, a priori, las baterías con electrolitos de menor viscosidad y mayor conductividad funcionarían mejor, ya que no sólo su resistencia será menor, sino también, las reacciones se realizarán de manera más sencilla. Considerando este aspecto, se podría concluir que la batería con electrolito tipo P3A al 1,5 % será, junto

con el ácido, la que podría conducir a mejores resultados debido a su buena conductividad y su baja energía de activación para el flujo, mientras que la batería con formulación de electrolito tipo C2 será probablemente la que dará peores resultados.

15.3. Medidas electroquímicas.

Características generales

Tras los ensayos descritos anteriormente y realizados en las diferentes formulaciones de electrolito, se procedió a realizar el correspondiente análisis de la respuesta electroquímica de las nuevas formulaciones preparadas. Numerosos estudios han puesto de manifiesto, la influencia de la geometría y de las condiciones de descarga de la batería de plomo-ácido en los ciclos de vida y en la capacidad de la misma [113]. Sin embargo, además de estos factores, se ha observado que la incorporación de distintos aditivos al electrolito ácido, también podrían modificar la respuesta redox del sistema y, por lo tanto, afectar a las prestaciones finales de la batería. De este modo, se trata de analizar el efecto de las formulaciones de electrolito, descritas en el apartado experimental, sobre los procesos involucrados, con el fin de pronosticar posibles mejoras de algunas de las características de la batería inundada. Además, se quiere observar el efecto de estos aditivos en régimen de ciclos a estado parcial de carga, donde, al contrario de lo que ocurre en regímenes de descarga profunda, la batería de plomo ácido soporta un número limitado de ciclos [114].

Para realizar las medidas, se utilizó un electrodo de plomo sumergido en disolución de ácido sulfúrico de concentración similar a la utilizada como electrolito de la batería de plomo-ácido tradicional (ρ : 1,285 g/cm³). Se analizó el comportamiento que dicho material mostraba cuando se le aplicaba la técnica de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido (10 - 200 mV/s), entre los límites de potencial de desprendimiento de hidrógeno y oxígeno, variando la concentración de los diferentes aditivos así como su naturaleza.

Además, se analizó el comportamiento a distintas temperaturas de trabajo (25, 40 y 60 °C), rango de temperaturas en el que se puede encontrar la batería durante su funcionamiento. Este análisis se realizó con el fin de estudiar la influencia de la temperatura tanto en los parámetros electroquímicos como, en el comportamiento de los

electrolitos estudiados. Sin embargo, este último estudio sólo se llevó a cabo en los electrolitos con aditivos de base sílice que condujeron a los mejores resultados reológicos, físico-químicos y, electroquímicos iniciales es decir, ácido y sílices pirogénicas en dispersión acuosa tipo P3A, P4A y P1C en el rango de porcentajes de 1,5 - 3 %.

De este modo, la figura 47 muestra el voltagrama típico de un electrodo de plomo (Pb) en contacto con el electrolito de ácido sulfúrico (H_2SO_4 de densidad ρ : $1,285 \text{ g/cm}^3$). Se indican las transformaciones electroquímicas asignadas a cada uno de los procesos faradaicos, descritos en el punto de introducción, en el rango de potencial de -1,9 a 1,9 V frente al electrodo de mercurio / sulfato mercurioso / sulfato potásico saturado ($\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$ (s)), rango limitado por el desprendimiento de hidrógeno y la evolución de oxígeno, respectivamente.

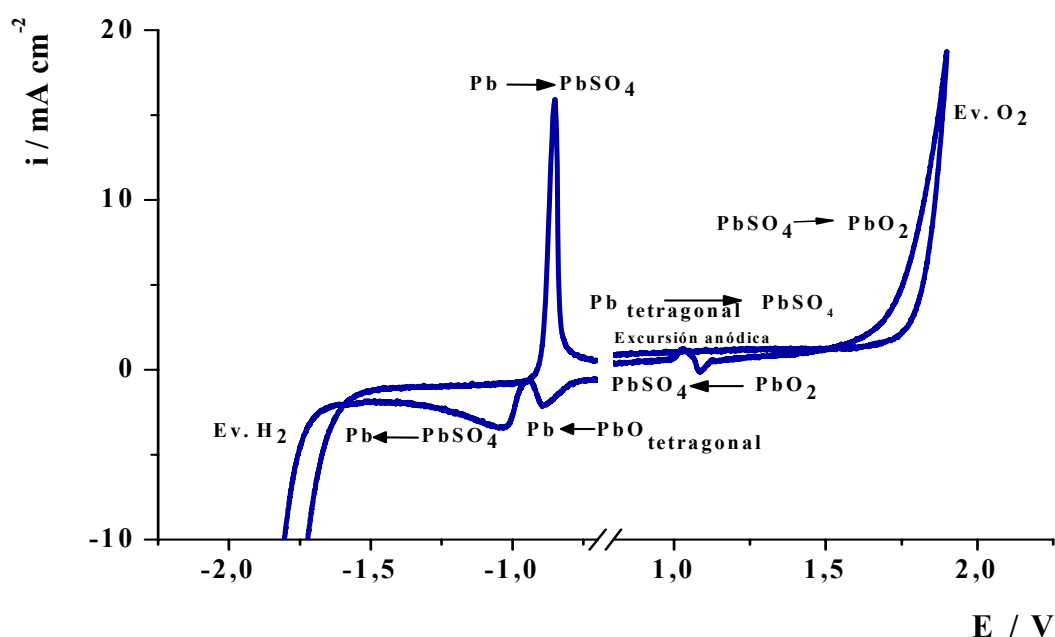


Figura 47. Voltagrama de plomo puro en ácido sulfúrico $1,285 \text{ g/cm}^3$ a 20 mV/s y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las regiones comprendidas entre (-1,9 – 0,0 V) y (0,0 – 1,9 V) pueden representar el electrodo negativo y el electrodo positivo de la batería. Además, por otro lado, el período durante el cual el sistema plomo / sulfato de plomo ($\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$) debe dar o aceptar corriente depende de la habilidad de las fases de plomo (Pb) y sulfato de plomo (PbSO_4) para intercambiar iones libremente entre ellos. Este intervalo de tiempo define la capacidad del electrodo de plomo [25].

Modificación con número de ciclos

La figura 48 representa la respuesta de voltametría cíclica del electrodo de plomo sometido a 5 ciclos en formulación de electrolito estándar ácido (a), y en formulación de electrolito con aditivo al 3 % tipo P3A (b), a una velocidad de barrido de 100 mV/s y temperatura de 25 °C. Se puede observar que en ambas formulaciones el efecto del ciclado en el electrodo de plomo es, prácticamente, similar. Así, los diferentes procesos se desplazan hacia potenciales más catódicos y la intensidad de los procesos disminuye. Destaca el cambio en el proceso de oxidación de plomo a sulfato de plomo ($\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$), disminuyendo, en ambos casos, aproximadamente un 15 %. Este decrecimiento indicaría que, en principio, tanto en el electrolito estándar de ácido como en la formulación con aditivo de base sílice, se produciría una importante pérdida de capacidad del electrodo de plomo, siendo dependiente de la velocidad de barrido. Dicho fenómeno podría asociarse a la incompleta conversión del sulfato de plomo (PbSO_4) a plomo (Pb) en el barrido de vuelta (carga). La extensión de la regeneración del electrodo de plomo dependerá del tiempo utilizado en la reducción, así como del límite del potencial catódico.

También es importante señalar, que en el caso del voltagrama obtenido para la formulación tipo P3A se observa un mayor decrecimiento en la región de pasivación por sulfato de plomo (PbSO_4) que aparece en el 1° ciclo, manteniéndose constante a partir del 3° ciclo.

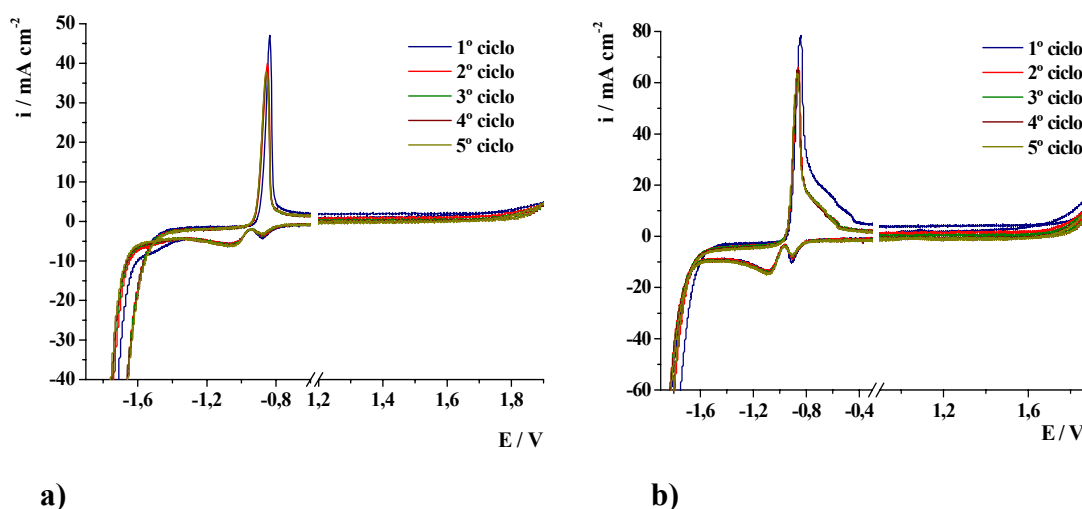


Figura 48. Voltagrama de plomo puro a 25 °C en: a) ácido sulfúrico 1,285 g/cm³ a 100 mV/s (5 ciclos); b) 3 % P3A a 100 mV/s (5 ciclos).

Modificación con la velocidad de barrido

La figura 49 recoge los cambios que se producen con la variación de la velocidad de barrido para el proceso anódico plomo a sulfato de plomo ($\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$) con el electrolito estándar de ácido y con formulación de electrolito con sílice en dispersión acuosa a 1,5 % P3A.

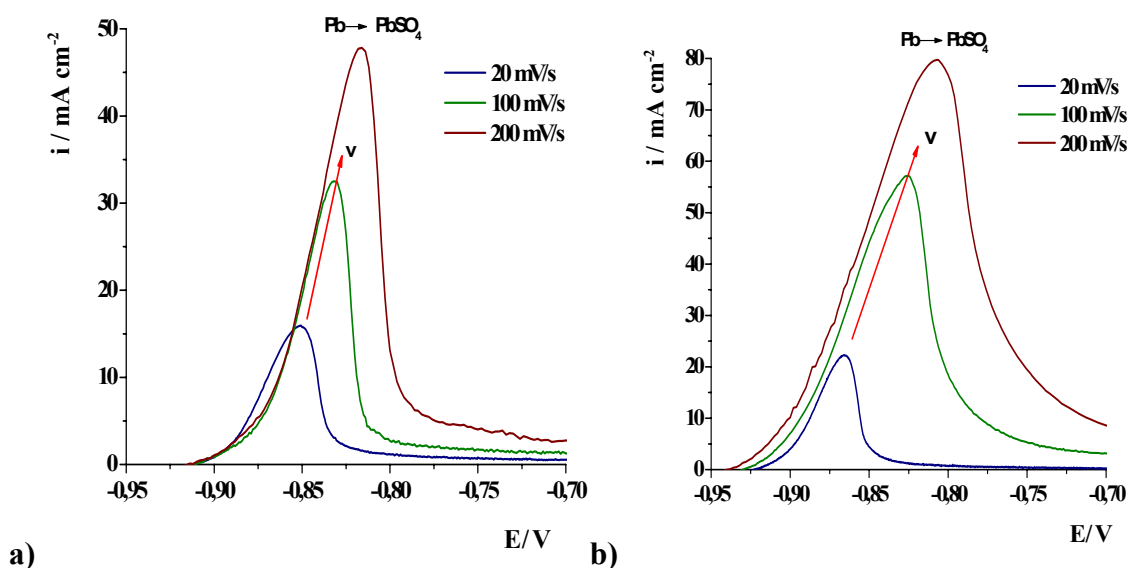


Figura 49. Voltagrama de Plomo puro a diferentes velocidades de barrido y 25 °C en: a) ácido sulfúrico 1,285 g/cm³; b) 1,5 % P3A.

En ambos casos, al aumentar la velocidad de barrido, la densidad de corriente del pico asociado al proceso aumenta. Además, se produce un desplazamiento a potenciales más positivos (anódicos), siendo este desplazamiento mayor en el caso de la formulación de electrolito con aditivo de base sílice.

Este mismo hecho se observa, en ambas formulaciones de electrolito, para los procesos de reducción sulfato de plomo a plomo ($\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$) y, óxido de plomo tetragonal a plomo ($\text{PbO}_{\text{tetragonal}} \rightarrow \text{Pb}$) (figura 50). Así, no sólo los potenciales de pico se desplazan hacia valores más negativos (catódicos) sino que además, los valores de la densidad de corriente del pico anódico (i_p) aumentan cuando se incrementa la velocidad de barrido. Esta tendencia también se muestra, en el resto de las formulaciones estudiadas.

Además, con la velocidad de barrido aumenta la separación tanto del pico anódico como del pico catódico, siendo este efecto superior en el caso de la sílice, lo que

coincide con otros estudios realizados [115]. De este modo, considerando los resultados y teniendo en cuenta la relación que el proceso de conversión de plomo a sulfato de plomo y, a la inversa, ($\text{Pb} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$), tienen con la capacidad del electrodo negativo de la batería, en un principio, se puede deducir que la capacidad del electrodo negativo aumentaría con la velocidad de barrido siendo, además, dicho efecto superior para los electrolitos de base sílice.

En cuanto al desprendimiento de hidrógeno, se observa que, en ambos casos, un aumento en la velocidad de barrido desplaza el proceso hacia potenciales más positivos (anódicos), es decir, se adelanta tanto en el barrido de ida como en el de vuelta. Conviene señalar, no obstante, que este hecho no ocurre de manera similar en las formulaciones de electrolito con aditivos de base sílice en polvo donde el desprendimiento de hidrógeno se retrasa.

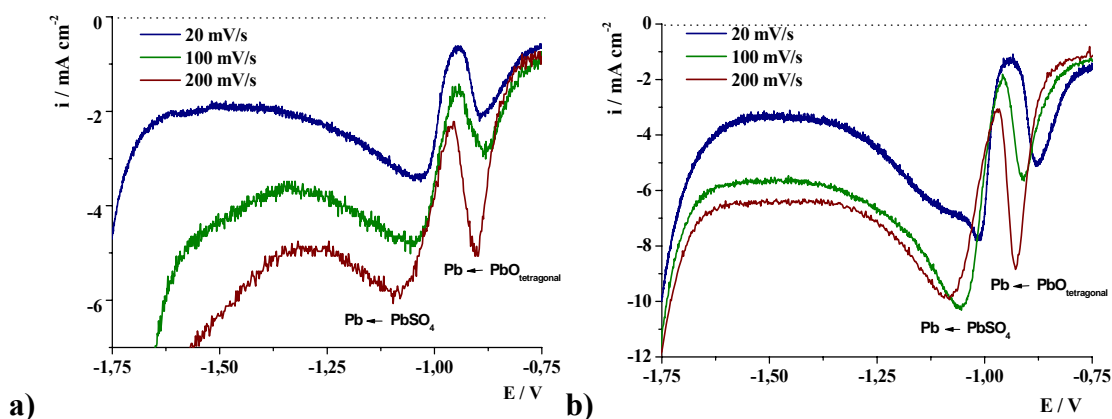


Figura 50. Voltagrama de Plomo puro a diferentes velocidades de barrido y 25 °C en: a) ácido sulfúrico 1,285 g/cm³; b) 1,5 % P3A.

Con respecto al desprendimiento de oxígeno y la excursión anódica (figura 51), tanto en el ácido como en el resto de las formulaciones de electrolito, salvo en el P3A al 1,5 %, la densidad de corriente máxima del proceso (i_{\max}) decrece con la velocidad de barrido. Hay que tener en cuenta que en estos potenciales la oxidación de sulfato de plomo a óxido de plomo ($\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$) ocurre junto con el desprendimiento de oxígeno. En cuanto a la excursión anódica, desaparece prácticamente a velocidades de barrido altas, desplazándose hacia menores potenciales. Esta tendencia, en el caso de la formulación de electrolito tipo P3A, se observa a partir de la velocidad de barrido de 100 mV.

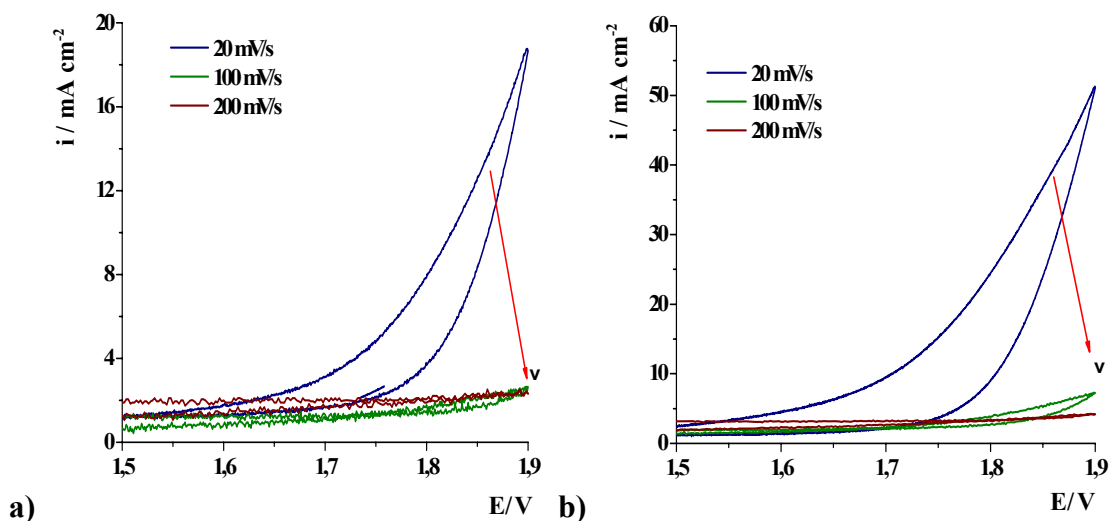


Figura 51. Voltagrama de Plomo puro a diferentes velocidades de barrido y 25 °C en: a) ácido sulfúrico 1,285 g/cm³; b) 1,5 % A2.

Modificaciones generales con los cambios en concentración

Las figuras 52, 53, 54 muestran los voltagramas obtenidos a 20 mV/s para el electrodo de plomo en las diferentes formulaciones de electrolito, variando las concentraciones de aditivos estudiadas. En todos los casos, a excepción de las formulaciones con electrolito en polvo en los cuáles aparece una ligera “meseta”, no aparecen picos adicionales y la tendencia de las curvas es similar. Por lo tanto, se puede concluir que las diferentes formulaciones de electrolito analizadas serán estables en las condiciones de operación de la batería al no apreciarse reacciones redox secundarias adicionales. Sin embargo, estas nuevas formulaciones respecto al ácido estándar conducen a modificaciones en:

- Las sobretensiones de oxígeno e hidrógeno (procesos influenciados por los aditivos y, muy importantes en las baterías de plomo-ácido inundada) [116]. Así, por ejemplo, al 1,5 %, para el caso del hidrógeno, este desplazamiento llega a ser de -120 mV, para el aditivo A2, y de +280 mV para el P4A.

En el caso del oxígeno, en general, en todas las formulaciones y concentraciones estudiadas, se adelanta el sobrepotencial. Sin embargo, este adelantamiento en oxígeno es mayor para los aditivos de mayor tamaño de partícula (menor BET), excepto en los aditivos de sílice coloidal y pirogénica en polvo. De este modo, por ejemplo, al 1,5 % para el C2 el adelantamiento en oxígeno es de -220 mV llegando incluso a valores superiores en el caso del aditivo tipo A3.

- El pico de “excursión anódica”. Éste aumenta significativamente su intensidad en algunas formulaciones con aditivos. En general, es mayor con aditivos de menor tamaño de partícula (mayor superficie específica), salvo al 2% y en las formulaciones de electrolito tipo PC donde ocurre lo contrario.
- La densidad de corriente del pico relacionado con la reducción de óxido de plomo a plomo ($\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}$) también varía apreciablemente con el tamaño de partícula y la superficie específica del aditivo. De este modo, al igual que en el caso del pico de “excursión anódica”, es superior para las formulaciones con electrolito de menor tamaño de partícula, salvo al 2 % de concentración y en las formulaciones con aditivos tipo PC.
- Las densidades de corriente del pico anódico (i_p) relacionadas con el proceso conversión del plomo a sulfato de plomo ($\text{Pb} / \text{PbSO}_4$) cambian cuando se compara el electrolito estándar con las formulaciones de electrolito con diferentes aditivos. Así, ésta es superior a menor tamaño de partícula del aditivo, con la excepción del 2 % de concentración donde la tendencia se invierte como en los casos anteriores.

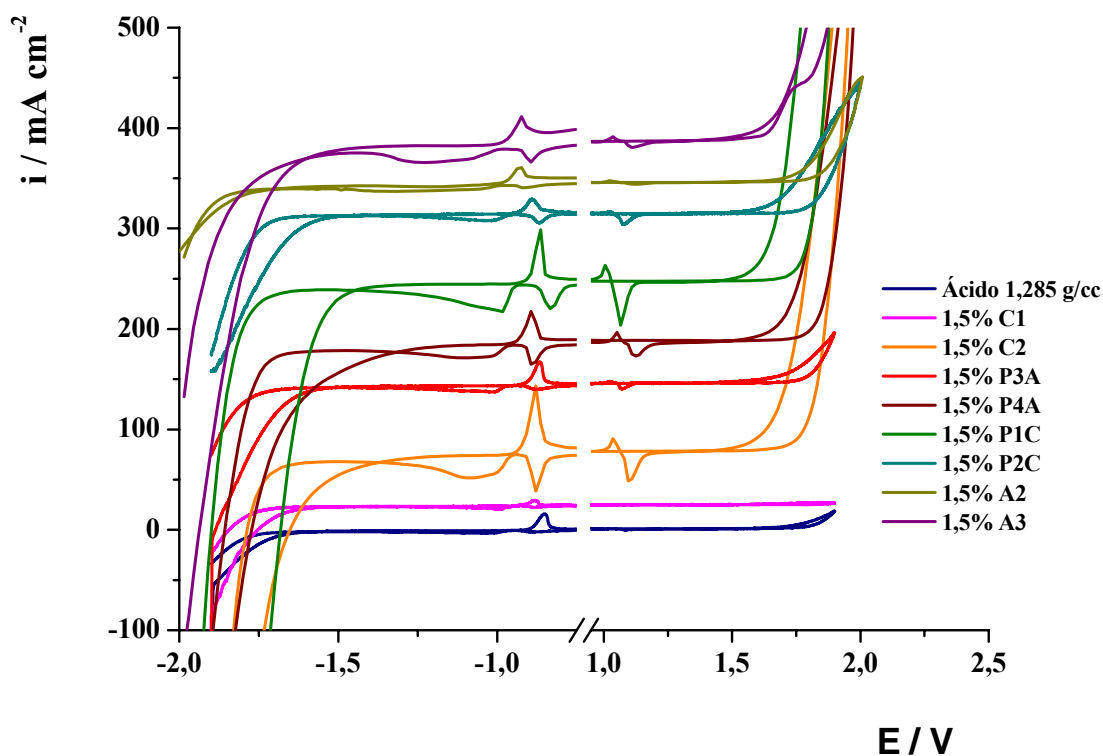


Figura 52. Voltagrama del plomo en los diferentes electrolitos con 1,5 % de sílice a 20 mV/s y 25 °C.

De esta manera, al aumentar la concentración de los aditivos del 1,5 % al 2 % (figuras 52, 53), en los electrolitos con sílice en dispersión tipo PA y PC, a excepción de la formulación tipo P4A, se observa un desplazamiento a potenciales más negativos del proceso de oxidación del óxido de plomo tetragonal a plomo ($\text{PbO}_{\text{tetragonal}} \rightarrow \text{Pb}$), así como un adelantamiento del proceso de desprendimiento de hidrógeno. Además, la intensidad del pico correspondiente al proceso de óxido de plomo a sulfato de plomo ($\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$) aumenta, al contrario de lo que ocurre para el pico de la excursión anódica, paso de plomo tetragonal a sulfato de plomo ($\text{Pb}_{\text{tetragonal}} \rightarrow \text{PbSO}_4$), que prácticamente desaparece. Sin embargo, para la formulación con aditivo tipo C2 y para las formulaciones de sílice en polvo aparece un decrecimiento de la intensidad de los picos.

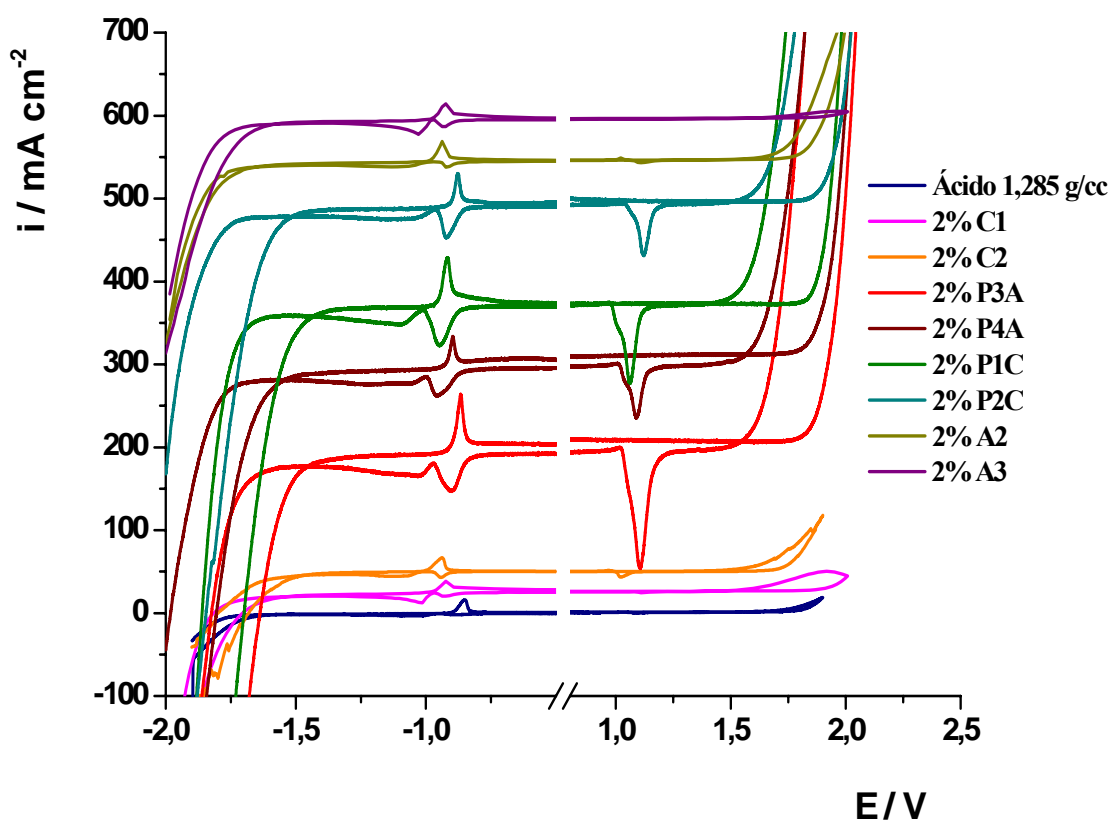


Figura 53. Voltagrama del plomo en los diferentes electrolitos con 2 % de sílice a 20 mV/s y 25 °C.

Al 3 % la intensidad de los picos anódicos (i_p) respecto al 2 % disminuye, tanto en las formulaciones con aditivos de base sílice del fabricante B (P1C, P2C), como en los aditivos del fabricante A en polvo y en dispersión acuosa (A2, A3 y P3A), a excepción del aditivo en dispersión de mayor superficie específica (P4A). Sin embargo, y al igual

que en este último aditivo (P4A), en las formulaciones con aditivos de sílice coloidal, la densidad de corriente aumenta. A este porcentaje aparecen ligeras gelificaciones en algunos de los aditivos empleados (ejemplo, en los aditivos en polvo), lo que podría conducir a peores prestaciones iniciales en la batería en especial, en el ensayo de arranque en frío [94]. Por otra parte, en la composición del 3 % se produce un decrecimiento en todos los casos de la conductividad, posibilidad de alta resistencia interna en la batería, que a su vez influiría negativamente en las prestaciones de la misma.

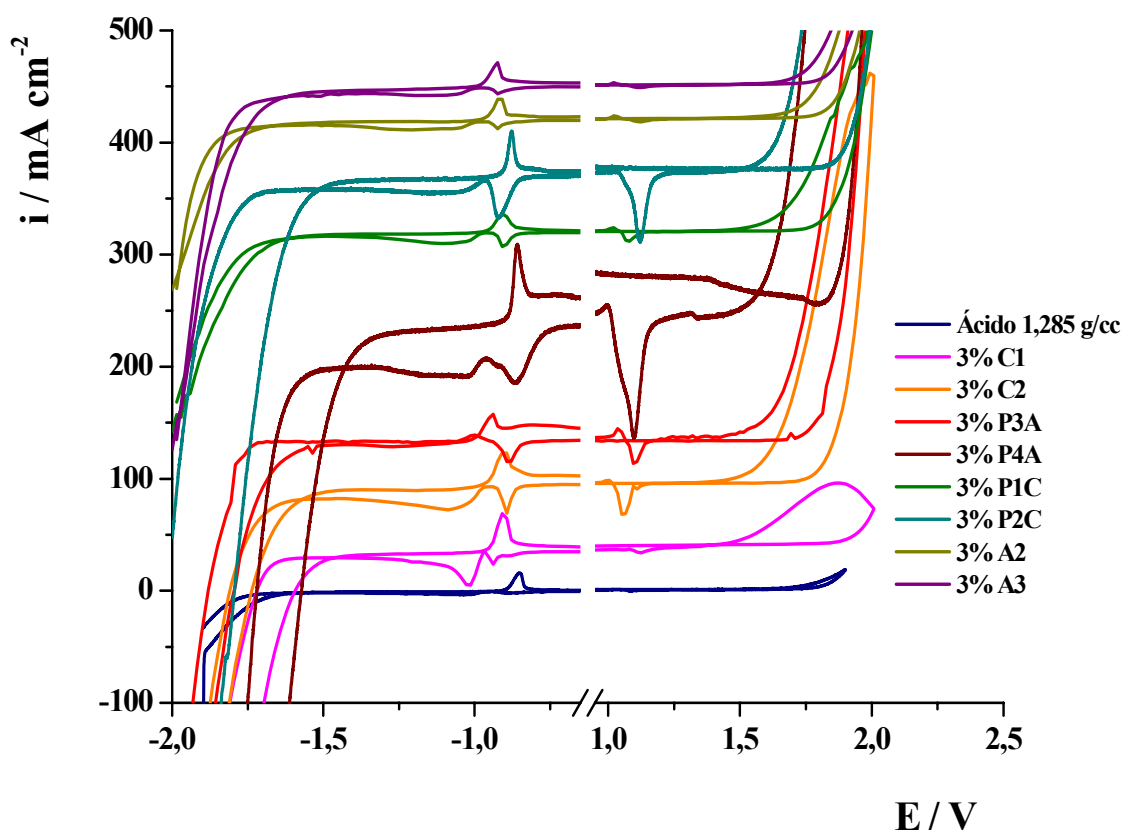


Figura 54. Voltagrama del plomo en los diferentes electrolitos con 3 % de sílice a 20 mV/s y 25 °C.

Por lo tanto, como ya se ha mencionado, la adición de los compuestos de sílice en las distintas concentraciones conducen, en general, a desplazamientos en los sobrepotenciales de hidrógeno y oxígeno, así como a variaciones en las densidades de corriente de pico anódicas y catódicas (i_{pa} , i_{pc}) siendo superiores, a menor tamaño de partícula, salvo en el 2 % donde la tendencia cambia. Al 3 %, como ya se ha señalado, se podrían encontrar problemas en las prestaciones de las baterías por los puntos de gelificación observados en algunas de las formulaciones estudiadas.

Modificaciones generales con la temperatura

En la figura 55 se observa la influencia de la temperatura en los voltagramas de algunas de las formulaciones de electrolito estudiadas. Tanto en la formulación estándar de ácido como en la formulación tipo P3A, el aumento de temperatura de 25 a 40 °C, involucra un aumento de las densidades de corriente de los procesos anódicos y catódicos, mientras que al aumentar aún más la temperatura, 60 °C, se produce el efecto contrario. Sin embargo, en el caso del electrodo de plomo con formulaciones al 1,5 % tipo P1C, la tendencia sigue la evolución contraria, disminuyendo los procesos al aumentar la temperatura de 25 °C a 40 °C y, posteriormente, aumentando al aumentar a 60 °C. Finalmente, en el caso de la formulación con aditivo P4A el aumento de temperatura, tanto a 40 °C como a 60 °C, lleva consigo un aumento de los picos anódicos y catódicos. Así pues, en un principio, el aumento de temperatura hasta 40 °C conduciría a mejores prestaciones de la batería.

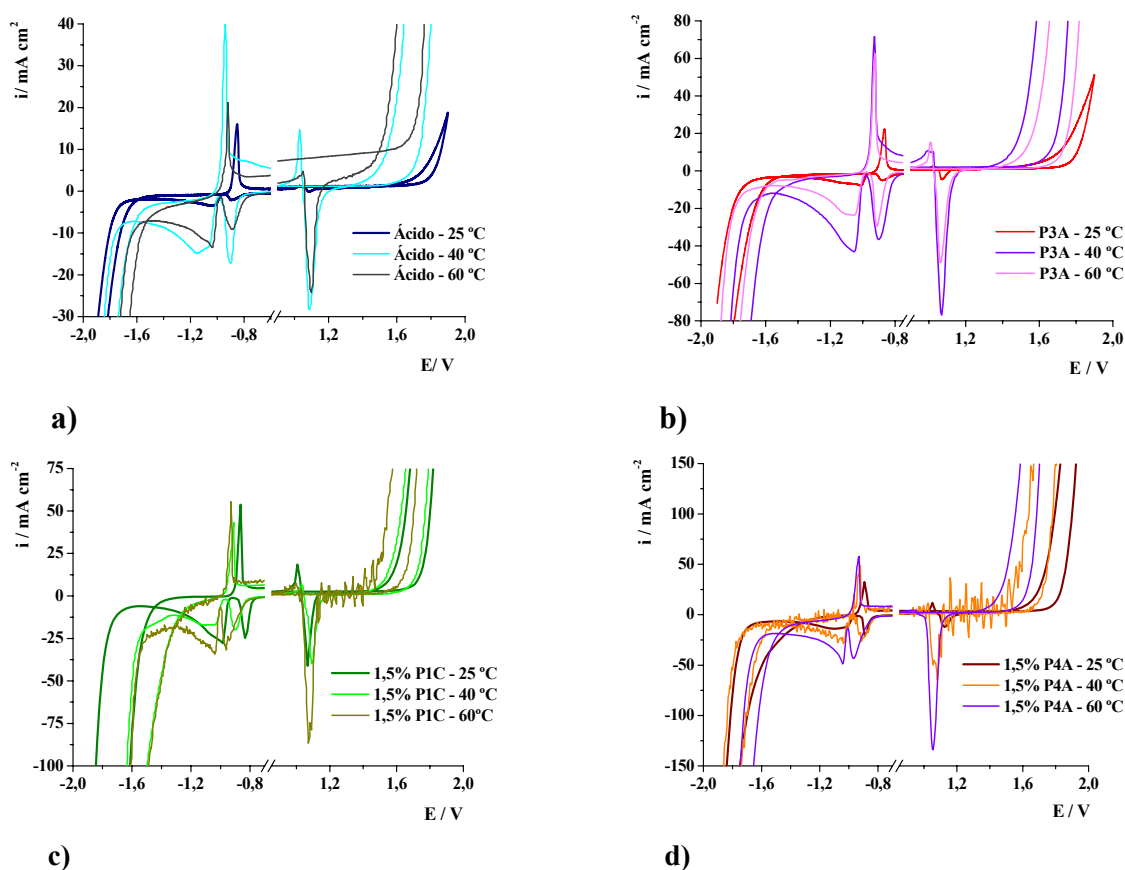


Figura 55. Voltagrama del plomo a 20 mV/s y diferentes temperaturas en electrolito: a) de ácido a 1,285 g/cm³; b) con aditivo 1,5 % P3A.; c) con aditivo 1,5 % P1C; d) con aditivo 1,5 % P4A.

En referencia a la evolución de hidrógeno y oxígeno en las formulaciones estudiadas, el aumento de la temperatura produce un adelantamiento de ambos procesos si bien, en la formulación de electrolito tipo P4A el desprendimiento de hidrógeno se encuentra menos afectado.

Por otra parte, al aumentar la velocidad de barrido, en ácido estándar la densidad de corriente del pico anódico (i_p) del proceso de plomo a sulfato de plomo ($\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$) aumenta, mientras que las densidades de corriente de los picos del resto de procesos (i_p) disminuyen, incluido el correspondiente al proceso inverso de sulfato de plomo a plomo ($\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$). Ahora bien, para las formulaciones con aditivos de sílice se produce un aumento de todos los picos a excepción del pico de excursión anódica que disminuye. Respecto al desprendimiento de oxígeno e hidrógeno, se mantiene la misma tendencia observada a 20 mV.

Además, el aumento de la concentración de aditivos en las formulaciones P1C y P4A, lleva consigo el aumento de la densidad de corriente de los picos (i_p) de los procesos. Sin embargo, mientras que los potenciales de desprendimiento de oxígeno e hidrógeno se mantienen constantes para P4A, para P1C el desprendimiento de hidrógeno se retrasa. Finalmente, para la formulación P3A, el aumento de la concentración implica un decrecimiento de los picos, salvo para el voltamograma a 25 °C donde aumentan y, el desprendimiento de hidrógeno se retrasa, adelantándose la generación de oxígeno.

Estudio de la evolución de hidrógeno

Por otro lado, se procedió al análisis del proceso de desprendimiento de hidrógeno. Así, las figuras 56-58 muestran las pendientes Tafel catódicas (evolución de hidrógeno) obtenidas para las diferentes formulaciones de electrolito a 20 mV y, a las diferentes concentraciones estudiadas.

Se observa, que mientras al 1,5 % existen dos formulaciones de electrolito, P3A y A2, que tienen sobretensiones negativas respecto de la aparición del proceso comparado con el electrolito estándar, al aumentar la concentración de aditivos, este hecho cambia, con la excepción de la formulación A2 al 3 % que mantienen el mismo comportamiento. El resto de las formulaciones desarrolla el proceso de reducción de hidrógeno a sobrepotenciales positivos respecto del electrolito ácido estándar.

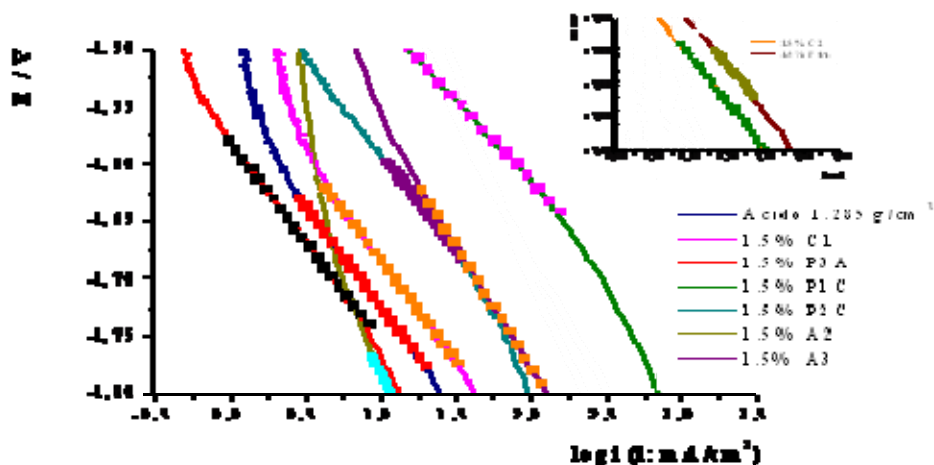


Figura 56. Relación E frente log i, para formulaciones de electrolito al 1,5 % a 25 °C y 20 mV/s.

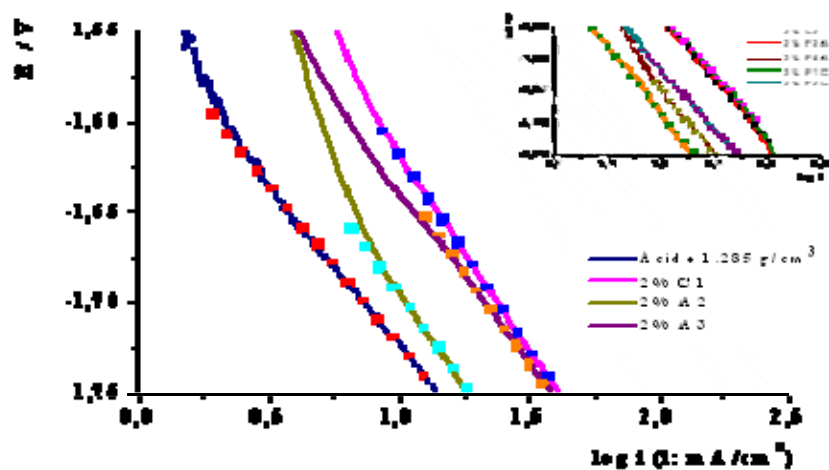


Figura 57. Relación E frente log i, para formulaciones de electrolito al 2 % a 25 °C y 20 mV/s.

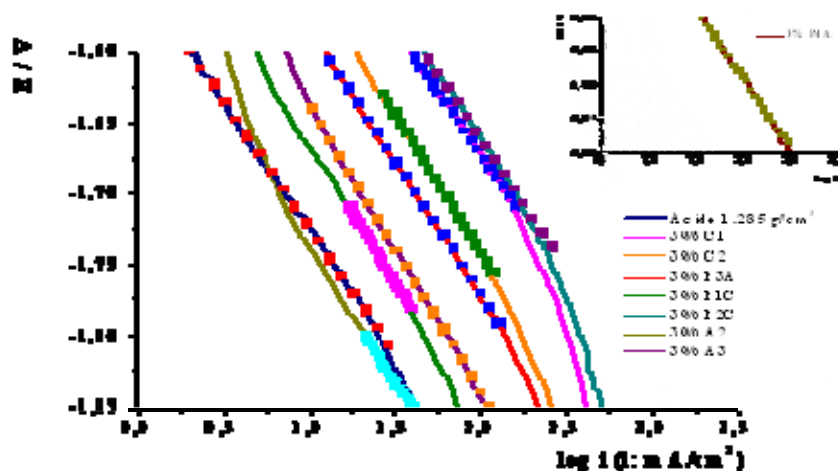


Figura 58. Relación E frente log i, para formulaciones de electrolito al 3 % a 25 °C y 20 mV/s.

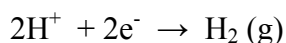
En la tabla VIII se muestran algunas de las características del proceso, pendientes de Tafel catódicas, potencial de comienzo de formación de hidrógeno E_{H_2} y corriente de intercambio (i_0) en las diferentes formulaciones estudiadas. A partir de las pendientes de Tafel, se puede deducir que la evolución de hidrógeno cambia para algunas formulaciones respecto al electrolito de ácido estándar, no haciéndolo en C1, P3A, P2C y, en menor grado en P1C.

Tabla VIII. Pendiente de Tafel catódica, E_{H_2} , e i_0 para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a 20 mV/s y, 25 °C.

Electrolito	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)			E_{H_2} frente al MSE (V)			i_0 (A cm ⁻²)		
	1,5 %	2%	3%	1,5 %	2 %	3 %	1,5 %	2 %	3 %
Ácido	172	172	172	-1,694	-1,694	-1,694	$4,36 \cdot 10^{-13}$	$4,36 \cdot 10^{-13}$	$4,36 \cdot 10^{-13}$
C1	174	215	176	-1,656	-1,667	-1,546	$9,87 \cdot 10^{-13}$	$3,18 \cdot 10^{-10}$	$2,10 \cdot 10^{-11}$
C2	283	204	197	-1,465	-1,612	-1,605	$7,05 \cdot 10^{-08}$	$1,57 \cdot 10^{-10}$	$7,29 \cdot 10^{-11}$
P3A	174	193	189	-1,715	-1,478	-1,611	$4,37 \cdot 10^{-13}$	$3,18 \cdot 10^{-10}$	$2,10 \cdot 10^{-11}$
P4A	267	198	205	-1,409	-1,589	-1,436	$5,81 \cdot 10^{-08}$	$1,37 \cdot 10^{-10}$	$2,84 \cdot 10^{-09}$
P1C	141	179	201	-1,477	-1,474	-1,681	$1,36 \cdot 10^{-13}$	$7,54 \cdot 10^{-11}$	$2,77 \cdot 10^{-11}$
P2C	170	179	186	-1,592	-1,557	-1,538	$2,02 \cdot 10^{-12}$	$2,52 \cdot 10^{-11}$	$5,73 \cdot 10^{-11}$
A2	241	205	179	-1,724	-1,721	-1,728	$2,34 \cdot 10^{-10}$	$2,81 \cdot 10^{-11}$	$8,68 \cdot 10^{-13}$
A3	213	204	202	-1,583	-1,669	-1,679	$2,43 \cdot 10^{-10}$	$5,14 \cdot 10^{-11}$	$3,97 \cdot 10^{-11}$

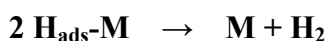
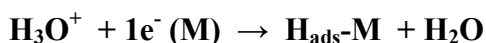
Tanto la pendiente de Tafel como la i_0 son, al 1,5 %, mayores en los electrolitos con aditivos que proceden de dispersiones, y dentro de estos alcanzan valores mayores los de menor tamaño de partícula, (P4A > P3A; P2C > P1C). En el caso de los electrolitos con aditivos que proceden de sílice en polvo (A2 > A3) apenas hay variación, mientras en las coloidales ocurre lo contrario (C2 > C1). Sin embargo, según se aumenta la concentración esta tendencia cambia, a excepción de los electrolitos con aditivos tipo PA, si bien aquí, sólo se mantiene la tendencia en la pendiente de Tafel. Así, a partir del 2 % y, más significativamente, en el 3 % los valores de la pendiente de Tafel e i_0 son mayores en las formulaciones con electrolito de mayor tamaño de partícula (Figura 59 a, b).

El proceso de desprendimiento de hidrógeno en diferentes metales, es uno de los procesos más estudiados desde muy antiguo [117]. En medio ácido se postula que la reacción ocurre en multi-etapas siendo la reacción global:

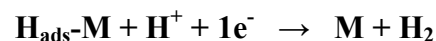
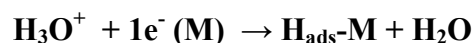


Dependiendo del metal donde ocurra la transferencia de carga se postulan dos mecanismos diferentes de reacción ambos con dos etapas. El mecanismo de Volver-Tafel, el cual involucra una primera etapa de adsorción disociativa seguida de una segunda etapa que es una reacción química de recombinación; y, el mecanismo de Volmer-Heyrosky, que implica una etapa de adsorción disociativa, la misma que en el mecanismo anterior, seguida por una desorción química que lleva consigo la reducción del protón:

Mecanismo de Volmer-Tafel



Mecanismo Volmer-Heyrosky



Ambos mecanismos conducen a la misma reacción global. Aquellos metales que presenten alta adsorción de hidrogeno sobre la superficie metálica, facilitarán la descarga de H^+ dificultando el proceso de recombinación. En el caso concreto del electrodo de Pb el proceso presenta cinéticas lentas. Así, precisamente la obtención de hidrogeno en este material tiene una sobretensión elevada y bajas densidades de corriente de intercambio, permitiendo por tanto tener una ventana de potencial amplia para la descarga de agua, propiedad que es utilizada con gran aprovechamiento por la batería de plomo ácido, ya que los procesos involucrados en la carga y descarga del dispositivo se encuentran dentro de esta región de potencial. Por otro lado, el adelantamiento en potencial de la generación del hidrógeno sería un proceso que competiría con los procesos faradaicos que ocurren cuando se produce el proceso de sobrecarga de la batería e incluso, con el proceso de carga en la parte final de la misma.

De este modo, valores de pendientes de Tafel elevadas e i_0 bajas conducirían a buenos resultados en baterías, en cuanto a que el proceso de generación de hidrógeno no estará muy favorecido. Además, la densidad de corriente de intercambio da una idea general de la velocidad de reacción en estado estándar de equilibrio, permitiendo clasificar el material electroactivo como bueno o malo para el proceso en estudio. El mecanismo de reacción admitido para este proceso sobre el electrodo de Pb, es el de Volmer-Heyrosky [118], teniendo como etapa determinante de la velocidad la adsorción disociativa, es

decir, la primera etapa del mecanismo. En todos los casos estudiados, de acuerdo con los valores de la pendiente de Tafel, sino se tiene en cuenta la dependencia del potencial sobre el recubrimiento de hidrógeno y trabajando a bajos sobrepotenciales, se pueden obtener valores para los coeficientes de transferencia comprendidos entre 0,3 y 0,5. Este cambio no es un criterio diagnostico indicativo de cambio en el mecanismo de reacción. Parece determinante de acuerdo con los estudios de Bockris [100] como la energía de adsorción de la especie M-H hace que aumente la velocidad de reacción de la producción de hidrógeno, reflejándose directamente en i_0 , ya que la descarga de protones conlleva la adsorción sobre el metal formando M-H. Si la $E_{\text{adsorción}}$ es grande, esto hace que la velocidad de reacción aumente, con lo que en cierto modo la etapa determinante de la velocidad queda favorecida.

Por otra parte, comparando todos los electrolitos modificados se concluye que al 1,5 % el electrolito con aditivos tipo P3A conduce a una pendiente de Tafel e i_0 más parecidos al electrolito de ácido sin modificar. Así, en un principio, parece que en estas condiciones sin tener en cuenta otros parámetros, este aditivo no cambiaría mucho la $E_{\text{adsorción}}$ de M-H, por lo que sería un buen candidato para utilizarlo como alternativa de electrolito en la batería de plomo ácido. Sin embargo, al 2 %, las formulaciones de electrolito que conducen a los resultados más favorables son las procedentes de añadir los aditivos tipo PC. Finalmente, al 3 %, las formulaciones de electrolito que presentan unos valores de pendiente de Tafel e i_0 más favorables son aquellos que poseen el aditivo de base sílice en polvo tipo A2 y el coloidal C1. Si bien, en este último caso, habrá que tener en cuenta que pueden presentarse problemas de corrosión en la batería al contener cloruros en su formulación.

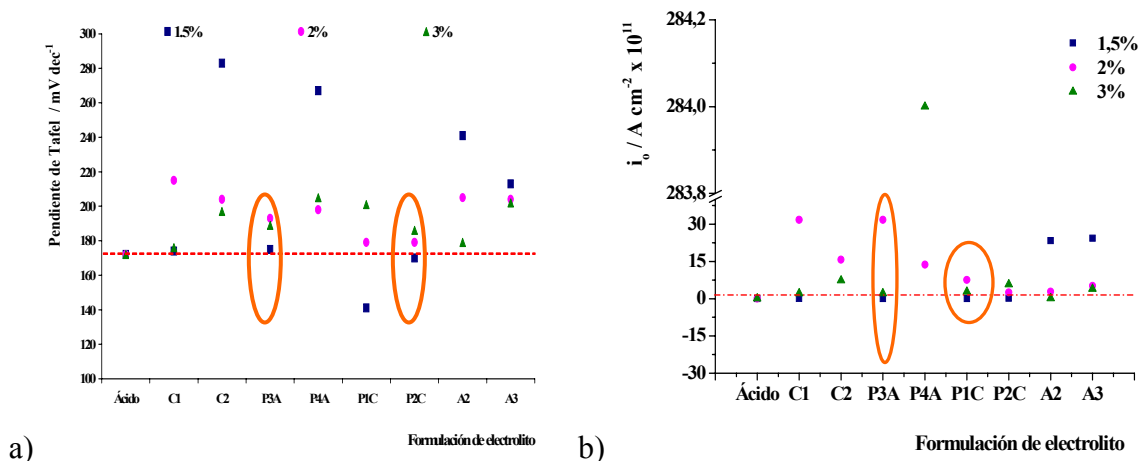


Figura 59. Comparación a 20 mV/s para las diferentes concentraciones de electrolito estudiadas de: a) pendientes de Tafel; b) i_0 .

En la figura 59, se observa, como se indicó anteriormente, que la formulación de electrolito con aditivos de base sílice tipo P3A y P2C conducen a valores de pendiente de Tafel más parecidas en las 3 concentraciones estudiadas a la formulación de electrolito estándar. Por otro lado, respecto a la i_0 , las formulaciones de electrolito con aditivos de base sílice tipo PC y P3A son las que presentan valores más parecidas al electrolito de ácido sin modificar.

A continuación, se procedió a analizar la influencia que la temperatura ejerce en el proceso. Así, las figuras 60 y 61 muestran la relación de E frente a $\log i$ a 40 °C y 60 °C para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas. Los procesos de carga y descarga de la batería llevan consigo la generación de calor dentro de la misma haciendo que aumente la temperatura de ésta. Este calor puede ser disipado por intercambio de calor con el medio ambiente, alcanzándose un balance entre el calor generado dentro del dispositivo y la disipación del mismo. Ahora bien, en situaciones reales, la generación de calor es muy rápida debido a los procesos de carga y descarga, de tal forma que la disipación de calor no es muy efectiva, haciendo que se alcancen temperaturas de trabajo comprendidas entre 40 - 60 °C.

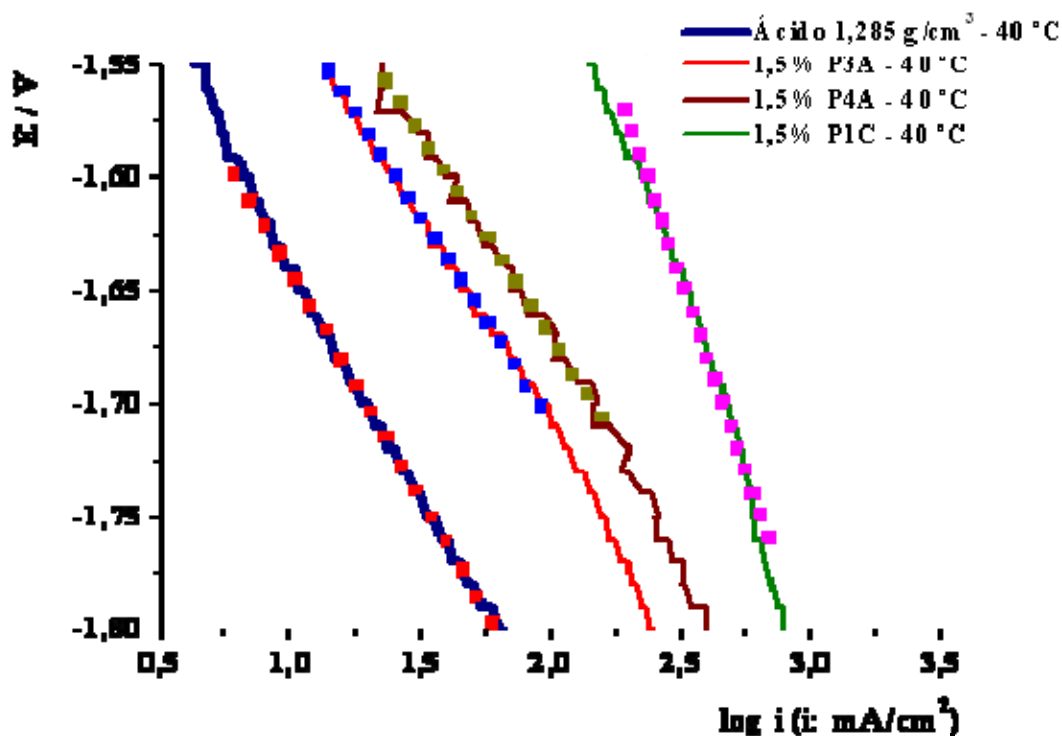


Figura 60. Relación E frente a $\log i$ a 20 mV/s para las formulaciones de electrolito al 1,5 % y 40 °C.

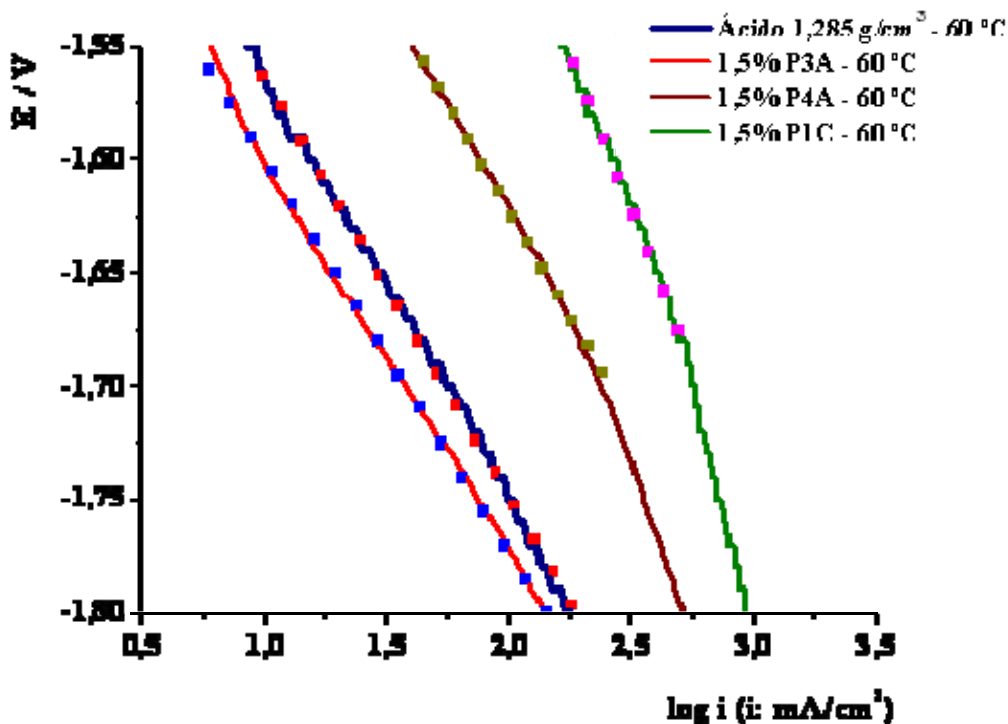


Figura 61. Relación E frente a log i a 20 mV/s para las formulaciones de electrolito al 1,5 % y 60 °C.

Las tablas IX y X recogen los valores de las pendientes de Tafel catódicas, el potencial de inicio de hidrógeno y, la corriente de intercambio obtenidos en los porcentajes estudiados a 40 °C y a 60 °C. De nuevo, la formulación de electrolito con aditivo tipo P3A conduce en las diferentes concentraciones analizadas a valores de i_0 más parecidos al electrolito de ácido estándar. Sin embargo, en las pendientes de Tafel no ocurre lo mismo. Así, mientras que a 60 °C la formulación P3A conduce, al igual que para i_0 , a los valores de pendiente de Tafel más parecidos al ácido, a 40 °C la tendencia cambia variando, además, con la concentración

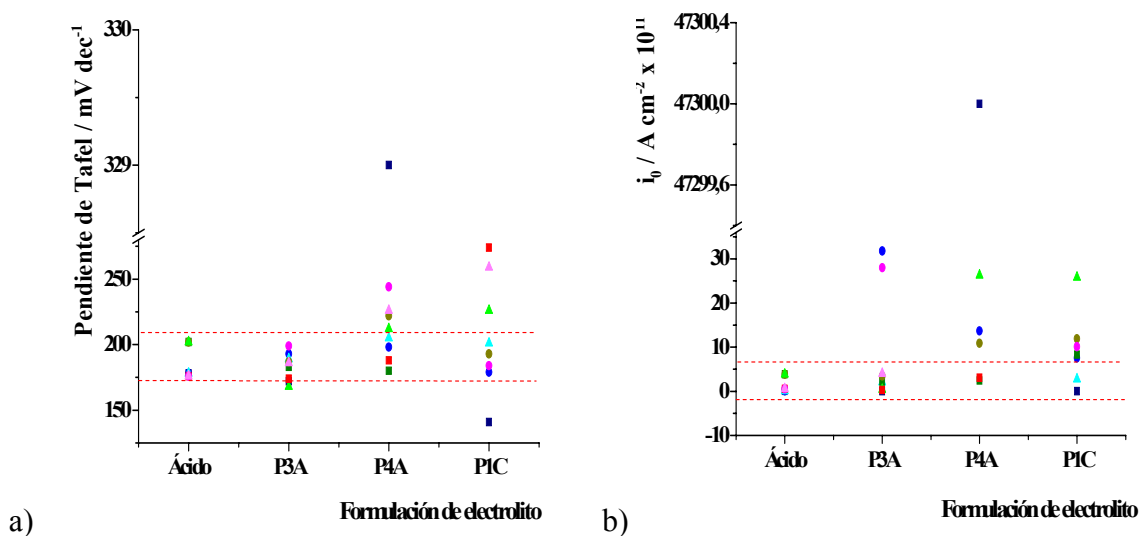
Tabla IX. Pendiente de Tafel catódica, E_{H_2} , e i_0 para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a 20 mV/s y 40 °C.

	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)			E_{H_2} frente al MSE (V)			i_0 (A cm ⁻²)		
	1,5 %	2 %	3 %	1,5 %	2 %	3 %	1,5 %	2 %	3 %
Ácido	220			-1,661			$3,38 \cdot 10^{-11}$		
P3A	183	187	168	-1,548	-1,475	-1,594	$2,18 \cdot 10^{-11}$	$3,43 \cdot 10^{-11}$	$3,73 \cdot 10^{-12}$
P4A	180	222	212	-1,508	-1,513	-1,458	$2,45 \cdot 10^{-11}$	$1,09 \cdot 10^{-09}$	$2,63 \cdot 10^{-09}$
PIC	307	193	226	-1,267	-1,473	-1,531	$8,35 \cdot 10^{-07}$	$1,19 \cdot 10^{-10}$	$2,58 \cdot 10^{-09}$

Tabla X. Pendiente de Tafel catódica, E_{H_2} , e i_0 para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a 20 mV/s y 60 °C.

	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)			E_{H_2} frente al MSE (V)			i_0 (A cm ⁻²)		
	1,5 %	2 %	3 %	1,5 %	2 %	3 %	1,5 %	2 %	3 %
Ácido	176			-1,583			$5,77 \cdot 10^{-12}$		
P3A	174	199	186	-1,609	-1,509	-1,572	$2,92 \cdot 10^{-12}$	$2,80 \cdot 10^{-10}$	$4,00 \cdot 10^{-11}$
P4A	188	244	226	-1,492	-1,512	-1,465	$3,08 \cdot 10^{-11}$	$9,36 \cdot 10^{-09}$	$7,07 \cdot 10^{-09}$
P1C	274	184	259	-1,329	-1,476	-1,462	$2,32 \cdot 10^{-07}$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$5,66 \cdot 10^{-08}$

La figura 62 muestra la comparación de las pendientes de Tafel e i_0 , donde se pone de manifiesto lo anteriormente indicado. Las formulaciones P1C y P4A conducen, en general, a valores de pendiente de Tafel mayores, con lo que el proceso parece estar menos favorecido. Sin embargo, para P4A, i_0 es al menos cuatro ordenes de magnitud mayor, indicando que, en este caso, el desprendimiento de hidrógeno se encuentra muy exaltado con la temperatura.



(azul: 25 °C; verde: 40 °C; rojo/rosado: 60 °C. Cuadrado: 1,5 %, Circulo: 2 %, triángulo: 3 %)

Figura 62. Comparación a 20 mV/s para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a las diferentes concentraciones analizadas y, a las diferentes temperaturas estudiadas de:

a) pendientes de Tafel; b) i_0 .

Estos resultados pueden relacionarse en cierta medida con los ensayos de baterías. Así, la aparición de la evolución de hidrógeno a potenciales más anódicos podría correlacionarse con un cambio superficial, provocado por el contacto con la

formulación, debido a la formación de productos de reacción que modifican la superficie de las materias activas tanto en composición como en estructura y morfología. Esto hace que la energía de activación de la etapa de adsorción disociativa cambie, bien sea por la variación de $E_{\text{adsorción M-H}}$ o bien, debido a la menor dificultad de la descarga de protones, siempre teniendo en cuenta que no haya habido un cambio en la etapa determinante de la reacción o en el mecanismo.

De este modo, comparando las formulaciones de electrolito con aditivos, aquellas de menor tamaño de partícula, a excepción de las formulaciones de electrolito con aditivos tipo PC, presentan sobrepotenciales de hidrógeno más anódicos lo que a su vez tendería a conducir a mayores pérdidas de peso por consumo de agua a lo largo del ensayo de vida de la batería y, a mayores contenidos de sulfato de plomo irreversible al disminuir la eficiencia de carga de la misma. Este hecho se mantiene, también, con la temperatura.

Estudio del proceso de Oxígeno y oxidación/reducción $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$

En la figura 63 se muestra la región de potencial de desprendimiento de oxígeno al 1,5 %, 2 % y 3 % para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas. La densidad de corriente en dicha región de potencial aumenta, en general, en las formulaciones con aditivos respecto a la formulación de ácido. Por otro lado, a la concentración de 1,5 %, el aumento de la densidad de corriente es superior en los aditivos de menor tamaño de partícula y, en concreto, en la formulación de electrolito con aditivo tipo P2C y C2, disminuyendo para P3A y C1. A concentraciones superiores del 2 %, este incremento es mayor en las formulaciones de electrolito de base sílice en dispersión y, entre ellas, en aquellas con aditivos de mayor tamaño de partícula. Sin embargo, los aditivos en polvo y coloidales presenta menor densidad de corriente. Finalmente, al aumentar la concentración al 3 % el proceso se invierte, siendo mayor la densidad de corriente en los aditivos de sílice pirogénica en dispersión de menor tamaño de partícula.

Hay que tener en cuenta que en la región de potencial indicada, aparecen dos procesos solapados que ocurren a la vez siendo estos: oxidación de sulfato de plomo a óxido de plomo ($\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$) y, generación de oxígeno ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$). El mayor aumento en corriente está muy relacionado, con el desprendimiento de oxígeno.

La evolución de oxígeno ocurre sobre el electrodo en sitios activos localizados en la capa de PbO_2 , en realidad, este proceso aparece durante el final de la carga de la placa positiva de la batería o en situación de sobrecarga. La película de PbO_2 está formada por regiones cristalinas y zonas gelificadas de la especie anfótera $Pb(O)OH_2$ que pueden estar hidratadas. Ambas especies están en equilibrio y forman parte de la película, pero esta última ($Pb(O)OH_2$) es la que es activa a la descarga de agua a O_2 . Los aditivos modifican la reacción de producción de oxígeno, cuando está favorecida hacen que el número de sitios activos válidos para la evolución de O_2 sea mayor, o bien que la energía de activación necesaria disminuya, siendo el efecto contrario en el caso de decrecimiento.

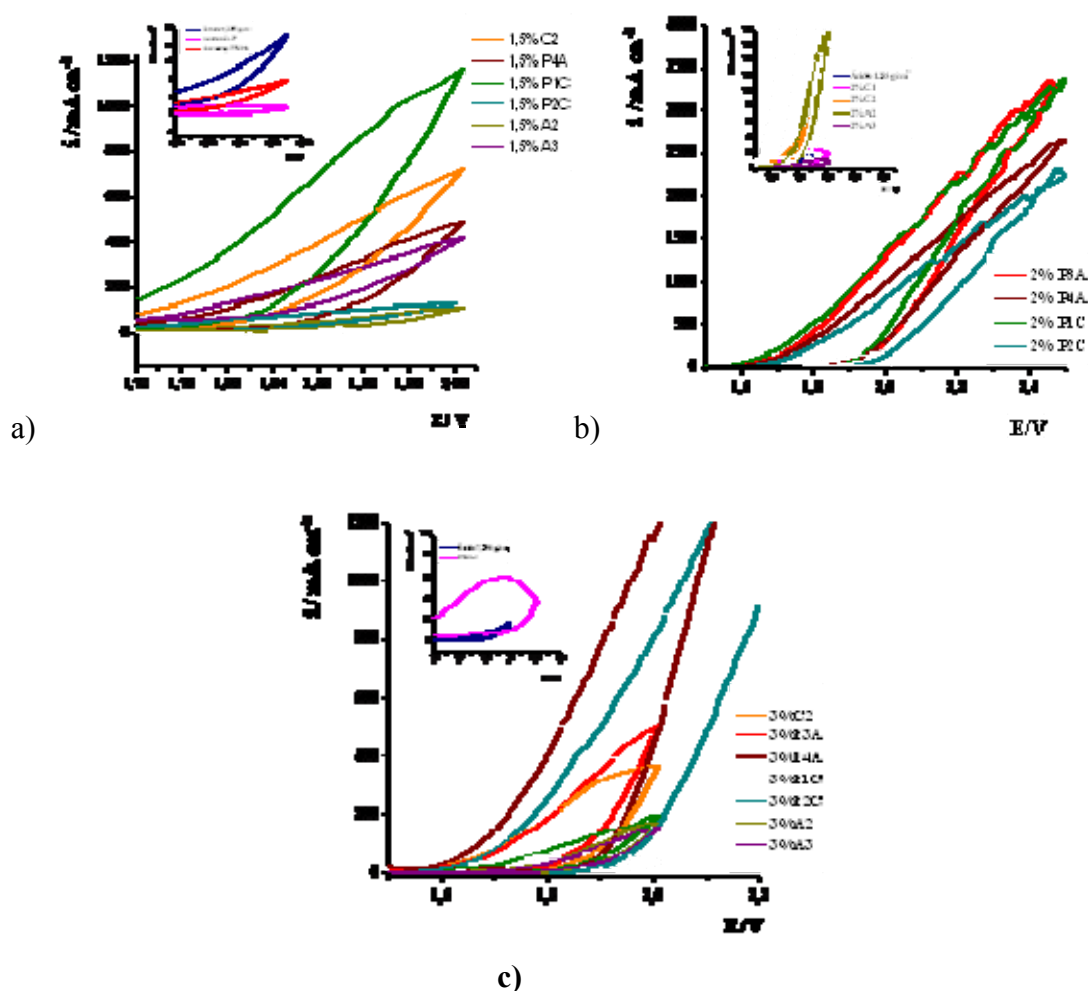


Figura 63. Proceso de desprendimiento de oxígeno: a) 1,5 %; b) 2 %; C) 3 %.

Los procesos están en conexión con el barrido de vuelta, donde inmediatamente aparece el proceso contrario es decir, $PbO_2 \rightarrow PbSO_4$ (figura 64). En la reducción del óxido no aparecen reacciones acopladas, dejando más nítida la aparición de dicha reacción. Una de las curiosidades de las reacciones redox de la batería de plomo ácido

es la aparición de pequeños picos de oxidación acompañando a los principales picos de reducción. Ejemplo de ello son los picos de oxidación que ocurren antes o después de la reducción del óxido de plomo a sulfato de plomo [119-120], denominados “picos de excursión anódica”. Estos picos se explican en la literatura de formas diversas y desde los años 70, se dan diferentes interpretaciones para los mismos. Así, en concentraciones de ácido por encima de 5 M, todos los expertos coinciden en que estos picos de oxidación serían responsables del aumento de la corrosión del electrodo de Pb no cubierto, que encontrándose a potenciales muy anódicos pasa inmediatamente a PbSO₄. Precediendo al proceso se tiene la reducción de PbO₂ a PbSO₄. Este proceso conlleva un incremento considerable en el volumen molar del sistema, ya que hay un cambio desde 25 cm³/mol (β-PbO₂) a 48 cm³/mol para el PbSO₄, generando “cracks” (grietas) en la superficie. Estas grietas hacen que quede expuesto el Pb metálico a la disolución por lo que inmediatamente es oxidado en dichos potenciales. En el caso estudiado, se observa como el efecto de añadir diferentes formulaciones hace que este proceso se modifique. Así, salvo al 2 %, en general, aparece un comportamiento parecido al ácido para los aditivos de menor superficie específica (mayor tamaño de partícula), P1C, P3A y C1, donde tanto la reducción de PbO₂ como el pico de excursión anódica no están muy desarrollados. Por otro lado, los aditivos de menor tamaño de partícula y, en el siguiente orden, P2C > C2 > P4A > A3, presentan mayor pico de reducción, así como mayor extensión en la excursión anódica, estando ambos procesos relacionados. Una mayor carga en la reducción del óxido puede asociarse con la mayor capacidad de la placa positiva de la batería. De este modo, se puede concluir como la adición de estas formulaciones puede llevar a un mayor aprovechamiento de la actividad de la materia activa del elemento, generando, quizás, mayores prestaciones en cuanto a la posibilidad de aumentar los ciclos de vida del dispositivo. Por otra parte, habría de tenerse en cuenta la posibilidad de corrosión de la rejilla de Pb que forma la placa positiva, de acuerdo con lo indicado anteriormente, ya que una mayor extensión en la excursión anódica podría conducir a ese resultado. Ahora bien, de acuerdo con el estudio realizado por A. Czerwinski y colaboradores [121], parece que cuando se cicla el electrodo, únicamente en regiones de potencial mayores que los correspondientes a la reducción del plomo el proceso no ocurre. En situación real, ni en carga ni en descarga, la placa positiva está sometida a potenciales negativos, así que la posibilidad de corrosión por esta circunstancia, no debería de influir demasiado en la vida en servicio de la batería.

Por otro lado, conviene señalar que mientras al 1,5 % el pico catódico ($\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$) es superior para las formulaciones con aditivos de base sílice de menor tamaño de partícula y, entre estos los de tipo PC y C2; en el caso del 2 %, no sólo el proceso se invierte respecto a la tendencia observada, siendo superior cuanto mayor es el tamaño de partícula del aditivo sino, además, no se observa el pico anódico ($\text{Pb}_{\text{tetragonal}} \rightarrow \text{PbSO}_4$) e, incluso, en las formulaciones coloidales apenas se presentan la excursión anódica. Finalmente, la formulación de electrolito con aditivo de base sílice al 1,5 % tipo P3A y la formulación con aditivo de base sílice al 2 % C2 son las que presenta la excursión anódica más parecida al ácido.

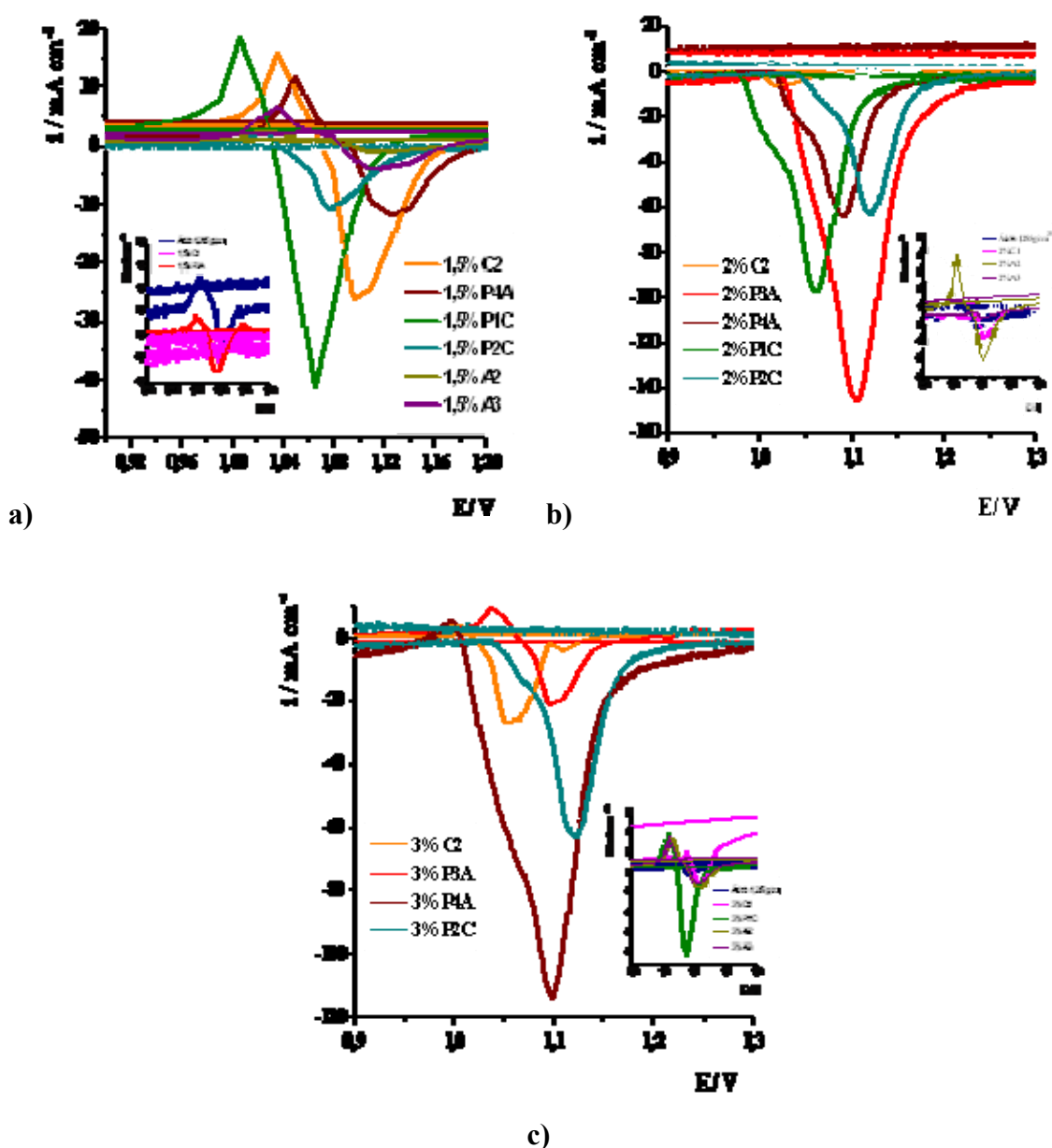
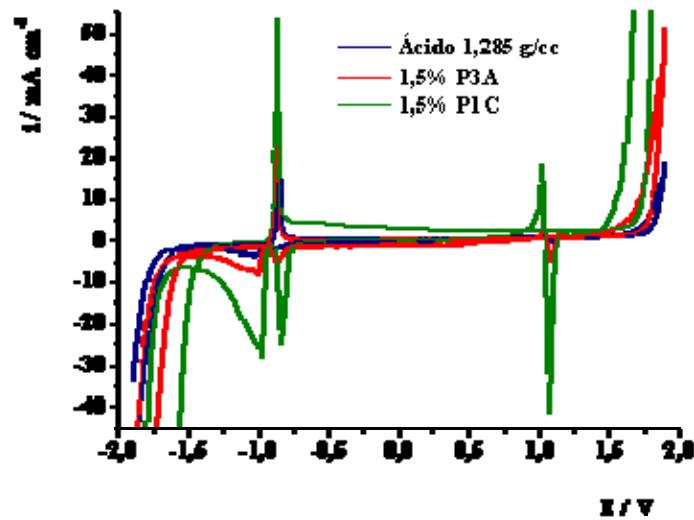


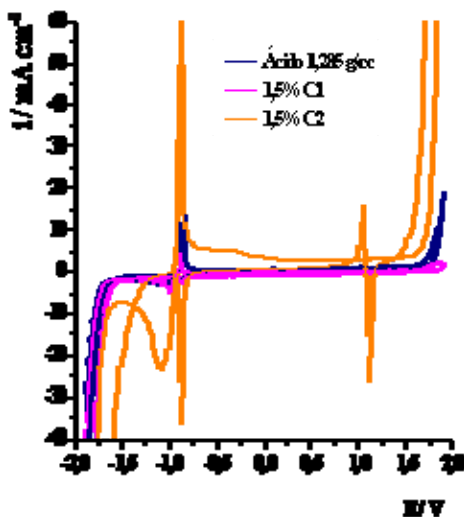
Figura 64. Excursión anódica: a) 1,5 %; b) 2 %; c) 3 %.

Estudio del proceso Pb/PbSO₄

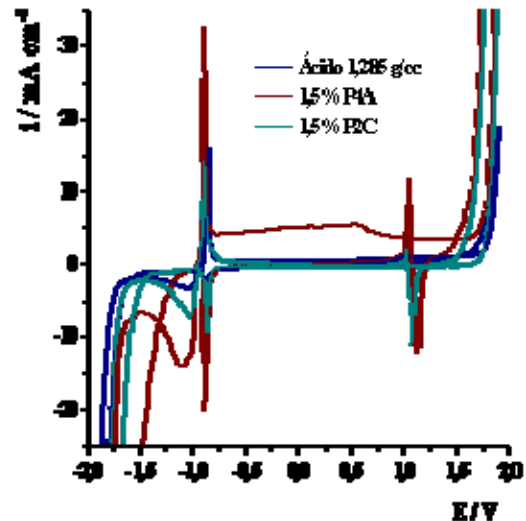
En general, este proceso representa el proceso de descarga / carga del electrodo negativo de la batería. La voltametría cíclica, junto con otros métodos, proporciona información acerca del proceso $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$. Este proceso comienza a potenciales de -0,852V para el electrolito ácido estándar (figura 65), apreciándose un aumento de la densidad de corriente hasta alcanzar un valor máximo (ip), el proceso asignado corresponde a la reacción: $\text{Pb(s)} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$.



a)



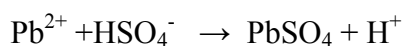
b)



c)

Figura 65. Voltametría cíclica de las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a 20 mV/s y 1,5 %.

A medida que el potencial se hace más positivo que el potencial de pico, la densidad de corriente disminuye, obteniéndose valores de la misma próximos a cero. Dicho proceso involucra la formación de una película de PbSO_4 , siendo este último un compuesto no conductor que se forma de acuerdo con la reacción:



La capa no conductora generada pasiva el electrodo, no encontrándose procesos faradaicos hasta valores muy positivos de potencial. El proceso involucrado en esta reacción redox no es reversible. Este hecho de irreversibilidad se observa, si se tiene en cuenta el proceso contrario, reducción de PbSO_4 a Pb , (Figura 50), ya que en todos los casos estudiados, tanto con o sin aditivos, el proceso es irreversible, teniendo ΔE_p ($E_{pc} - E_{pa}$) $\approx 100\text{mV}$ y las relaciones $i_{pc}/i_{pa} < 1$. Así, se establece, por tanto, que el proceso analizado presenta complicaciones cinéticas debido a la formación de esta capa de PbSO_4 no conductora.

Las figuras 66, 67 y 68, representa la variación de la i_{pico} ($\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$) con la velocidad de barrido, tanto para el electrolito estándar como para las diferentes formulaciones de electrolito empleadas. Además, en la tabla XI se recogen los valores de $i_{\text{pico anódico}}$ y $E_{\text{pico anódico}}$ en función de la concentración. Como puede verse, hay grandes diferencias en los valores de $i_{\text{pico anódico}}$ cuando se añaden los aditivos, siendo el efecto más acusado cuando se aumenta la velocidad de barrido.

Los valores de $i_{\text{pico anódico}}$, en las formulaciones con aditivos al 1,5 %, son superiores para aquellos que tienen menor tamaño de partícula. Esta tendencia se invierte al aumentar el contenido en aditivo. Así, al 2 %, $i_{\text{pico anódico}}$ es mayor para los aditivos de mayor tamaño de partícula. Excepcionalmente aquellas formulaciones al 2 % con aditivos tipo coloidal mantiene la tendencia observada al 1,5 %. Finalmente, al 3 % la tendencia vuelve a la encontrada al 1,5 %, es decir mayores valores de $i_{\text{pico anódico}}$ para formulaciones con menor tamaño de partícula. En general, a cualquier velocidad excepto C1, las $i_{\text{pico anódico}}$ del proceso $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ son mayores con los aditivos, lo que es indicativo de la mayor capacidad del electrodo negativo en la descarga de la batería. Además, este proceso se encuentra muy exaltado a velocidades elevadas, es decir, muy favorecido para aplicación en situación real de descarga rápida de la placa negativa de la batería.

Por otro lado, respecto a $E_{\text{pico anódico}}$, para las formulaciones de electrolito con aditivos al 1,5 % se observan diversas tendencias. Así, en las formulaciones de base sílice en dispersión, éste valor se hace mas negativo, cuanto mayor es el tamaño de partícula, mientras que en el caso de las formulaciones con aditivos coloidales aumenta al disminuir el tamaño. En el caso, de las formulaciones de electrolito con aditivos de base sílice en polvo, sin embargo, se mantiene prácticamente constante. Al 2 %, la $E_{\text{pico anódico}}$ en todas las formulaciones, salvo en aquellas en dispersión tipo PA donde se mantiene constante, aumenta el valor negativo cuanto menor es el tamaño de partícula. Finalmente, al 3 % se estabiliza en todos los casos, salvo en las formulaciones con aditivos tipo PA donde aumenta con el tamaño de partícula. Así, se concluye que el proceso aparece a menores sobrepotenciales en presencia de electrolitos con aditivos, por lo que parece que la formación de PbSO_4 está favorecida. No hay que olvidar que durante la descarga del electrodo poroso la formación de PbSO_4 puede resultar en el bloqueo gradual de la superficie activa del Pb.

En general, se acepta que, en medio ácido, el mecanismo de formación de películas de PbSO_4 a partir de Pb, puede transcurrir de acuerdo a dos mecanismos. El primero se denomina “disolución - precipitación” [122, 123], es decir, formación de la película a partir de la precipitación de iones Pb^{2+} en disolución, que han sido generados por oxidación de Pb y, posteriormente, precipitan por reacción con iones SO_4^{2-} de la disolución. El segundo mecanismo se denomina “formación en estado sólido” [124] y, en éste, la capa es generada en el propio electrodo sólido por ataque directo de los iones SO_4^{2-} a la superficie de Pb. Cuando se observa la relación entre las i_p , E_p y las velocidades de barrido de potencial, se puede pensar en una situación en donde el resultado provenga de tener en cuenta la combinación entre un proceso de oxidación y la pasivación de la superficie de reacción [125, 126], sin embargo, también se podría tratar de una situación explicada mediante un proceso de control difusional. No obstante, la difusión en disolución se descarta, ya que la agitación de la disolución durante las medidas de voltametría no provoca ningún cambio significativo en los resultados. Por otro lado, experimentos realizados en electrodo rotatorio por V. Danel y colaboradores [127] confirman esta misma idea. Otra posibilidad a tener en cuenta, que ya fue propuesta hace tiempo [128] consiste en la difusión de iones Pb^{2+} a través de la película porosa sólida de PbSO_4 . Así, las membranas de PbSO_4 son permeaselectivas, permitiendo el paso de iones H^+ , Pb^{2+} y H_2O pero no de iones SO_4^{2-} . Esto implica que

estos iones esperan al otro lado de la membrana a que los iones Pb^{2+} la atraviesen para formar una nueva capa de $PbSO_4$ por reacción química. Si se calcula la carga involucrada en el pico de oxidación del proceso, esta es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la carga teórica involucrada para convertir todo el Pb superficial de una superficie lisa de Pb a $PbSO_4$ [129], invalidando por tanto la hipótesis de decrecimiento de superficie activa por pasivación del electrodo.

A partir de los resultados obtenidos se construyeron las figuras 66, 67 y 68. Se obtienen una dependencia lineal entre i_p y $v^{1/2}$ analizándose los valores de las pendientes. Los valores más altos corresponden a las formulaciones con electrolito de mayor tamaño de partícula en la concentración de 1,5 %. En el estudio de procesos irreversibles se tiene que la relación lineal encontrada entre i_p y $v^{1/2}$ cumple la ecuación dada a continuación [130]:

$$i_p = (2.99 \cdot 10^5) \cdot n \cdot (\alpha \cdot n_a)^{1/2} \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0^* \cdot v^{1/2} \quad (Ec.9)$$

donde “ i_p ” corresponde al pico de la densidad de corriente en $A \cdot cm^{-2}$, “ n ” al número de electrones por molécula oxidada o reducida, “ α ” al coeficiente de transferencia, “ n_a ” al número de electrones transferidos en la etapa determinante de la velocidad del proceso, “ D_0 ” al coeficiente de difusión del proceso estudiado en cm^2/s , “ C_0^* ” a la concentración de la especie en mol/l y “ v ” a la velocidad de barrido en V/s. Si bien i_p es proporcional a $D^{1/2}$ de acuerdo con la Ec.9, hay que considerar que también existe dependencia de α con el potencial, por lo que habrá que tener en cuenta este parámetro a la hora de determinar el valor del coeficiente de difusión del proceso.

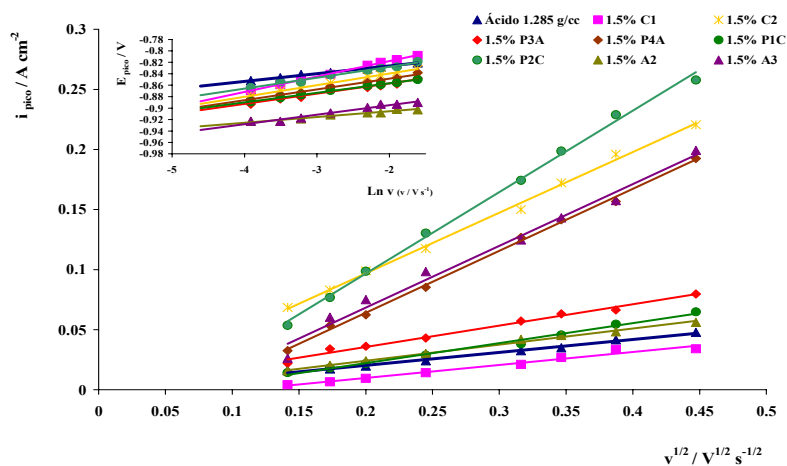


Figura 66. Variación de i_p con la velocidad de barrido en las formulaciones al 1,5 %.

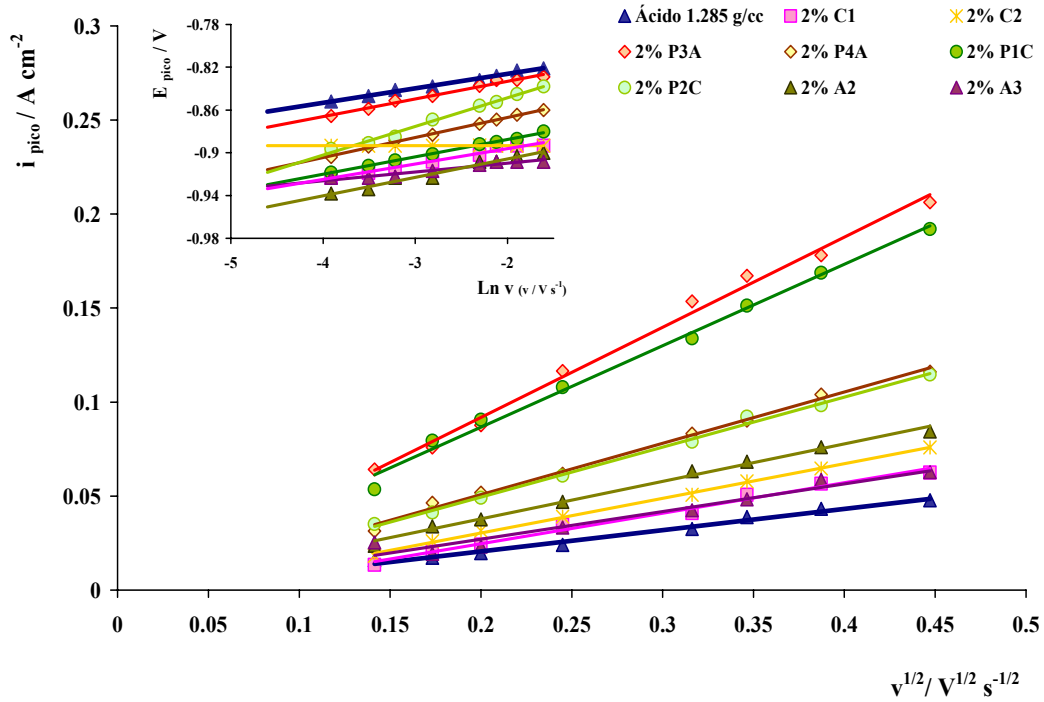


Figura 67. Variación de i_p con la velocidad de barrido en las formulaciones al 2 %.

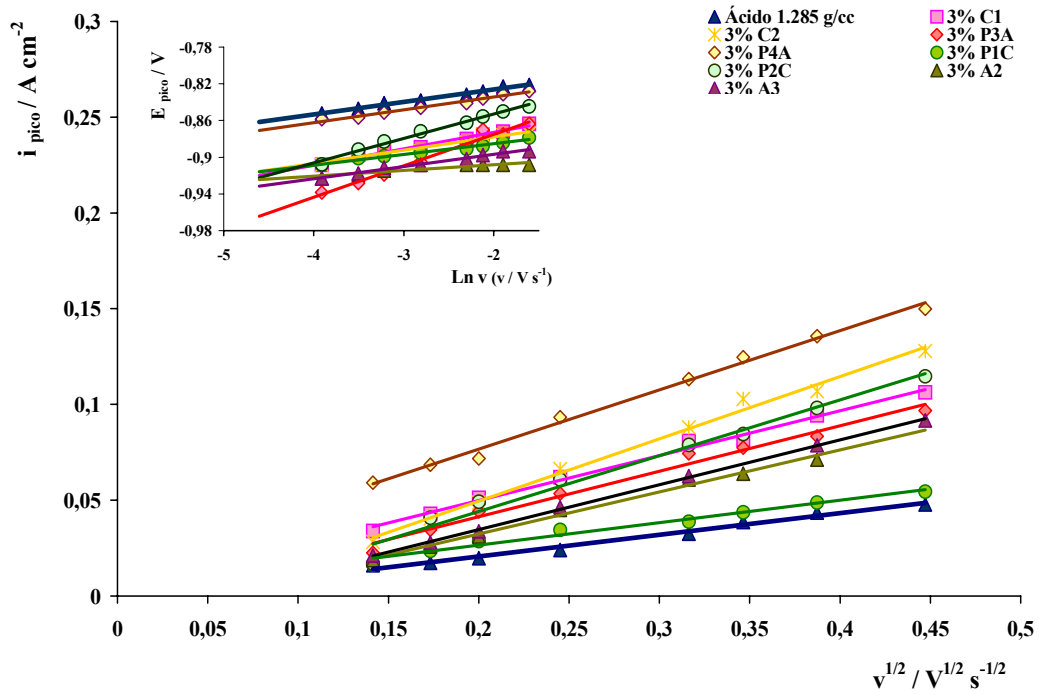


Figura 68. Variación de i_p con la velocidad de barrido en las formulaciones al 3 %.

Tabla XI. $i_{\text{pico anódico}}$ y $E_{\text{pico anódico}}$ a 20 mV/s para las diferentes formulaciones de electrolito a las diferentes concentraciones estudiadas.

Compuesto / concentración	$i_{\text{pico anódico}} / \text{mA cm}^{-2}$			$E_{\text{pico anódico}} / \text{V}$		
	1,5 %	2 %	3 %	1,5 %	2 %	3 %
Ácido	15,984			-0,852		
C1	4.156	13.441	33.993	-0.869	-0.923	-0.908
C2	68.491	18.269	28.283	-0.878	-0.893	-0.908
P3A	22.022	64.145	22.566	-0.893	-0.866	-0.938
P4A	32.586	31.461	59.211	-0.884	-0,904	-0.859
P1C	14.861	53.659	16.507	-0.889	-0.919	-0.908
P2C	53.621	35.156	16.508	-0.864	-0.896	-0.908
A2	15.684	23.671	18.789	-0.923	-0.938	-0.923
A3	26.221	25.442	21.211	-0.923	-0.923	-0.923

La linealidad encontrada entre i_p y $v^{1/2}$, ya ha sido reportada anteriormente [130]. En algunos trabajos se encuentran dos pendientes si bien, es posible, que esta situación se observe a menores velocidades de barrido que las estudiadas aquí (20 - 200 mV). Parece claro que el control por difusión del proceso es operativo en tiempos cortos de reacción, es decir a altas velocidades de barrido. En varios casos se obtuvieron valores de ordenada del origen negativos, lo que parece contradecir la Ec.5, pero ha de tenerse en cuenta la posible generación residual de hidrógeno que puede producirse en el potencial de comienzo de oxidación del Pb. Así, en la evaluación del coeficiente de difusión no se ha realizado ninguna corrección debido a este efecto.

Finalmente, se analizó la variación del potencial de pico anódico ($E_{p,a}$) respecto a $\ln v$, (insertado de las figuras 67, 68, y 69) para las diferentes concentraciones de aditivos en el electrolito. Como puede observarse, dicho parámetro es dependiente de la velocidad de barrido, lo que implica finalmente, que la reacción de formación de PbSO_4 a partir de Pb no puede considerarse reversible en el rango de barrido establecido. La relación entre E_p y v en dichos procesos viene dada por la ecuación [100]:

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} (0.780 + \ln(D_0^{1/2}/k^0)) + \ln(\alpha n_a F v / RT)^{1/2} \quad (\text{Ec.10})$$

siendo “ E_p ” el potencial de pico expresado en V, “ E^0 ” el potencial formal del electrodo, “ k^0 ” la constante estándar del proceso, “ T ” la temperatura en K, “ R ” la constante de los gases y “ F ” la constante de Faraday.

En las medidas realizadas, se encontró que, en general, E_p depende de la velocidad de barrido. Así, el valor de la pendiente de la relación E_p frente a $\ln v$, puede ser indicativo del sobrepotencial de descarga, con lo que valores bajos de pendiente significan bajos sobrepotenciales de descarga. Una demanda rápida en descarga con bajos sobrepotenciales puede ser interesante a la hora de mejorar las prestaciones del dispositivo.

Teniendo en cuenta ambas ecuaciones (9, 10) se calcularon los coeficientes de difusión del proceso de oxidación y los coeficientes de transferencia, “ α ”, que se encuentran recogidos en las tablas XII - XIII. Por otra parte, “ C^0 ” fue calculada considerando que la densidad superficial del Pb era análoga a la densidad en volumen. De este modo, se calcularon los coeficientes de difusión de los iones Pb^{2+} en la membrana de $PbSO_4$, siendo todos del orden de 10^{-10} y 10^{-11} $cm^2 \cdot s^{-1}$ como puede verse en la tabla XV y, al menos cuatro ordenes de magnitud menor que $D_{Pb^{2+}}$ en disolución. Por tanto, parece que la difusión de los iones se realiza a través de la membrana sólida, no en la disolución. También se puede indicar, que quizás los valores obtenidos son muy bajos, debido a un parcial recubrimiento con una capa de $PbSO_4$ inicial, incluso la densidad de Pb superficial no tiene por qué ser idéntica a la densidad en volumen introducida en los cálculos. Ahora bien, el interés está más en conocer las tendencias de las variaciones del coeficiente de difusión que el valor exacto del mismo. En todos los casos, se obtienen coeficientes de difusión mayores que en el electrolito ácido estándar. Así, se pone de manifiesto la influencia de la superficie específica y del tamaño de partícula de las formulaciones estudiadas. Al 1,5 % de aditivo en el electrolito, las formulaciones de mayor tamaño de partícula conducen a valores de coeficientes de difusión similares al ácido estándar, destacando la formulación con aditivo A2 y C1. Por otra parte, los aditivos de menor tamaño de partícula aumentan considerablemente el coeficiente de difusión. Este aumento, podría relacionarse con la porosidad de la membrana así como, con el tamaño de la especie que difunde. En los casos estudiados se parte de la misma concentración de ácido sulfúrico, con lo que la cantidad de agua con la que los iones Pb^{2+} se hidratan debe ser parecida. La única posibilidad de cambio, puede encontrarse en la modificación de la porosidad de la membrana que, a su vez, se puede relacionar

con la composición de la disolución [131]. De este modo, se podría sugerir que los aditivos de menor tamaño de partícula generan membranas más porosas, con lo que permiten un mejor acceso a los iones plomo para realizar en la interfase, al otro lado de la membrana, la reacción química de precipitación. Este hecho hará que aumente la capacidad de la placa negativa de la batería en condiciones de descarga a alta velocidad de trabajo. También se observó como la adición de aditivos mejoraba la aceptación de carga por parte de la placa negativa, ver figura 53, se alcanzan grandes valores de $i_{p \text{ catódico}}$ del proceso inverso al analizado.

Al 2 % la tendencia cambia. Las formulaciones de electrolito con aditivos de menor tamaño de partícula presentan coeficientes de difusión menores y, más parecidos al ácido convencional. En este caso, cabe destacar, que el coeficiente de difusión para la formulación de electrolito con aditivo de tipo C2 no se ha podido calcular ya que E_{pico} se mantiene constante con la velocidad. Además, de nuevo la formulación con aditivo de base sílice coloidal junto con la formulación con aditivo tipo A3 conducen a resultados bastante parecidos a la formulación de electrolito de ácido sin aditivos.

Tabla XII. Coeficiente de difusión y coeficientes de transferencia de carga calculados a 1,5 %, 2 % y 3 % a 25 °C.

Formulación de electrolito	BET (m ² / g) / Tamaño de partícula (nm)	D ₀ (cm ² s) 1,5%	D ₀ (cm ² s) 2%	D ₀ (cm ² s) 3%	α 1,5%	α 2%	α 3%
Ácido		1,11 · 10 ⁻¹¹			0,98		
C1	230 / -	1,89 · 10 ⁻¹¹	2,88 · 10 ⁻¹¹	6,82 · 10 ⁻¹¹	0,69	0,91	0,87
C2	750 / 4	3,69 · 10 ⁻¹⁰		9,30 · 10 ⁻¹¹	0,79		1,02
P3A	200 / 12	3,65 · 10 ⁻¹¹	3,58 · 10 ⁻¹⁰	2,06 · 10 ⁻¹⁰	0,88	0,84	0,63
P4A	300 / 7	3,64 · 10 ⁻¹⁰	9,13 · 10 ⁻¹¹	1,15 · 10 ⁻¹⁰	0,82	0,84	0,96
P1C	200 / 12	3,42 · 10 ⁻¹¹	1,94 · 10 ⁻¹⁰	1,44 · 10 ⁻¹¹	0,87	0,89	0,99
P2C	380 / 7	6,09 · 10 ⁻¹⁰	1,31 · 10 ⁻¹⁰	5,57 · 10 ⁻¹¹	0,82	0,71	1,08
A2	200 / 12	1,66 · 10 ⁻¹¹	5,96 · 10 ⁻¹¹		1,02	0,79	
A3	300 / 7	3,21 · 10 ⁻¹⁰	1,49 · 10 ⁻¹¹	5,98 · 10 ⁻¹¹	0,78	1,25	0,92

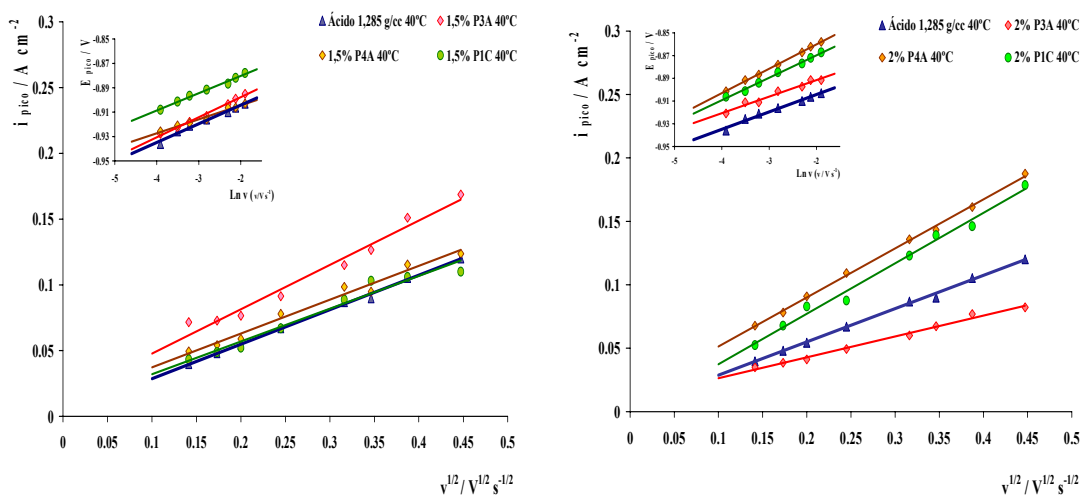
Al aumentar la concentración al 3 % de aditivos, los coeficientes de difusión vuelven a ser menores para las formulaciones de electrolito con aditivos de base sílice de mayor

tamaño de partícula, salvo para las formulaciones con aditivos de base sílice tipo coloidal y tipo PA, donde ocurre lo contrario.

En cuanto al valor del coeficiente de transferencia “ α ” se puede ver en la tabla XII, como al 1,5 % los valores más parecidos al ácido son los obtenidos para las formulaciones con los aditivos tipo P3A y A2. Este parámetro se obtiene para la relación existente entre E_{pico} frente a $\ln v^{1/2}$ (Ec. 10). Valores altos del coeficiente de transferencia de carga, “ α ”, surgen de pendientes bajas de la relación anteriormente indicada. Este parámetro se relaciona con el sobrepotencial de descarga ya que $(2,3 \cdot R \cdot T / \alpha \cdot n \cdot F = \text{pendiente (mV)})$. Al menos cualitativamente “ α ” podría ser indicativo del grado de descarga profunda del dispositivo dentro de un potencial específico de corte. Por lo tanto, valores altos implican bajos sobrepotenciales en régimen de descarga profunda. Cuando aumenta la concentración de aditivo al 2 %, generalmente “ α ” decrece, incrementando de nuevo cuando se llega al 3 % de aditivo.

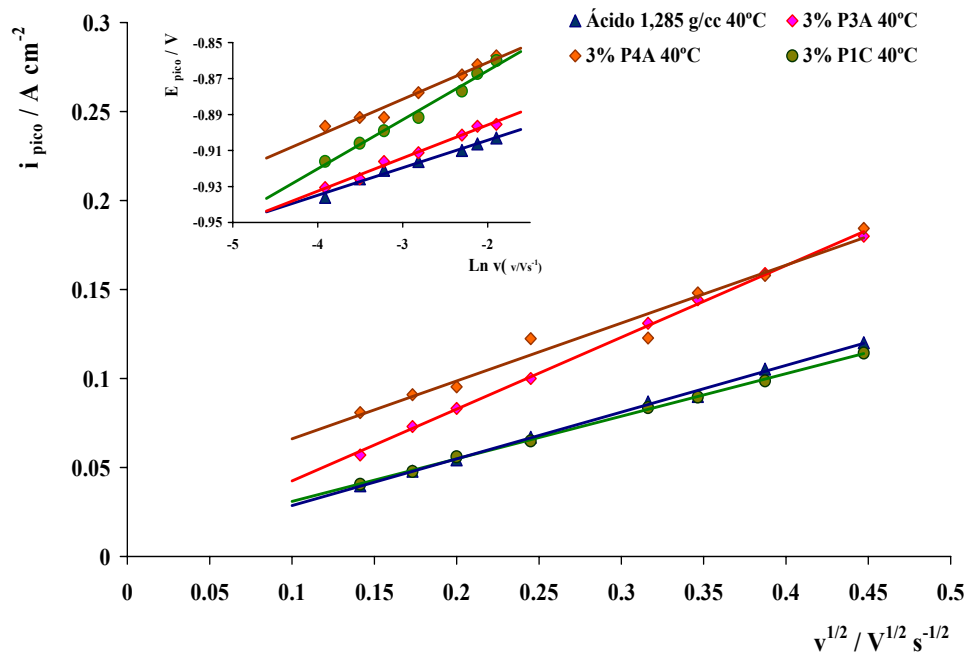
Este mismo estudio se ha llevado a cabo a 40 y 60 °C para P3C, P4A y P1C, con el fin de conocer la influencia de la temperatura en los parámetros anteriormente indicados. La tabla XV recoge los valores de $i_{\text{pico anódico}}$ y $E_{\text{pico anódico}}$ a 20 mV/s en función de la concentración. Además, en las figuras 69 - 70 se representan las $i_{\text{pico anódico}}$ en función de la $v^{1/2}$ así como, E_p frente a $\ln v$. En estos casos, se puede indicar que tanto a 40 °C como a 60 °C, la formulación de electrolito con aditivo de base sílice tipo P1C en las concentraciones estudiadas, salvo al 2 %, conduce a los valores más parecidos de $i_{\text{pico anódico}}$ obtenidos para la formulación de electrolito ácido. Respecto al $E_{\text{pico anódico}}$, la formulación de electrolito con aditivo P1C aparece a potenciales más anódicos, entre 8 y 10 mV más positivos, siendo esta diferencia de 10 - 15 mV negativos.

A 40 °C, la formulación de electrolito con aditivo P4A presenta el potencial de pico (E_p) a ser 40 mV más positivo que el ácido mientras que, para la formulación P3A éste aumento es de aproximadamente 15 mV. Sin embargo, a 60 °C, los E_p siempre se encuentran desplazados catódicamente, al menos -20 mV en el caso de mayor cambio.



a)

b)



c)

Figura 69. Variación de i_p con la velocidad de barrido a 40 °C para las formulaciones de electrolito: a) 1,5 %; b) 2 % y c) 3%.

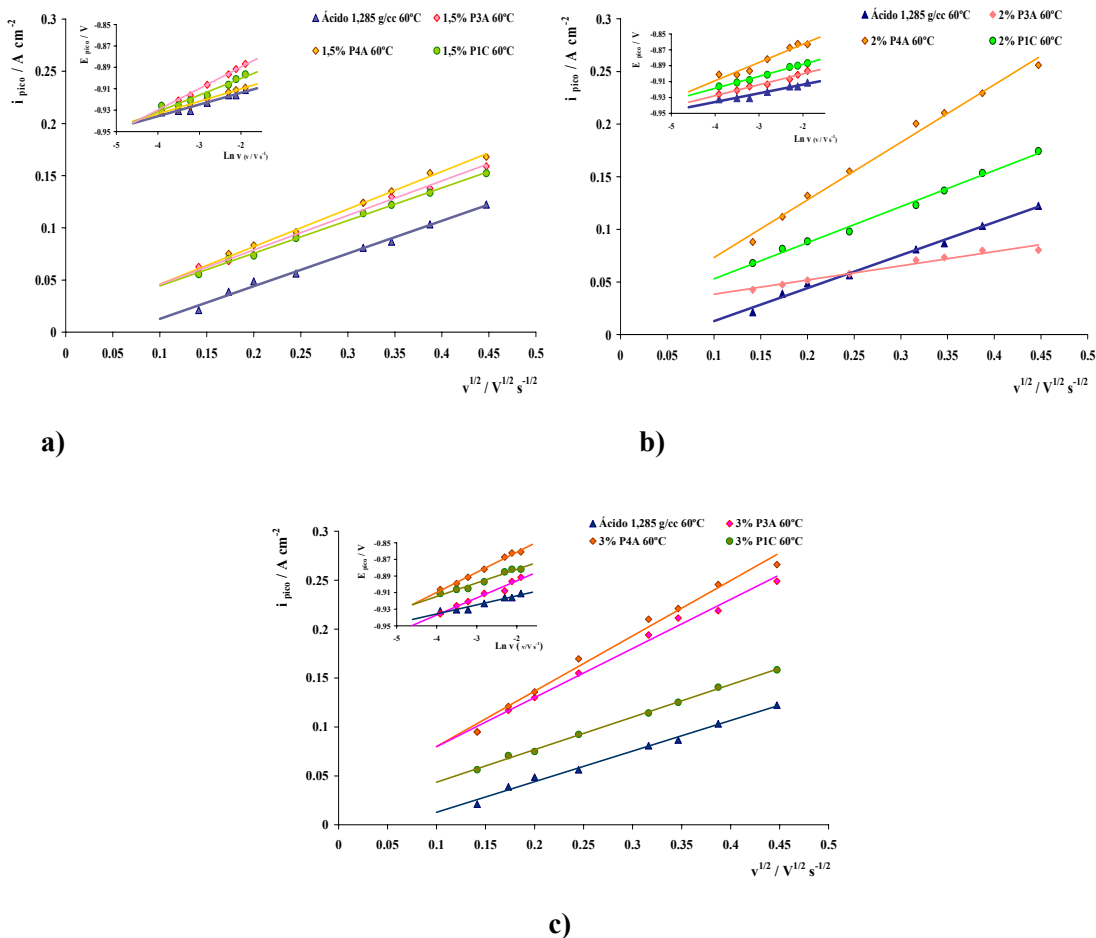


Figura 70. Variación de i_p con la velocidad de barrido a 60 °C para las formulaciones de electrolito: a) 1,5 %; b) 2 %; c) 3 %.

Tabla XIII. i_{pico} anódico y E_{pico} anódico a 20 mV/s para las diferentes formulaciones de electrolito a las diferentes concentraciones estudiadas tanto a 40 °C como a 60 °C.

Temperatura	Compuesto / concentración	i_{pico} anódico / mA cm ⁻²			E_{pico} anódico / V		
		1,5 %	2 %	3 %	1,5 %	2 %	3 %
40 °C	Ácido 1,285 g/cm ³	39,834	39,834	39,834	-0,936	-0,936	-0,936
	P3A	71,638	34,983	57,052	-0,928	-0,921	-0,931
	P4A	49,374	67,717	80,888	-0,926	-0,901	-0,896
	PIC	43,239	52,426	40,668	-0,911	-0,906	-0,916
60 °C	Ácido 1,285 g/cm ³	21,202	21,202	21,202	-0,916	-0,916	-0,916
	P3A	62,577	42,596	94,961	-0,926	-0,926	-0,936
	P4A	57,759	87,594	95,019	-0,931	-0,916	-0,906
	PIC	55,445	67,849	56,345	-0,926	-0,916	-0,911

Considerando de nuevo las ecuaciones (9, 10) se calcularon los coeficientes de difusión del proceso $Pb \rightarrow PbSO_4$ y, los coeficientes de transferencia, “ α ”, que se encuentran recogidos en las tablas XIV - XV. Tanto a 40 °C como a 60 °C, la formulación de electrolito con aditivo de base sílice tipo P3A al 2 % conduce a menores valores de coeficientes de difusión incluso, que el ácido. El comportamiento del aditivo P3A al 2 % consiste en un decrecimiento importante del coeficiente de difusión, “D”, siendo a esta concentración tanto a 40 como a 60 °C, inferiores que los obtenidos para el ácido estándar.

Tabla XIV. Coeficiente de difusión y coeficientes de transferencia de carga calculados a 40 °C y 60 °C.

Formulación de electrolito	BET (m ² / g) / Tamaño de partícula (nm)	D ₀ (cm ² s) 40 °C	D ₀ (cm ² s) 60 °C	α 40 °C	α 60 °C
Ácido		$6,87 \cdot 10^{-11}$	$8,46 \cdot 10^{-11}$	0,97	1,00
1,5% P3A	200 / 12	$1,40 \cdot 10^{-10}$	$1,63 \cdot 10^{-10}$	0,92	0,80
2% P3A	200 / 12	$3,35 \cdot 10^{-11}$	$2,41 \cdot 10^{-11}$	0,93	0,95
3% P3A	200 / 12	$2,29 \cdot 10^{-10}$	$4,80 \cdot 10^{-10}$	0,82	0,77
1,5% P4A	300 / 7	$5,69 \cdot 10^{-11}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	1,07	1,08
2% P4A	300 / 7	$2,15 \cdot 10^{-10}$	$5,42 \cdot 10^{-10}$	0,80	0,71
3% P4A	300 / 7	$1,71 \cdot 10^{-10}$	$6,89 \cdot 10^{-10}$	0,79	0,71
1,5% PIC	200 / 12	$8,38 \cdot 10^{-11}$	$1,45 \cdot 10^{-10}$	0,98	0,85
2% PIC	200 / 12	$2,10 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-10}$	0,84	0,89
3% PIC	200 / 12	$1,09 \cdot 10^{-10}$	$1,30 \cdot 10^{-10}$	0,69	0,88

En general, se puede concluir que tanto el coeficiente de difusión, “D₀”, como el coeficiente de transferencia de carga “ α ”, aumentan en casi todos los casos con la temperatura, al igual que sucede en el electrolito estándar de ácido. Así, por un lado se facilita el proceso de difusión a través de la membrana, salvo al 2 % donde se observan ciertos cambios y, por otra parte se obtienen menores sobrepotenciales en régimen de descarga profunda.

De este modo, mediante los estudios electroquímicos se ha observado, en general que:

- Las nuevas formulaciones de electrolito son estables en las condiciones de operación de la batería. Sin embargo, se observan desplazamientos de los sobrepotenciales de hidrógeno y oxígeno, diferentes en función del tamaño de partícula y la superficie específica del aditivo. Así, en general, a excepción de las formulaciones con sílice pirogénica en dispersión de uno de los fabricantes (tipo PC), se produce un desplazamiento del sobrepotencial de evolución de hidrógeno hacia potenciales más anódicos, mientras que en el caso del oxígeno no se pueden concluir tendencias claras. Además, los procesos $\text{Pb} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$ y $\text{PbO}_2 \leftrightarrow \text{Pb}$ también se ven afectados: en general se produce un aumento de la intensidad de los picos, siendo éste mayor con los aditivos de menor tamaño de partícula. Sin embargo, en los electrolitos que contienen un 2 % de sílice se observa un comportamiento diferente, posiblemente debido a que la estructura no es homogénea. Finalmente al 3 % la tendencia se invierte, siendo equivalente a la observada al 1,5 %.
- En relación a los coeficientes de difusión para el proceso $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ se ha observado que también se encuentran muy influenciados por el tamaño de partícula y la superficie específica del electrolito así como, por la concentración y la temperatura. De esta manera, aparecen diferentes tendencias en función de la concentración del aditivo en el electrolito: al 1,5 % los aditivos de mayor tamaño de partícula conducen a valores más parecidos al ácido estándar; al 2 % esta tendencia se invierte; y al 3 % vuelve en general a la tendencia observada al 1,5 %. En cuanto a la temperatura, en líneas generales provoca un aumento del coeficiente de difusión.

La exposición de resultados y discusión, tanto de este apartado como del estudio de conductividad, se han basado en el análisis de plomo puro como electrodo de trabajo. Ahora bien, las aplicaciones comerciales de las placas positivas y negativas de la batería contienen pequeñas cantidades de otros compuestos conocidos como “expanders” que son añadidas intencionadamente, con el fin de asegurar una mejora de las prestaciones. De este modo, si bien es posible que estos aditivos puedan modificar en cierta medida los resultados expuestos, éstos nos han permitido diagnosticar, en cierto modo, el comportamiento “a priori” de los distintos aditivos empleados. A continuación, se exponen los ensayos realizados en batería real.

16. Ensayos de baterías.

En paralelo a los ensayos reológicos, físico-químicos y electroquímicos y, debido al interés de diferentes fabricantes de automóviles en este tema, se realizaron varias series de ensayos en baterías de los tipos A y B descritos anteriormente, con capacidades nominales de 65 y 60 Ah, respectivamente. Estos estudios de las diferentes formulaciones de electrolito en baterías se realizaron con el fin de, por un lado, determinar la influencia de la composición y tipo de aditivo de estas formulaciones en los parámetros estudiados (características iniciales, arranque, capacidad y, ciclos de vida), así como para estudiar su influencia en los mecanismos de degradación de las mismas.

16.1. Estudio preliminar de formulaciones de electrolito con diferentes compuestos de sílice en baterías tipo A.

En primer lugar, se realizó un estudio preliminar no exhaustivo en baterías tipo A de 65 Ah con formulación de electrolito con aditivos de sílice al 1,5 % con el fin de establecer el efecto de los diversos tipos de sílice estudiados en las prestaciones de las baterías: capacidad, arranque, ciclos de vida, etc..., utilizando baterías con el electrolito original de ácido sulfúrico (ρ : 1,285 g/cm³) como referencia.

En este caso el llenado de las mismas con el electrolito se realizó de manera manual por gravedad, de ahí que sólo se ensayaran electrolitos preparados con aditivos de base sílice en dispersión. En ningún caso y, de acuerdo con los resultados de los ensayos realizados, se detectaron problemas de falta de homogeneidad debido a la mayor viscosidad de los electrolitos con sílice con respecto al electrolito convencional.

- *Caracterización inicial.*

En primer lugar se llevó a cabo una inspección visual de las baterías, así como, la medida del peso, tensión a circuito abierto y, resistencia interna inicial con el fin de observar posibles cambios en estos parámetros [94, 132]. Así, aunque cabría esperar un incremento de la resistencia interna (R_i) al añadir sílice al electrolito por impedimento de difusión iónica en este caso y debido a que la proporción de sílice utilizada no conduce a una “gelificación” del electrolito pero sí a un aumento de la viscosidad del

mismo, no se observa dicho problema encontrándose que los valores obtenidos para la R_i se encuentran en el rango de las baterías con electrolito ácido convencional.

En la tabla XV se recogen los resultados obtenidos para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito utilizado.

Tabla XV. Peso, resistencia interna y tensión para las baterías plomo-ácido de 65 Ah con diferentes formulaciones de electrolito.

Electrolito	Peso (g)	R_i (m Ω)	Tensión (V)
Ácido	17358 \pm 80	3,47 \pm 0,03	12,68 \pm 0,01
1,5% C1	17500 \pm 22	3,47 \pm 0,05	12,59 \pm 0,01
1,5 % C2	17370 \pm 57	3,49 \pm 0,01	12,64 \pm 0,01
1,5% P3A	17384 \pm 16	3,70 \pm 0,23	12,68 \pm 0,01
1,5% P4A	17463 \pm 10	3,67 \pm 0,19	12,67 \pm 0,01
1,5% P1C	17416 \pm 3	3,74 \pm 0,07	12,65 \pm 0,01
1,5 % P2C	17573 \pm 63	3,53 \pm 0,01	12,60 \pm 0,01

Se puede observar cómo las baterías con electrolito de base sílice, en general salvo para las baterías con aditivos coloidales tipo C, presentan valores de resistencia interna ligeramente superiores al electrolito estándar de ácido. Estos valores son superiores en aquellas formulaciones con aditivos de mayor tamaño de partícula y, por lo tanto, menor superficie específica.

En cuanto a las características iniciales de capacidad (3 ensayos consecutivos consistentes en descarga a 3,25 A, 25 °C, hasta 10.5 V - figura 71) y arranque en frío según norma Europea anteriormente descrita en el apartado experimental (descarga a 590 A, 10 s / reposo 10 s / descarga a 355 A hasta 6 V - figura 72), se ha observado que las baterías con electrolitos preparados con dispersiones acuosas de sílices pirogénicas (familias PA y PC) y, dentro de las mismas, las baterías con electrolito tipo PC presentan mejores resultados y más homogéneos que las baterías con electrolitos preparados con sílices coloidales (familia C). Así, en las formulaciones de sílice pirogénica, se obtiene una reducción en la capacidad de descarga entorno al 1 %, mientras que en las sílices coloidales, anteriormente mencionadas, la reducción en la capacidad de descarga se sitúa alrededor del 5 %.

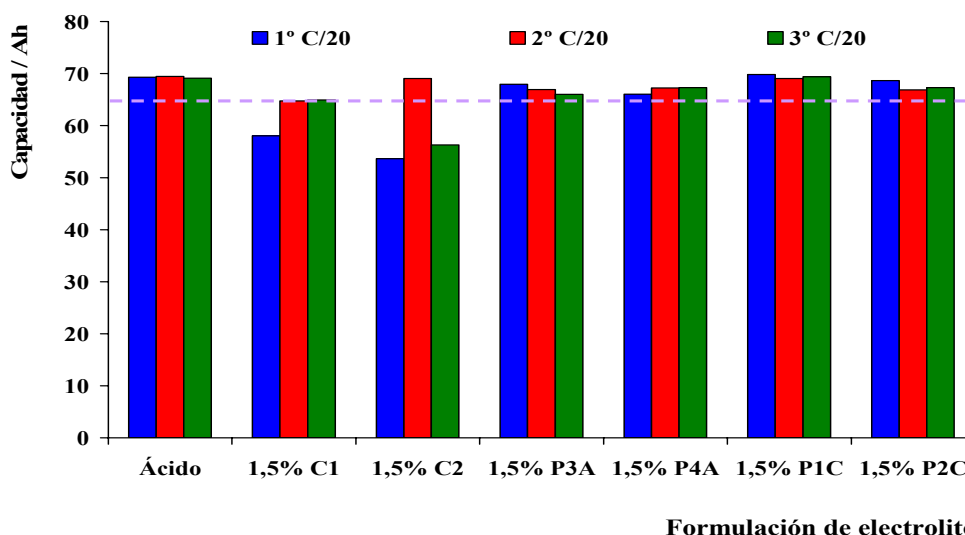


Figura 71. Ensayo de capacidad en baterías de 65 Ah con distinta formulación de electrolito.

Por otro lado y, al igual que en el caso anterior, el arranque en frío de las baterías con dispersiones acuosas de sílices pirogénicas y, entre estas las de tipo PC presentan valores más homogéneos de duración en el arranque. Por otro lado, de nuevo las baterías con electrolito con sílice coloidal conducen a los valores más bajos. A pesar de todo, se observa que en la concentración considerada en este estudio (1,5 %) la sílice, en general, no disminuye el arranque en frío de las baterías como se había observado en algunas experiencias anteriores [96, 133], sino que al contrario, en algunos casos como en las familias de sílices en dispersión (PA y PC) mejora.

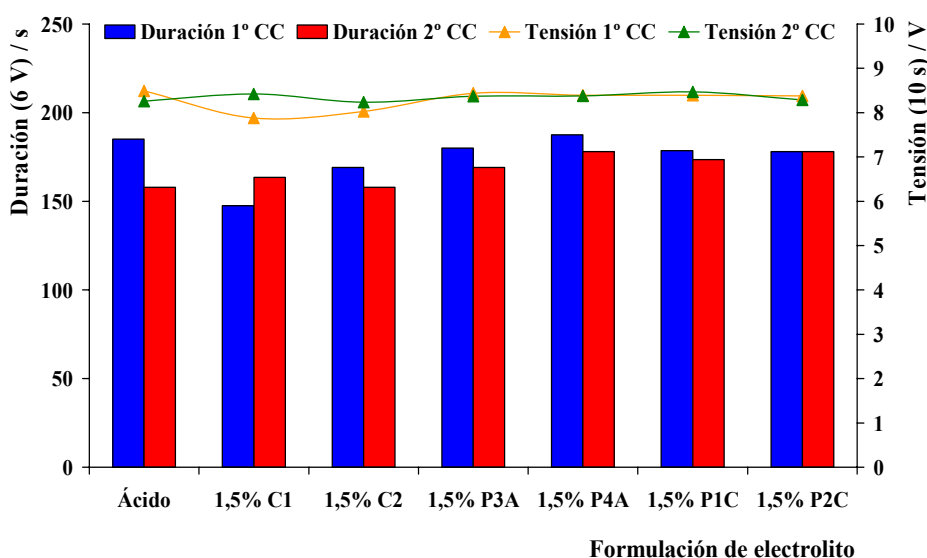


Figura 72. Arranque en frío de las baterías de 65 Ah con los diferentes aditivos.

- *Ciclos de vida a 17,5 % de profundidad de descarga y 50 % de estado de carga.*

Tras la caracterización inicial de las baterías, se llevó a cabo el ensayo de ciclos de vida al 17,5 % de profundidad de descarga con el fin de observar si la modificación del electrolito mejoraba los resultados obtenidos con las baterías que contenían electrolito estándar tipo ácido.

La figura 73 muestra la evolución de la capacidad de control, medida después de cada unidad de vida (85 ciclos), en función del número de ciclos de vida realizados por la batería. Se pone de manifiesto que, en general, las baterías con electrolito con sílice pirogénica en dispersión presentan valores de capacidad superiores a la batería de ácido estándar, ligado a un incremento de la vida con estos aditivos, mientras que la adición de sílice coloidal conduce a menor vida (C1) y menor capacidad (C2). Además, en las baterías con electrolito de sílice pirogénica mientras que la duración es mayor cuanto mayor es el tamaño de partícula (menor superficie específica) los valores de capacidad inicial son más altos a menor tamaño de partícula (mayor BET) lo que concuerda, con los resultados electroquímicos ($i_{\text{pico anódico}}$, E_{H_2} y D_0) obtenidos en plomo puro.

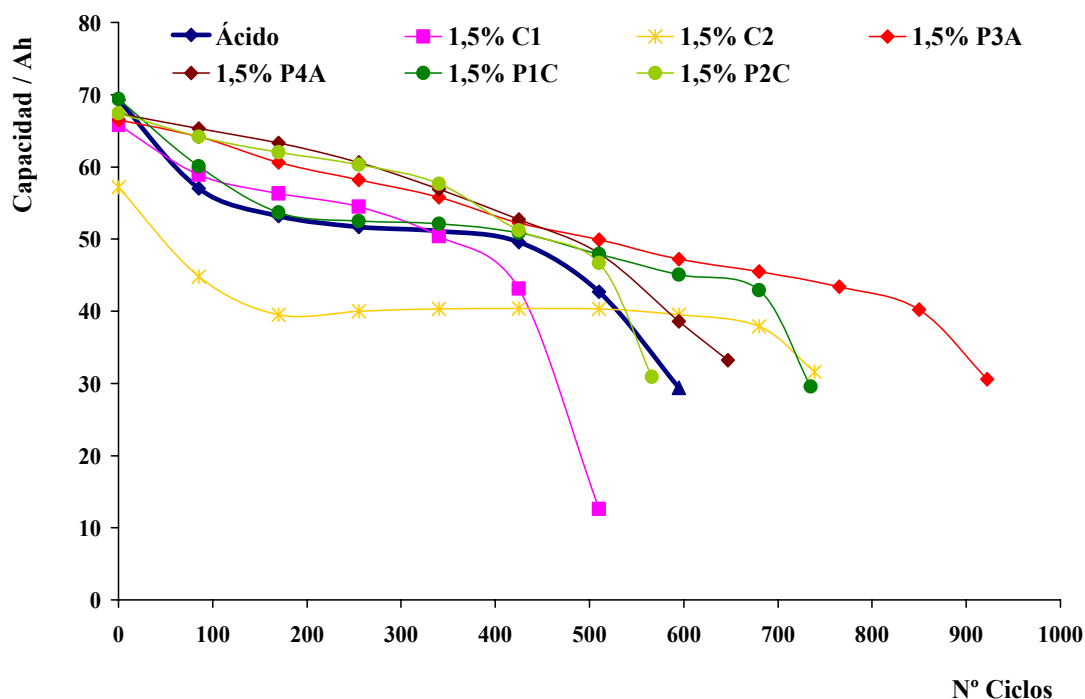


Figura 73. Evolución de la capacidad a lo largo de la vida en baterías con distintas formulaciones de electrolito.

En la figura 74 se representa la evolución de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de vida para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas. Se observa que todas las baterías con electrolito de base sílice presentan tensiones finales de descarga superiores a las de la batería con electrolito ácido estándar, siendo además superior para los electrolitos de sílice pirogénica de menor tamaño de partícula (mayor superficie específica), lo cual coincide con lo observado en la evolución de la capacidad. A su vez, las baterías con aditivos de sílice pirogénica en dispersión presentan mejores resultados que las de sílice coloidal al igual que en el caso de la evolución de la capacidad.

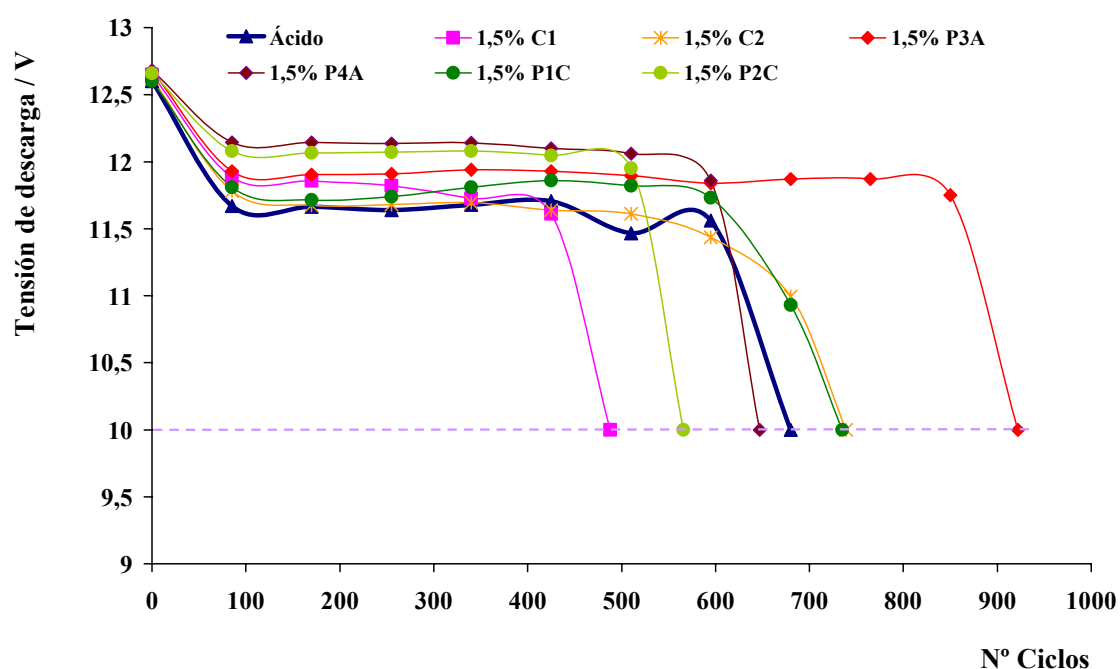


Figura 74. Evolución de la tensión final de descarga a lo largo de la vida en baterías con distintas formulaciones de electrolito.

Por otra parte, en la medida de la resistencia interna a lo largo del ensayo de vida (figura 75) no se aprecia un incremento importante de la misma, salvo en el caso de la batería con el electrolito con aditivo tipo C1, lo que indica que en los demás casos durante el ensayo de las baterías, no se producen fenómenos de corrosión o sulfatación significativos, a excepción del caso anteriormente indicado, lo cuál podría ser debido a que esta dispersión coloidal está estabilizada con iones cloruro, que pueden producir corrosión de las rejillas o de las conexiones de plomo.

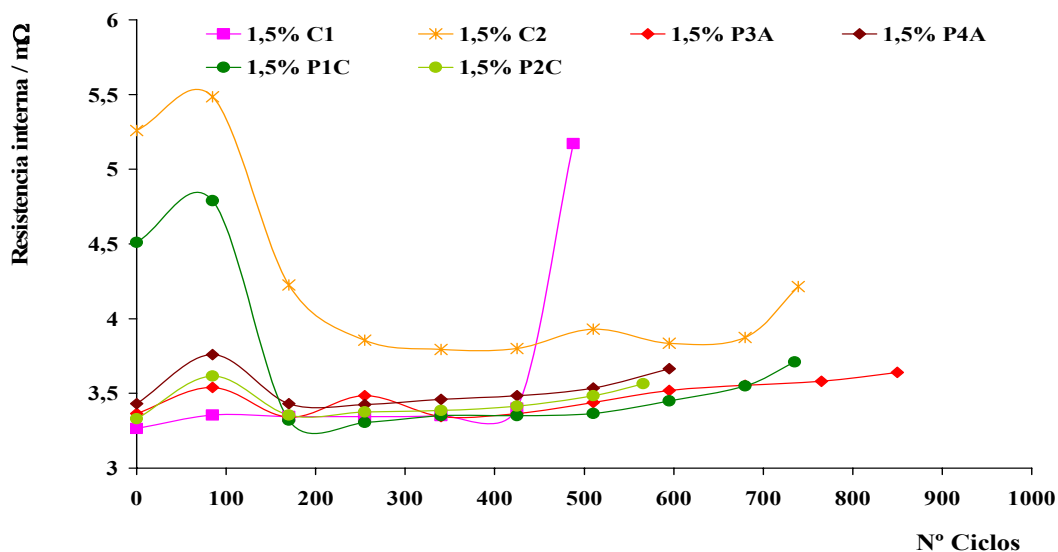


Figura 75. Evolución de la resistencia interna a lo largo de la vida en baterías con distintas formulaciones de electrolito.

Finalmente, se ha observado que, en el caso de electrolitos preparados con aditivos de tamaño pequeño de partícula como el P2C y el P4A el consumo de agua (figura 76) es superior al de las baterías con electrolitos obtenidos a partir de sílices con tamaño de partícula mayor de 12 nm y que en la batería con el electrolito estándar. Este hecho coincide con los resultados observados en el análisis electroquímico de los sobrepotenciales de oxígeno e hidrógeno al 1,5% en los que los aditivos con menor tamaño de partícula presentaban potenciales de hidrógeno más anódicos.

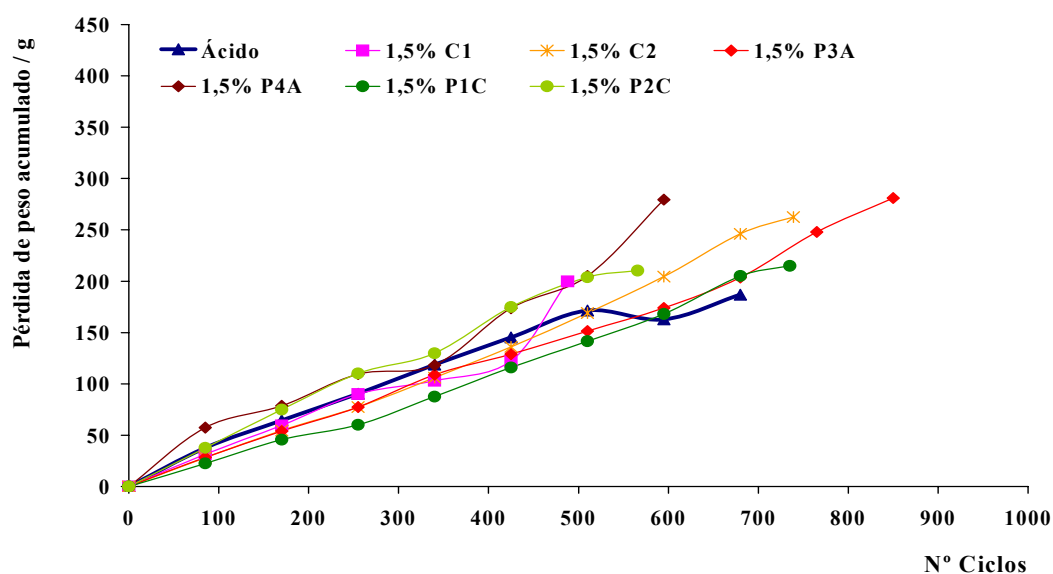


Figura 76. Pérdida de peso acumulada a lo largo de la vida en baterías con distintas formulaciones de electrolito.

De este modo y, finalmente, con los resultados obtenidos a lo largo de los ensayos realizados en las baterías tipo A de 65 Ah con las diferentes formulaciones de electrolito, se deduce que las formulaciones de electrolito con aditivos al 1,5 % P3A y P1C son las que conducen a mejores resultados en las baterías lo que coincide con los resultados obtenidos mediante las diferentes medidas realizadas en los electrolitos, en los que se dedujo que los electrolitos con aditivos al 1,5 % P3A y P1C conducirían en un principio a mejores prestaciones en baterías por sus menores energías de activación (en el caso del P3A) y, mejores conductividades (P3A y P1C). Además, este hecho se observó por los valores obtenidos en el estudio electroquímico realizado en las formulaciones al 1,5 %.

16.2. Ensayos eléctricos de baterías tipo B de 60 Ah con diferentes formulaciones de electrolito.

Un estudio más exhaustivo de las formulaciones de electrolito con diferentes tipos de sílice y proporciones de los mismos se llevó a cabo en las baterías de 60 Ah tipo B de características anteriormente descritas.

Así, en esta etapa se estudiaron compuestos de sílice pirogénica en dos presentaciones posibles: en polvo y en dispersión, estos últimos, como ya también anteriormente se ha indicado, de dos fabricantes diferentes. Se desechó continuar el estudio con compuestos de sílice coloidal por los peores resultados obtenidos no sólo en el estudio previo en baterías de 65 Ah, sino también en los estudios reológicos, físico-químicos y electroquímicos realizados. Por otra parte, comparando las sílices pirogénicas en polvo y en dispersión acuosa, estas últimas no sólo presentan la ventaja en cuanto a la preparación del electrolito se refiere, siendo ésta más sencilla, sino que además, conducen a valores de conductividad y viscosidad más parecidos a los del electrolito estándar de ácido sulfúrico 1,285 g/cm³, como se ha observado en los estudios reológicos y físico-químicos realizados. Sin embargo, las sílices en polvo, por su parte, presentan la ventaja de un menor coste frente a las desventajas de presentar menor conductividad y, mayores problemas de llenado por su rápida gelificación.

Además, en esta etapa se utilizaron diferentes proporciones de sílice en el electrolito con el fin de conocer la proporción óptima y, se mejoró el proceso de llenado de baterías que podía resultar crítico en los casos de electrolitos preparados con sílice pirogénica en polvo utilizando un sistema manual de llenado a vacío (figura 30).

- *Caracterización inicial.*

Como en el caso anterior, primeramente se llevó a cabo la inspección visual de las baterías, así como la medida del peso, tensión a circuito abierto y resistencia interna inicial con el fin de observar la posible influencia en los mismos de las formulaciones de electrolito estudiadas.

En la tabla XVI se recogen los resultados obtenidos para las baterías con diferentes formulaciones de electrolito y diferentes porcentajes de aditivo.

Tabla XVI. Peso, resistencia interna y tensión para las baterías plomo-ácido de 60 Ah con diferentes formulaciones de electrolito.

Electrolito	Peso (g)	Tensión (V)	R _i (mΩ)
Ácido	16178 ± 22	12,77 ± 0.03	4,43 ± 0,09
3 % A2	16252 ± 125	12,72 ± 0.03	4,20 ± 0,07
3 % A3	16269 ± 52	12,83 ± 0.06	4,12 ± 0,07
3 % P1C	16171 ± 110	12,81 ± 0.05	4,11 ± 0,05
3 % P2C	16312 ± 43	12,75 ± 0.01	4,04 ± 0,06
2 % P3A	16312 ± 65	12,79 ± 0.01	4,39 ± 0,07
2 % A2	16362 ± 108	12,76 ± 0.01	4,23 ± 0,02
2 % P4A	16380 ± 132	12,73 ± 0.03	4,02 ± 0,02
2 % P1C	16349 ± 36	12,75 ± 0.01	4,04 ± 0,04
1,5 % P3A	16244 ± 21	12,74 ± 0.01	4,01 ± 0,04
1,5 % P1C	16309 ± 76	12,78 ± 0.02	4,08 ± 0,02
1 % A2	16344 ± 77	12,83 ± 0.04	4,05 ± 0,03
1 % A3	16349 ± 36	12,82 ± 0.01	4,08 ± 0,02

Se observa que en este caso, al igual que en el anterior, a pesar de aumentar el porcentaje de sílice en el electrolito, la resistencia interna inicial se encuentra dentro del mismo rango, incluso los valores obtenidos son más bajos que para la batería con electrolito estándar de ácido. Además, en general, en todos los casos se observa que al aumentar el porcentaje de sílice en el electrolito aumenta la resistencia interna, y a igual porcentaje de sílice con aditivos en dispersión (tipo P) la resistencia interna es menor a menor tamaño de partícula (mayor superficie específica). Por su parte, los valores de

tensión presentan una ligera dispersión de resultados, atribuible al estado de carga, de acuerdo con el tiempo de almacenamiento de las mismas antes de iniciar el ensayo.

Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización inicial de las baterías, que consistió en tres ensayos de capacidad y dos de arranque en frío. Las baterías con formulaciones de electrolito con aditivos conducen a resultados bastantes similares tanto para aditivos de sílice en polvo como en dispersión. Así, cuanto mayor es la proporción de aditivo de sílice en el electrolito se obtienen valores más bajos de capacidad, incluso muy inferiores a la capacidad nominal de las baterías. Por otro lado, las baterías con porcentajes menores de sílice en el electrolito ($< 2\%$), presentan capacidades similares a las de las baterías con electrolito estándar tipo ácido (figura 77). Sin embargo, en la batería con formulación con sílice pirogénica en dispersión tipo P3A los valores de capacidad obtenidos al 2% son ligeramente superiores que los obtenidos al $1,5\%$ y, con una secuencia similar a la del electrolito estándar de ácido. Además, hay que señalar que a iguales porcentajes de sílice en el electrolito, los valores de capacidad son prácticamente mejores a mayor tamaño de partícula.

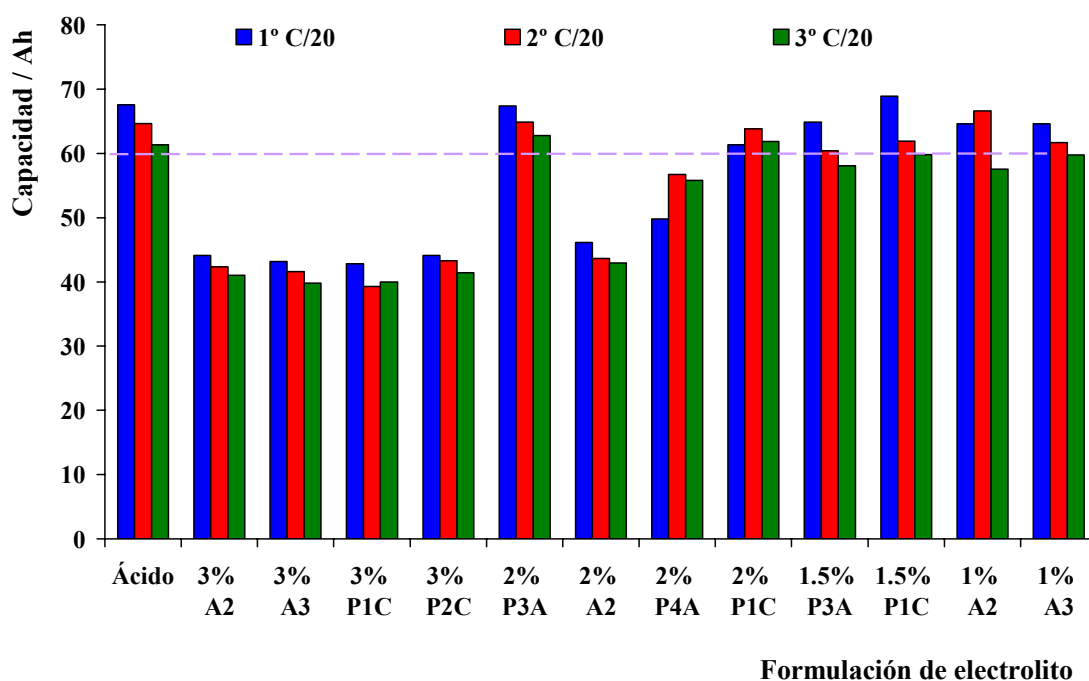


Figura 77. Capacidad inicial de las baterías de 60 Ah con los diferentes electrolitos.

En la figura 78 se muestran los resultados de los ensayos de arranque en frío realizados en las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito. Se puede observar que las baterías con electrolito con sílice presentan para los porcentajes estudiados, valores

superiores de duración que aquéllas con electrolito ácido sin aditivo. Por otro lado, los valores obtenidos son mejores, en general, en las formulaciones con electrolitos de sílice pirogénica en dispersión que en aquellos con sílice en polvo y, en aquellos con menor contenido de sílice en el electrolito. Además, los valores obtenidos son, en general, ligeramente superiores para los electrolitos con aditivos de menor tamaño de partícula.

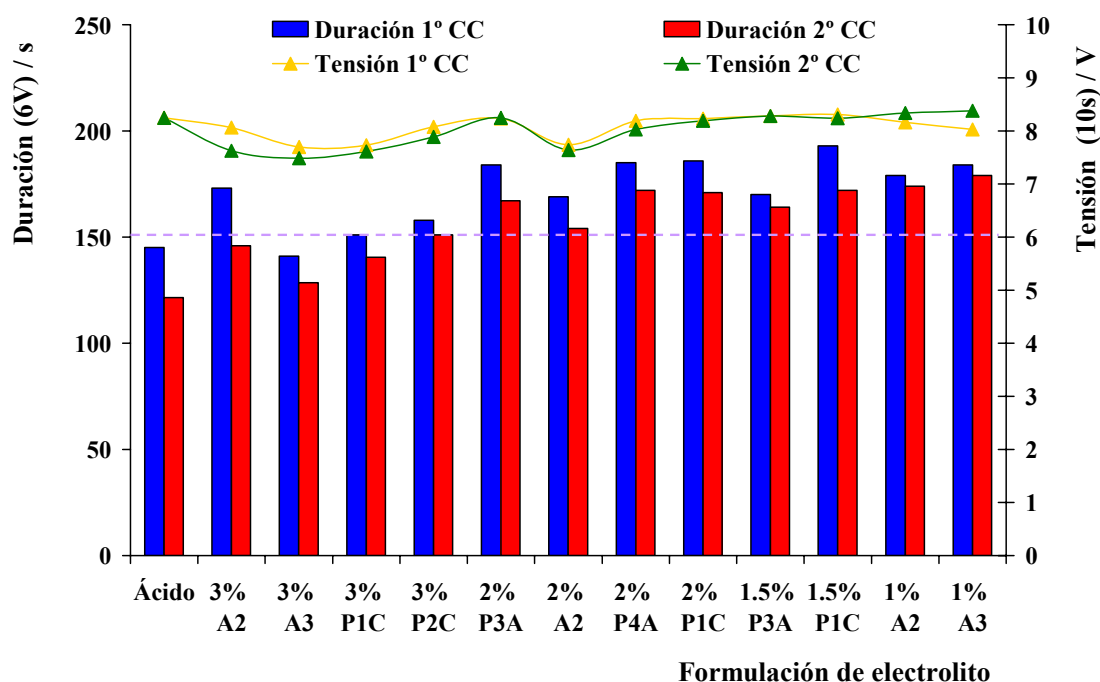


Figura 78. Arranque en frío de las baterías de 60 Ah con las diferentes formulaciones de electrolito.

- **Ensayo de descarga a diferentes intensidades (curva de Peukert) en baterías tipo B de 60 Ah.**

El ensayo de descarga de las baterías a diferentes intensidades para calcular la ecuación de Peukert a tres temperaturas diferentes (25, 0 y -18 °C) se realizó en baterías tipo B.1 de 60 Ah con separador estándar, cuyas características de diseño se indicaron en la tabla VI y, con electrolitos preparados con sílice pirogénica de 200 m²/g tanto en polvo al 1 % como en dispersión acuosa al 2 %, así como en baterías con electrolito estándar tipo ácido, con el fin de obtener información sobre la influencia de los diferentes electrolitos en el comportamiento de las baterías a distintos regímenes de descarga.

Las baterías previamente cargadas y acondicionadas durante 18 h a la temperatura de ensayo se descargaron a 3, 12, 60, 180, 300 y 600 A con tensiones de corte a 10,5 V para las tres primeras descargas, 9 V en la cuarta y, 7,2 V para las dos últimas descargas. La representación de los valores obtenidos así como las ecuaciones de Peukert obtenidas para cada formulación de electrolito en baterías tipo B.1 a 25 °C se muestran en la figura 79. Los valores del exponente más próximos a 1 se obtienen con las baterías con formulación de electrolito con aditivos, si bien las diferencias son pequeñas. Esto sugiere unas propiedades de difusión del electrolito algo mejores y, a su vez, indica que su grado de conversión puede ser ligeramente superior en comparación a la batería con electrolito ácido, especialmente a altas velocidades de descarga.

Por otro lado, dentro de las baterías con sílice los mejores resultados (exponente menor y más cercano a 1) corresponden a la batería con electrolito con sílice en polvo tipo A2, si bien esto puede ser debido a que su contenido en sílice es menor (1 % en A2 frente a 2 % en P3A). Este hecho coincide, además, con los valores de “ α ” obtenidos en el estudio electroquímico a 25 °C. No obstante y, como ya se ha indicado anteriormente, las diferencias entre todos los electrolitos son muy pequeñas. Las mayores diferencias se muestran a altos regímenes de descarga mientras que a bajos regímenes las baterías se encuentran dentro de un mismo rango. Así, para 600 A de descarga las baterías de electrolito estándar de ácido y la de sílice pirogénica en dispersión (P3A) se alejan ligeramente del comportamiento de la batería con electrolito con aditivo de sílice en polvo que, como ya se ha mencionado, presenta un comportamiento ligeramente mejor.

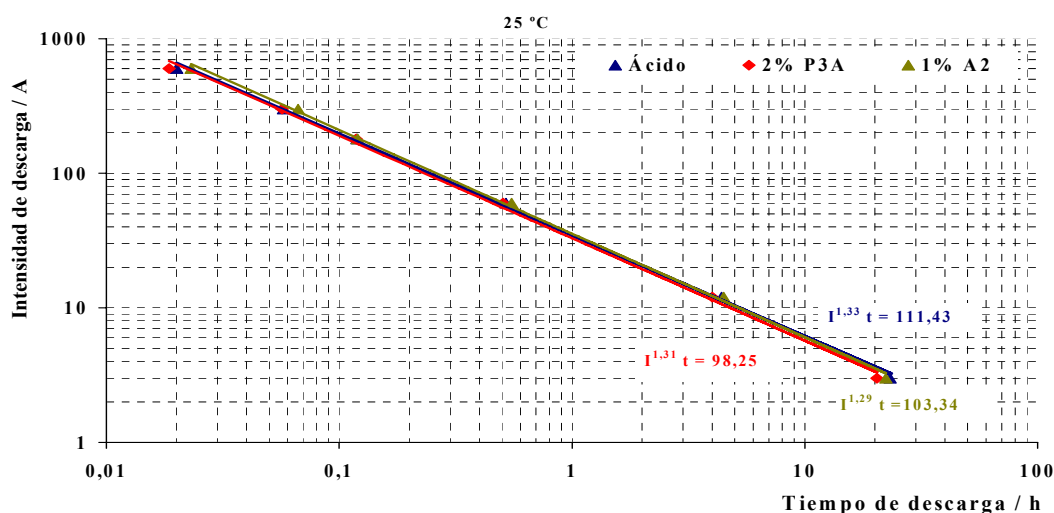


Figura 79. Ensayo Peukert a 25 °C de baterías tipo B.1 con diferentes formulaciones de electrolito.

En la figura 80 se representan los valores obtenidos para el ensayo a 0 °C en las baterías con las diferentes formulaciones estudiadas. A esta temperatura la tendencia cambia, de tal modo que la batería con electrolito de ácido muestra el menor exponente por lo tanto, sus propiedades de difusión serán mejores así como su comportamiento en descargas. Por otro lado, entre las baterías con formulaciones de electrolito con aditivos, según se observa en la gráfica la batería con aditivo de sílice en polvo (A2) presentaría comportamientos en descarga ligeramente mejores que las baterías con electrolito con aditivo de sílice en dispersión.

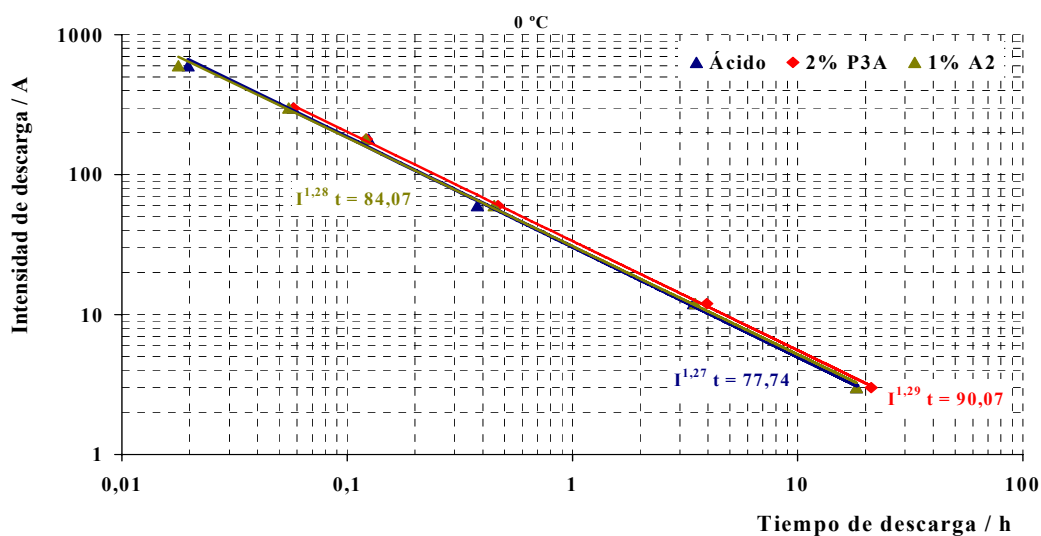


Figura 80. Ensayo Peukert a 0 °C de baterías tipo B.1 con diferentes formulaciones de electrolito.

Por otro lado, en la figura 81 se muestra la representación de Peukert a -18 °C de las baterías estudiadas. En todas las formulaciones estudiadas, el exponente de Peukert “n” aumenta respecto al obtenido para el ensayo a 25 °C y 0 °C, lo que indica que a bajas temperaturas el proceso de difusión está más impedido, las prestaciones serán por lo tanto inferiores, especialmente en la batería con sílice pirogénica en polvo. Así, en este caso, la batería con electrolito con aditivo en dispersión acuosa tipo P3A es la que presenta un exponente ligeramente más próximo a 1, por lo que el proceso se encuentra más favorecido mientras que, la batería con electrolito con aditivo de sílice en polvo presenta un exponente similar a la del electrolito estándar tipo ácido. Sin embargo, observando la figura se ve que a bajos regímenes de descarga la batería con electrolito con sílice en polvo funcionaría junto con la de sílice en dispersión mejor sin embargo, a altos regímenes de descarga sería la de ácido junto con la sílice en dispersión las que conducirían a mejores valores.

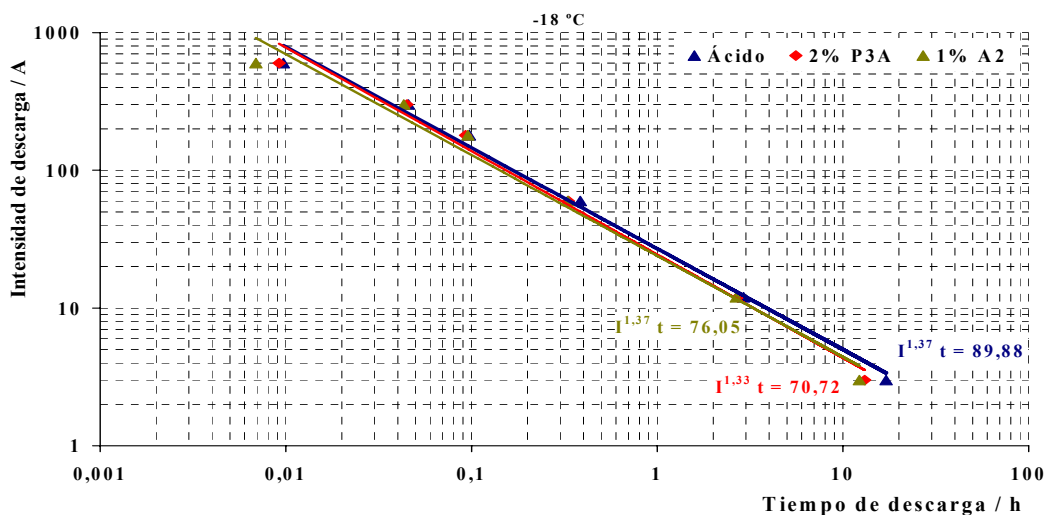


Figura 81. Ensayo Peukert a -18 °C de baterías tipo B.1 con diferentes formulaciones de electrolito.

- *Aceptación de carga.*

La tabla XVII muestra los resultados obtenidos en el ensayo de aceptación de carga llevados a cabo en las baterías con los diferentes electrolitos estudiados, según el procedimiento indicado anteriormente en la descripción de los ensayos.

Tabla XVII. Aceptación de carga de las baterías tipo B.1 con diferentes formulaciones de electrolito (según norma EN 50342).

Formulación de electrolito	Aceptación de carga (I_{10min} , A)
Ácido	23,4
3 % A2	9,01
2 % A2	13,65
1 % A2	21,85
3 % A3	7,83
1 % A3	9,48
2 % P3A	14,68
1,5 % P3A	16,59
2 % P4A	10,32
3 % P1C	11,87
2 % P1C	19,5
1,5 % P1C	17,94
3 % P2C	13,4

Todas las formulaciones de electrolito cumplieron el requisito establecido en la norma ($I_{10 \text{ min}} > 12 \text{ A}$) a excepción, de las baterías con aditivos de sílice en polvo tanto de mayor superficie específica (A3) en todos los porcentajes estudiados como, de menor superficie específica (3 % A2) en mayor concentración Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron para las baterías con ácido y las baterías con menor porcentaje de sílice (1,5 y 1 %, incluido el 2 % en el caso del P1C). Caben destacar las baterías con electrolito con aditivos de base sílice en polvo de mayor tamaño de partícula (menor superficie específica), A2 al 1 % que junto con la batería de electrolito estándar de ácido son las que presentaron mayores valores de aceptación de carga seguidas por la batería con electrolito con aditivo de sílice en forma de dispersión acuosa tipo P1C al 1,5 %. Comparando los aditivos de sílice empleados, se puede indicar que a igual contenido en sílice, las baterías con electrolitos preparados con las dispersiones acuosas PC conducen a mejores valores que las que contienen electrolitos preparados con dispersiones acuosas PA y en general, salvo a bajas concentraciones, los aditivos en dispersión conducen a valores superiores a los aditivos en polvo.

Por otro lado, como ya se había observado en la caracterización inicial, capacidad y arranque, a igual porcentaje, en general, las baterías con electrolito de mayor tamaño de partícula presentan valores ligeramente más elevados de aceptación de carga.

- ***Descarga profunda y ensayo de ciclo de vida al 50 % de profundidad de descarga.***

Tras la caracterización inicial, una batería de cada formulación de electrolito estudiado, realizó el ensayo de descarga profunda y, posteriormente, el de ciclos de vida al 50 % de profundidad de descarga, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado experimental.

En la figura 82 se muestran los resultados obtenidos para el arranque en frío a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$, tras realizar el ensayo de descarga profunda. Se puede observar cómo la batería con electrolito ácido estándar, es la que conduce a peores resultados de duración de descarga, mientras que las baterías con electrolito con sílice, salvo en el caso de la batería con electrolito tipo A3 al 3 %, al igual que en los casos anteriores, conducen a mejores resultados incluso con altos porcentajes de aditivo en el electrolito.

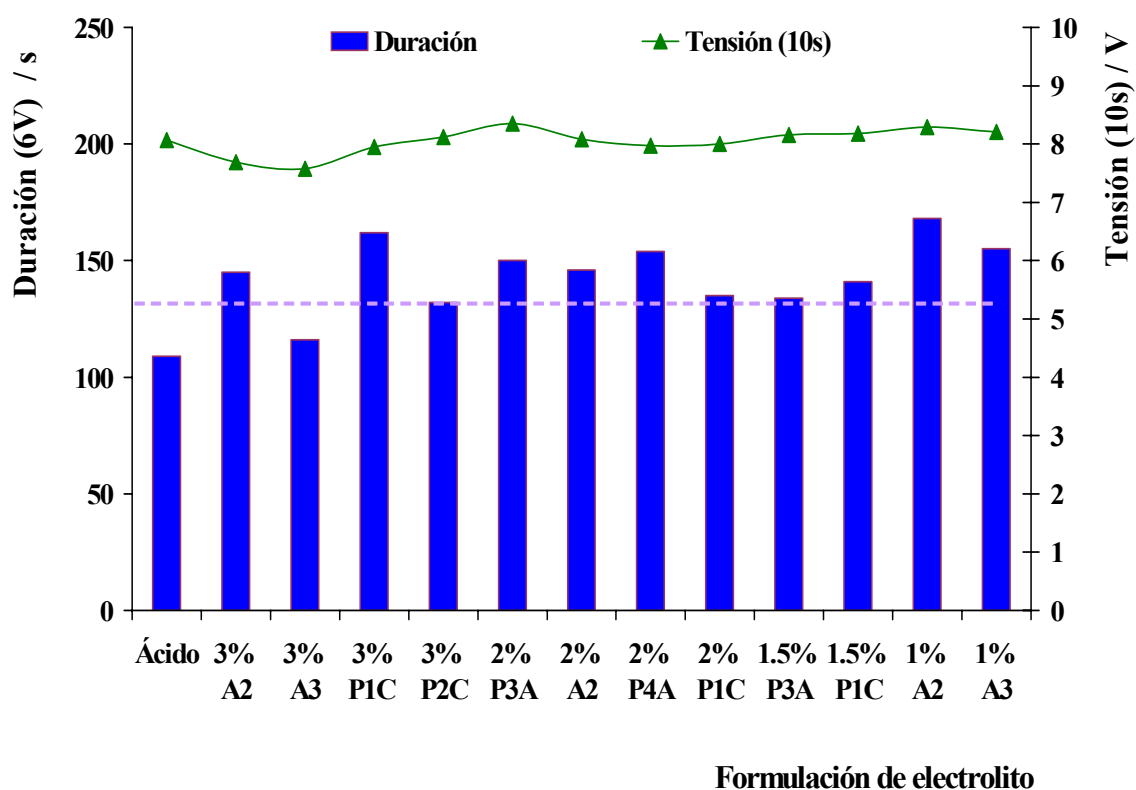


Figura 82. Arranque en frío de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con los diferentes electrolitos estudiados tras el ensayo de descarga profunda.

Tras la descarga profunda y el correspondiente arranque en frío, se llevó a cabo, en las baterías anteriores, el ensayo de ciclos de vida al 50 % de profundidad de descarga. En las figuras 83 - 85 se muestra la evolución de la tensión final de descarga obtenida para las diferentes baterías estudiadas, hasta alcanzar el criterio de fallo establecido ($V < 10 V$). Las baterías se han agrupado por tipos de compuesto para facilitar la comparación del efecto del porcentaje de sílice y del tamaño de partícula, así como del tipo de sílice en polvo o en dispersión acuosa.

En la batería estándar con ácido, la tensión de descarga es más homogénea y presenta valores superiores a los otros grupos, a partir de los 30 ciclos de ensayo. Sin embargo, existen diferencias en los valores obtenidos para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas: así, las baterías con mayor contenido de sílice (3 %), a excepción de la batería con 3 % P2C, fallan prematuramente después de unos pocos ciclos, sin embargo hay que indicar que en éstas la capacidad real era 40 Ah, por lo que el ensayo de 50 % DOD (30 Ah) representa una profundidad de descarga real muy superior (75 % DOD real). Para el resto de las formulaciones existen resultados

dispares en función del tipo de electrolito utilizado encontrándose varias que conducen a valores de tensión superiores a la batería con electrolito estándar.

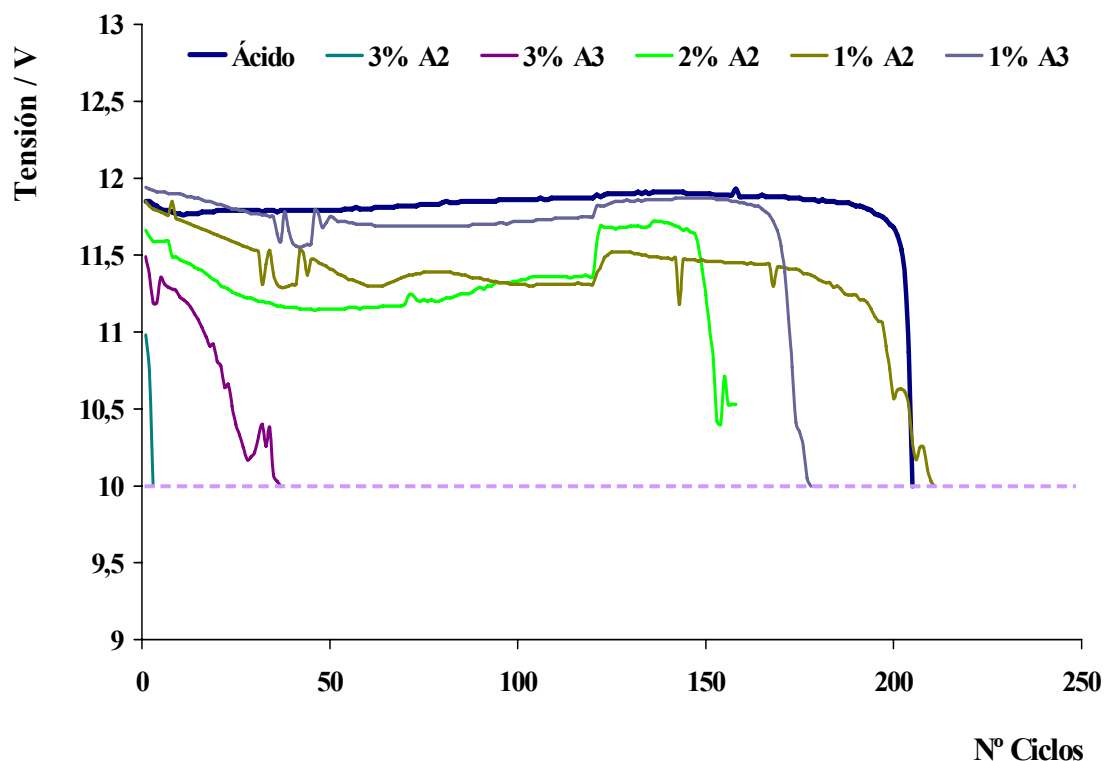


Figura 83. Tensión final de descarga durante el ensayo del 50 % DOD de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con los electrolitos preparados con compuestos de sílice pirogénica en polvo.

Así, en la figura 84 se puede observar que a iguales porcentajes, las baterías con electrolito con aditivos de base sílice en polvo de menor tamaño de partícula (A3) conduce a tensiones mayores pero menor duración que aquellas con mayor tamaño (A2) salvo, a altos porcentajes (3 %) donde el A3 no sólo conduce a los mayores valores de tensión sino también de duración. Sin embargo, se observa que en comparación a la batería estándar de ácido presentan peores resultados, siendo la de ácido con la que se obtienen valores de tensión mayores y más homogéneos a lo largo del ensayo, como anteriormente se había indicado.

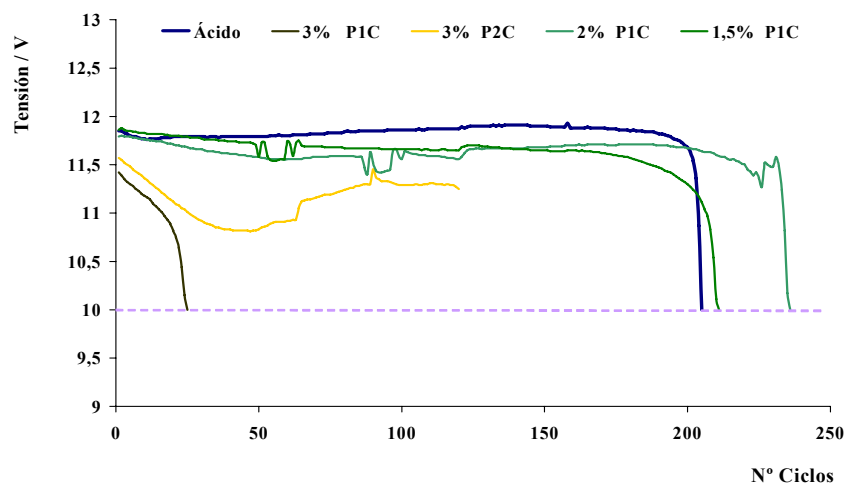


Figura 84. Tensión final de descarga durante el ensayo del 50 % DOD de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con los electrolitos preparados con compuestos de sílice pirogénica en dispersión acuosa tipo PC.

Al comparar las baterías de ácido con las baterías con electrolito de sílice en dispersión tipo PC (P1C y P2C), se observa cómo aquellas baterías con mayores porcentajes de sílice en el electrolito conducen a una caída de la tensión y fallo prematuro de la batería, mientras que las mismas con 1,5 % y 2 % de sílice conducen a una mayor duración en vida, pero menor tensión que la batería con electrolito estándar de ácido. Por otro lado, si comparamos los aditivos P1C y P2C, como en el caso anterior, la batería con electrolito con aditivo de sílice de menor tamaño de partícula (P2C) conduce a mayor tensión y, mayor duración.

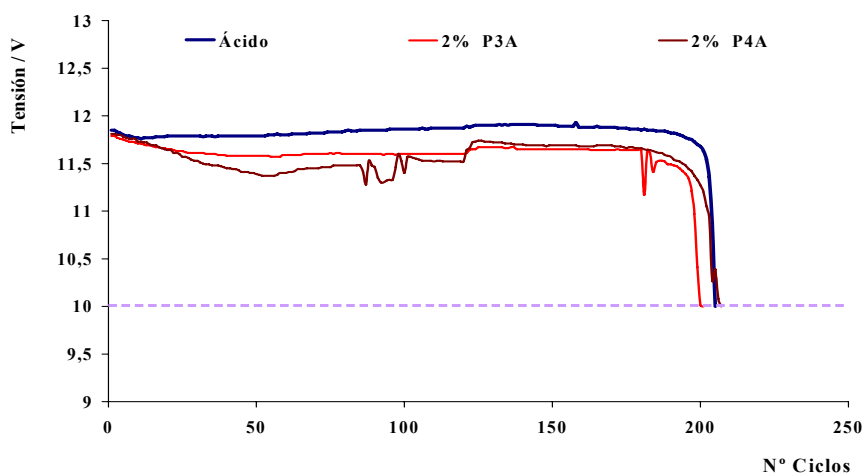


Figura 85. Tensión final de descarga durante el ensayo del 50 % DOD de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con los electrolitos preparados con compuestos de sílice pirogénica en dispersión tipo PA.

Al comparar las baterías con electrolito estándar de ácido con las baterías con sílice pirogénica en dispersión acuosa tipo PA (P3A, P4A) se observa que la batería con electrolito estándar de ácido conduce a los mejores resultados, con una duración algo mayor que las baterías con sílice. Comparando las baterías con sílice en dispersión acuosa, de nuevo aquella con aditivo de menor tamaño de partícula conduce a una mayor duración si bien la tensión presenta una evolución más heterogénea.

De este modo, finalmente, en la figura 86 se comparan las baterías con las formulaciones que han conducido a mejores resultados con la batería con electrolito estándar de ácido. Comparando las baterías con formulaciones de sílice pirogénica en polvo y, en dispersión (A frente a PA y PC), éstas últimas conducen a duraciones bastante similares incluso en el caso de las PC superiores a las de ácido incluso con contenidos de sílice del 2 %. Así, las baterías con electrolito con aditivos PC conducen a la mayor duración si bien, en todos los casos la tensión es inferior a la obtenida para la batería con electrolito ácido.

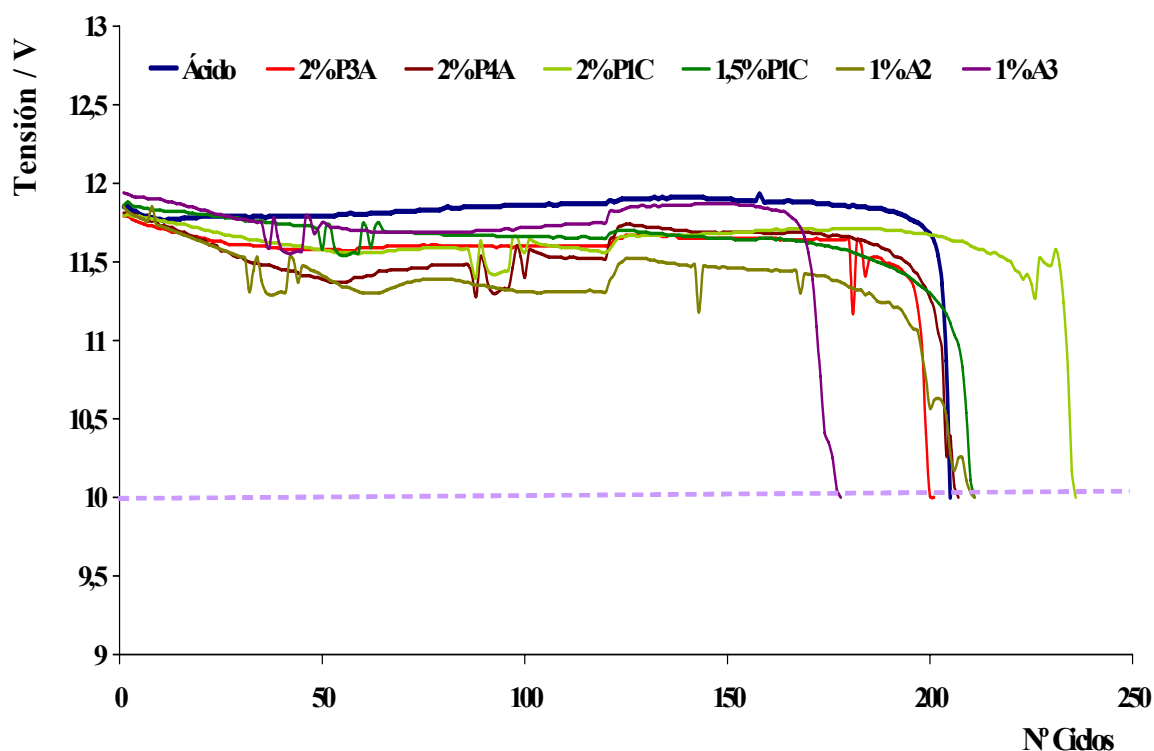


Figura 86. Tensión final de descarga durante el ensayo del 50 % DOD de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con las mejores formulaciones de electrolito.

Como anteriormente se indicó y, de acuerdo con el requerimiento de la norma, tras los primeros 120 ciclos de vida se realizó un arranque en frío a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ para conocer su capacidad para cumplir con la función de arranque de los vehículos. De este modo, en la figura 87 se muestran los resultados obtenidos para dicho ensayo en las correspondientes baterías.

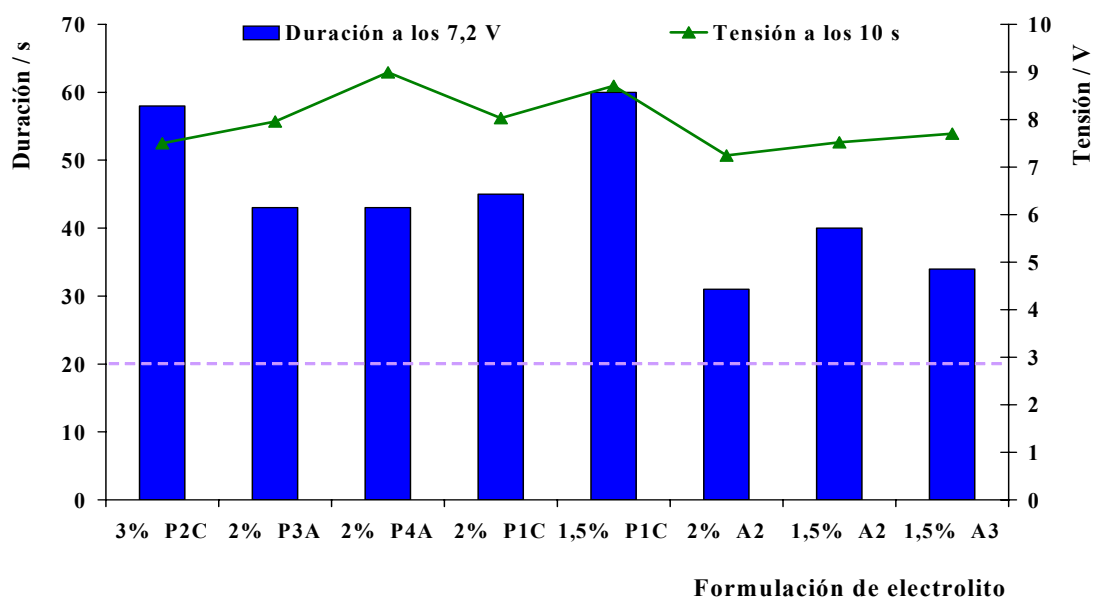


Figura 87. Arranque en frío de baterías tipo B de 60 Ah con los diferentes electrolitos después del ensayo de 50 % de profundidad de descarga.

En todos los casos estudiados se satisfizo el requisito establecido en la norma para arranques tras los ciclos al 50 % DOD ($t > 20\text{ s}$, $V > 6\text{ V}$). Las baterías con formulaciones de electrolito con aditivos en dispersión acuosa (PA, PC) conducen a valores mayores de duración que aquellas con aditivos de sílice en polvo (A). Sin embargo, entre las baterías con aditivos en dispersión, aquellas con dispersiones PC presentan mayores valores, siendo la batería con electrolito con aditivo de sílice pirogénica en dispersión acuosa tipo P1C la que conduce a los mejores resultados tanto en la duración del arranque como en la tensión a los 10 s. Por otro lado, las tensiones obtenidas son mayores en las baterías con electrolito en dispersión pirogénica acuosa PA mientras que, de nuevo, las baterías con sílices en polvo en el electrolito presentan las tensiones más bajas.

- *Ensayo de vida al 17,5 % de profundidad de descarga y 50% de estado de carga (50-67,5% SOC).*

Tras la caracterización inicial, una batería de cada formulación de electrolito realizó el ensayo de ciclo de vida al 17,5 % de profundidad de descarga según se ha descrito en el apartado anterior. De este modo, por un lado, en las figuras 88-90 se muestran los resultados de la evolución de capacidad (obtenida en el ciclo de control realizado al finalizar cada unidad de vida de 85 ciclos) de cada batería y, por otro lado, en las figuras 91-94 se recogen los resultados de la evolución de la tensión final de descarga (medida en el último ciclo de cada unidad) a lo largo del ensayo de 17,5 % de profundidad de descarga y 50 % de estado de carga a 27 °C. Al igual que en el caso anterior se han agrupado las figuras por tipos de compuestos de sílice para comparar en cada caso el efecto del porcentaje de sílice, tamaño de partícula y tipo de sílice.

Tal y como se aprecia en las figuras, las baterías con electrolito de ácido sufren una fuerte pérdida de capacidad en la primera unidad de vida, superior a la que ocurre en las baterías con sílice. Este hecho refleja el proceso de estratificación del ácido, tan perjudicial en las baterías [134]. Sin embargo, en las baterías con electrolito con aditivos la pérdida de capacidad es más uniforme y menos pronunciada a lo largo del ensayo de vida, hecho ya observado en baterías reguladas por válvula gelificadas [135, 136].

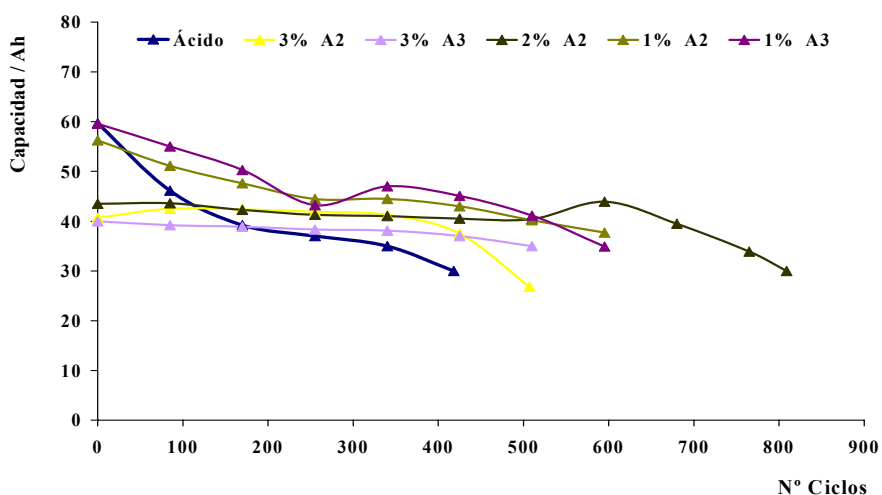


Figura 88. Evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en polvo (tipo A).

Como se puede observar en la figura 88, en todos los casos las baterías con sílice pirogénica en polvo en el electrolito conducen a un mayor número de ciclos de vida correspondiendo el mejor resultado a la batería con electrolito con aditivo tipo A2 al 2 %. Sin embargo, sólo en la batería con electrolito de sílice en menor porcentaje y de menor tamaño de partícula se alcanza la capacidad nominal en la primera unidad. No obstante, hay que indicar que a partir de la tercera unidad todas las baterías conducen a valores de capacidad superiores al de la batería con electrolito estándar tipo ácido. Por otro lado, a igual porcentaje de aditivo de base sílice en el electrolito, aquel de menor tamaño de partícula presenta, en general, una mayor capacidad.

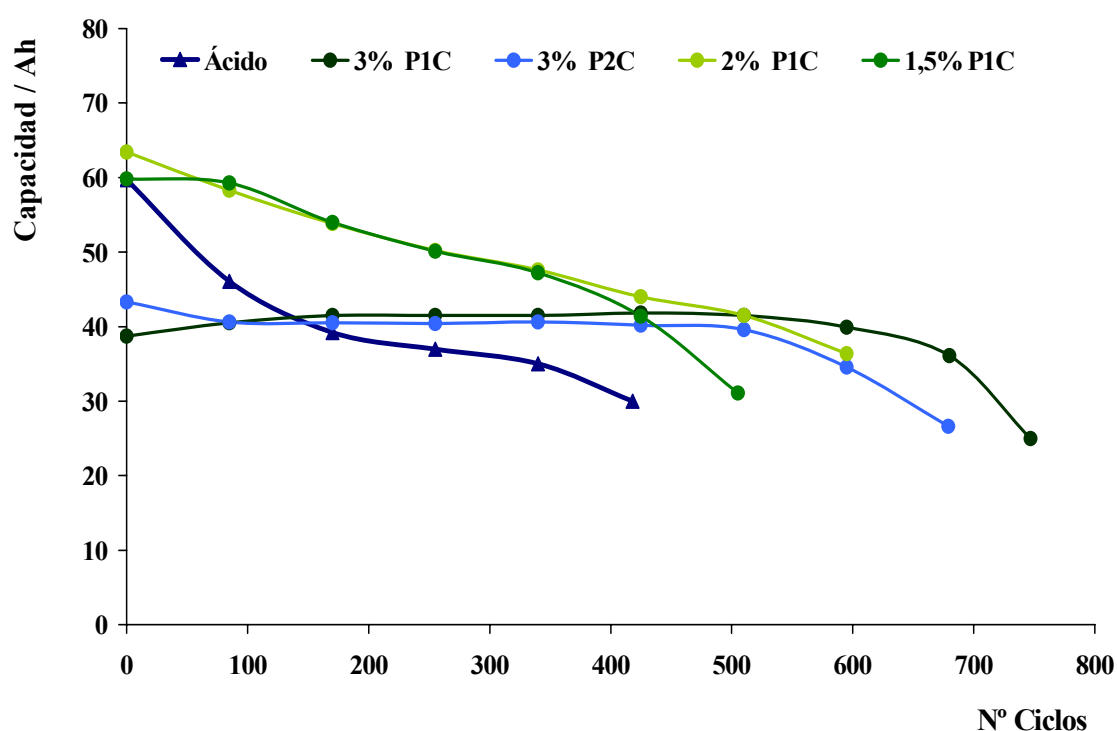


Figura 89. Evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito tipo PC.

Al observar la figura 90 en donde se compara la batería con electrolito convencional tipo ácido y las baterías con electrolito de sílice pirogénica en dispersión tipo PC (PIC y P2C) se puede comprobar, que al igual que en el caso anterior, las baterías con electrolito tipo sílice en menor porcentaje son las que alcanzan inicialmente la capacidad nominal si bien, posteriormente, todas las baterías con electrolito con aditivo sílice conducen a mayores valores de capacidad y, mayor duración que la correspondiente con el electrolito de ácido.

Por otro lado, a igual porcentaje, en las baterías con electrolito con aditivos de sílice tipo PC, aquéllas con la sílice de mayor tamaño de partícula conduce a mayores valores de capacidad y tensión siendo, de este modo, la batería con el electrolito tipo P1C al 3 % la que conduce a una mayor duración aunque con una capacidad muy inferior a la nominal a lo largo de todo el ensayo.

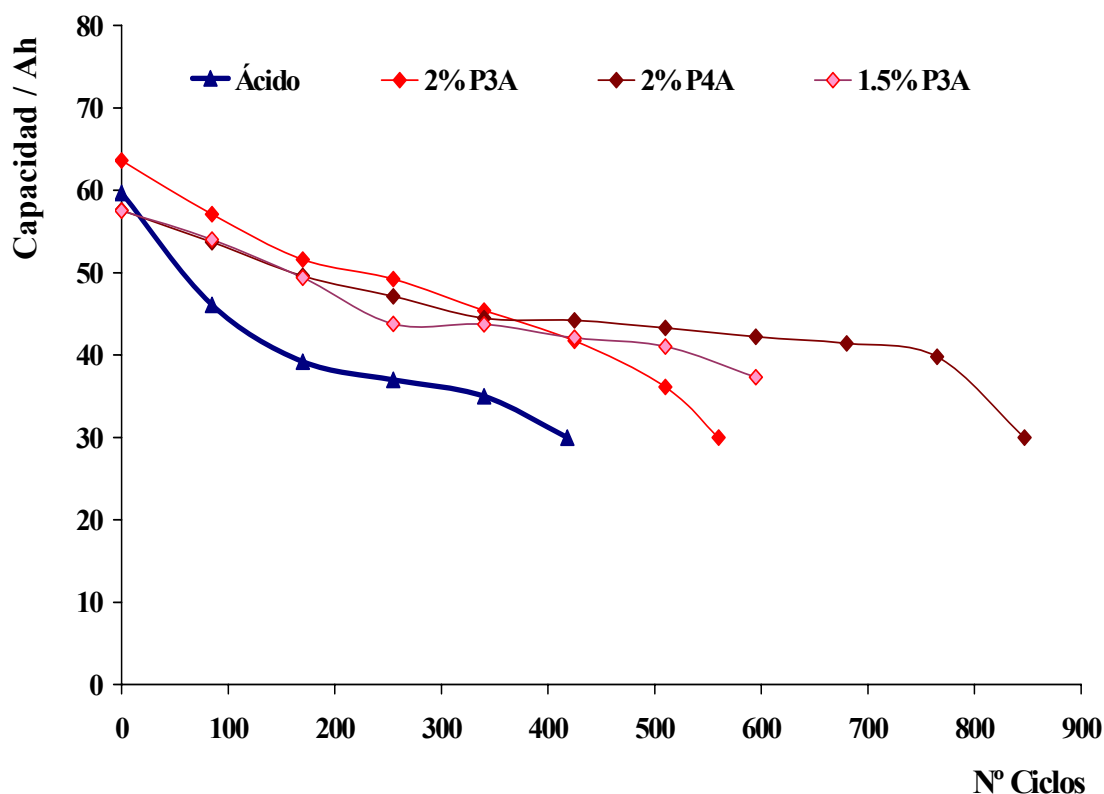


Figura 90. Evolución de la capacidad de las baterías a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD con sílice pirogénica en dispersión tipo PA.

Al observar la figura 90 en donde se compara la batería con electrolito convencional tipo ácido y las baterías con electrolito con aditivos de sílice pirogénica en dispersión acuosa PA (P3A y P4A), se aprecia que contenidos de sílice del 1,5 y 2 % en baterías conducen a valores de capacidad inicial próximos al nominal. Por otro lado y, al igual que en los casos anteriores, todas las baterías con electrolito con aditivos de base sílice en dispersión presentan valores de capacidad superiores y, mayor duración que la correspondiente estándar con electrolito ácido, siendo la batería con formulación de electrolito con aditivo P4A al 2 % (menor tamaño de partícula) la que conduce a la mayor duración.

En la figura 91 se comparan las baterías con las formulaciones de electrolito que han conducido a los mejores resultados de capacidad y duración. La batería con electrolito con aditivo de dispersión acuosa P4A al 2 % presenta valores iniciales de capacidad muy próximos a la nominal y posteriormente, a capacidades superiores y mayor duración de vida, incluso que la batería con electrolito de ácido estándar.

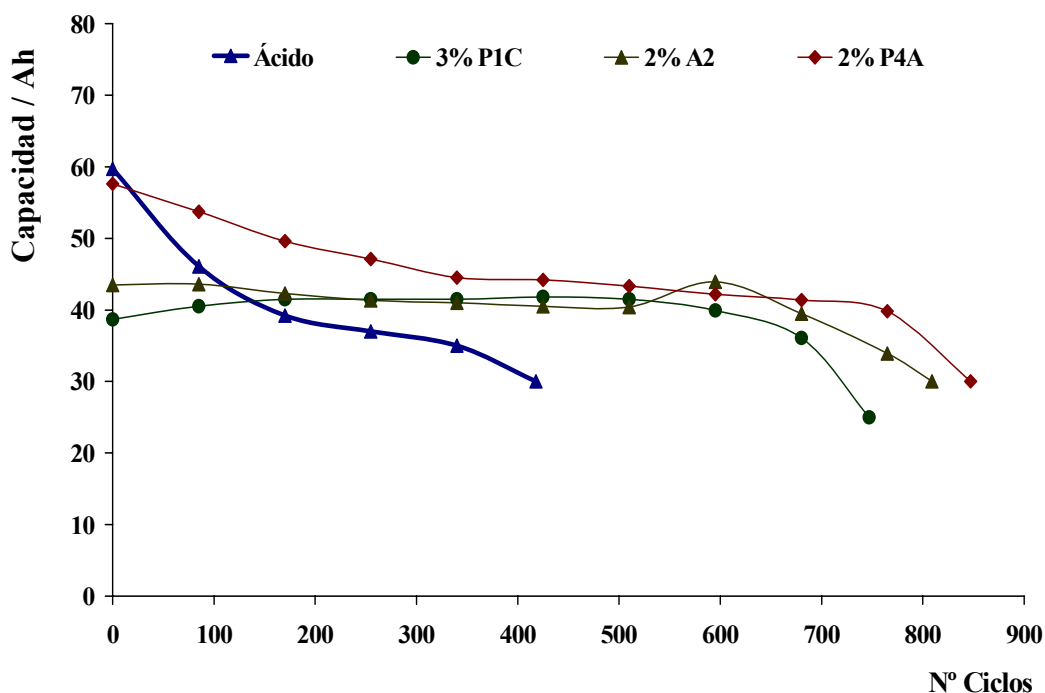


Figura 91. Evolución de la capacidad de las baterías con las mejores formulaciones de electrolito a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD.

Al comparar la tensión final de descarga de las baterías con el electrolito ácido convencional con las correspondientes con aditivos de sílice se observa que, en todos los casos, la evolución de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de vida es superior en éstas que en la correspondiente con electrolito tipo ácido. De este modo, en la figura 92 se pone de manifiesto que en el caso de las baterías con electrolitos de sílice en polvo a igual porcentaje, aquellas con el aditivo de menor tamaño de partícula (A3) son las que presentan mayores valores de tensión final de descarga, aunque la duración del ensayo sea similar a la de las baterías con aditivos de sílice en polvo de tamaño de partícula mayor (A2).

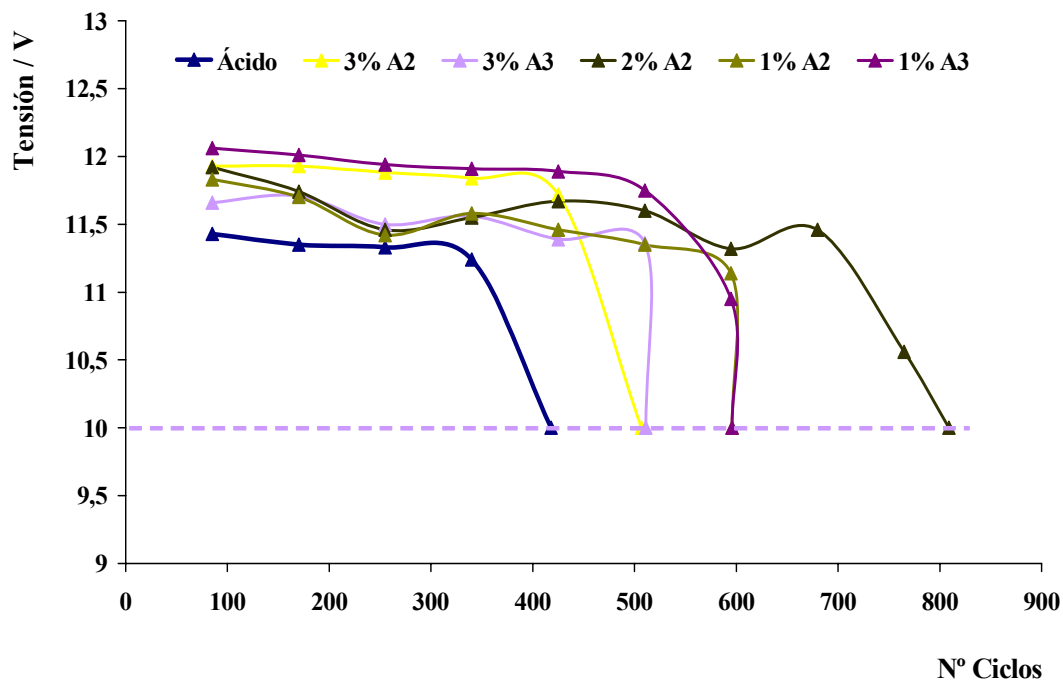


Figura 92. Evolución de la tensión final de descarga de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en polvo tipo A.

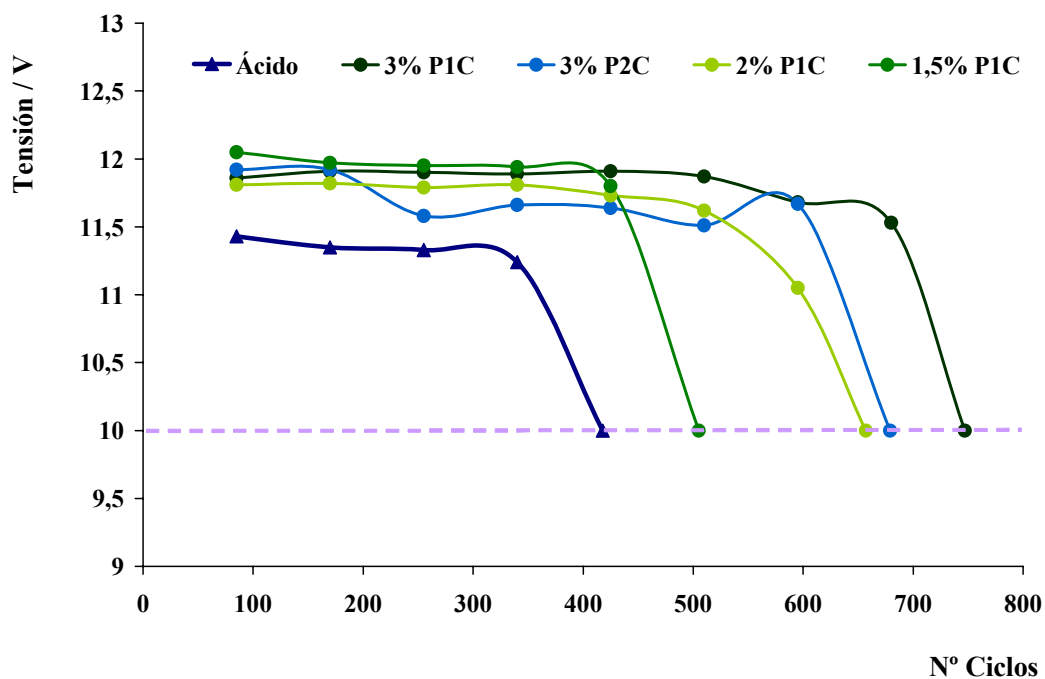


Figura 93. Evolución de la tensión final de descarga de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PC.

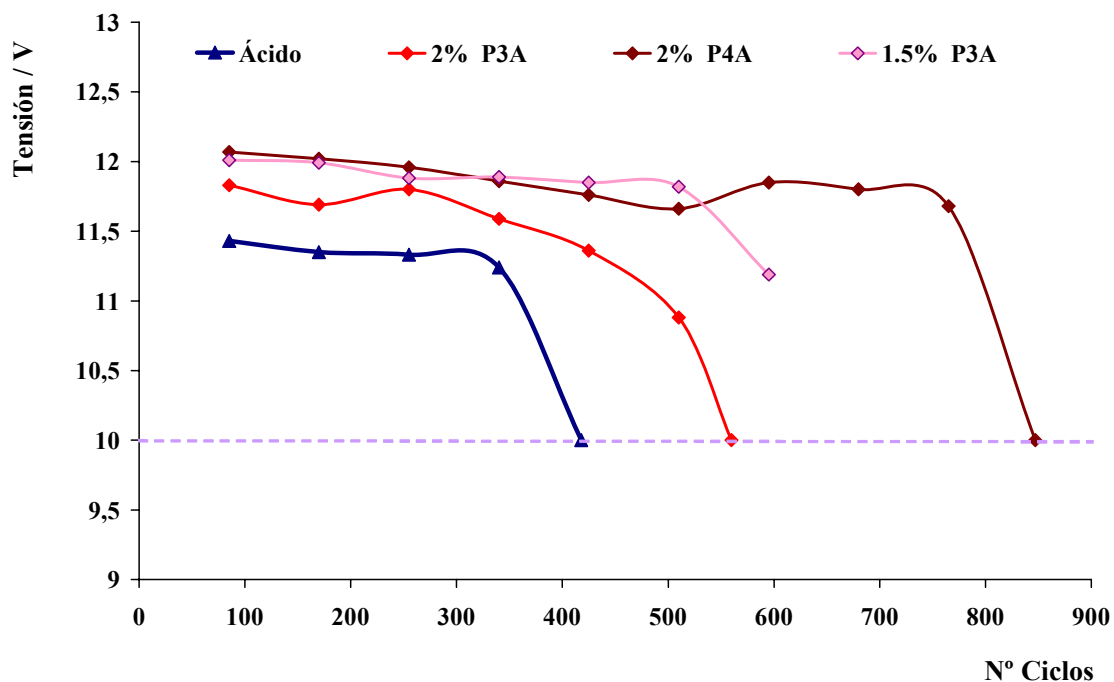


Figura 94. Evolución de la tensión final de descarga de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PA.

Al igual que en el caso anterior, al comparar la batería con electrolito convencional tipo ácido con las correspondientes con electrolito con aditivos de sílice pirogénica en dispersión, figuras 93 - 94, las baterías tipo PC conducen a una mayor tensión cuanto mayor es el tamaño de partícula y, a una mayor duración cuanto menor es el mismo. Por el contrario, en el caso de las baterías con electrolito tipo PA las tensiones y duración es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula.

De este modo, se puede concluir que las baterías con electrolito con sílice presentan, en general, un incremento de vida y una capacidad más estable y a lo largo del ensayo con respecto a la batería con el electrolito estándar tipo ácido. Sin embargo, muchas de las baterías con electrolito con sílice que presentan un mayor número de unidades de vida no alcanzaron los valores de capacidad nominal inicial, de ahí que a su vez los valores de capacidad obtenidos a lo largo del ensayo, a pesar de mantenerse homogéneos, están por debajo de los valores de la batería estándar de ácido. Además, a iguales porcentajes de sílice en electrolito se ha observado que para los aditivos del mismo fabricante tanto en polvo como en dispersión acuosa (A y PA) la capacidad aumenta cuanto menor es el tamaño de partícula mientras que, en los aditivos del otro fabricante estudiado tipo PC ocurre lo contrario.

Por otro lado, también puede apreciarse que la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de vida es mayor en las baterías con electrolito con sílice que en la correspondiente batería con electrolito tipo ácido. Sin embargo, en este caso es complicado encontrar una tendencia clara según el tipo y porcentaje de sílice, ya que los resultados obtenidos son muy diferentes en unos y otros compuestos estudiados. A pesar de ello, al igual que en el caso anterior, a igual porcentaje de electrolito los aditivos del mismo fabricante tanto en polvo como en dispersión acuosa (A y PA) de menor tamaño de partícula (A3 y P4A) presentan valores de tensión superiores mientras que para las baterías con aditivos tipo PC ocurre lo contrario, siendo la tensión superior cuanto mayor es el tamaño de partícula (P1C). En cualquier caso, los valores de la tensión al final de cada unidad de vida son más parecidos en las baterías con electrolito preparados a partir de sílices en dispersión acuosa (PC y PA) que en aquellas preparadas con sílice en polvo (A).

Finalmente, en la figura 95 se representan las tensiones fin de descarga de las baterías con las formulaciones de electrolito que conducen a los mejores resultados. Al compararlas, se observa que la batería con electrolito con aditivos de sílice pirogénica en dispersión acuosa (P4A) es la que presenta mayor duración y, en general, mayor tensión, mientras que el electrolito con aditivo de sílice pirogénica en polvo es la que conduce a los menores valores de tensión.

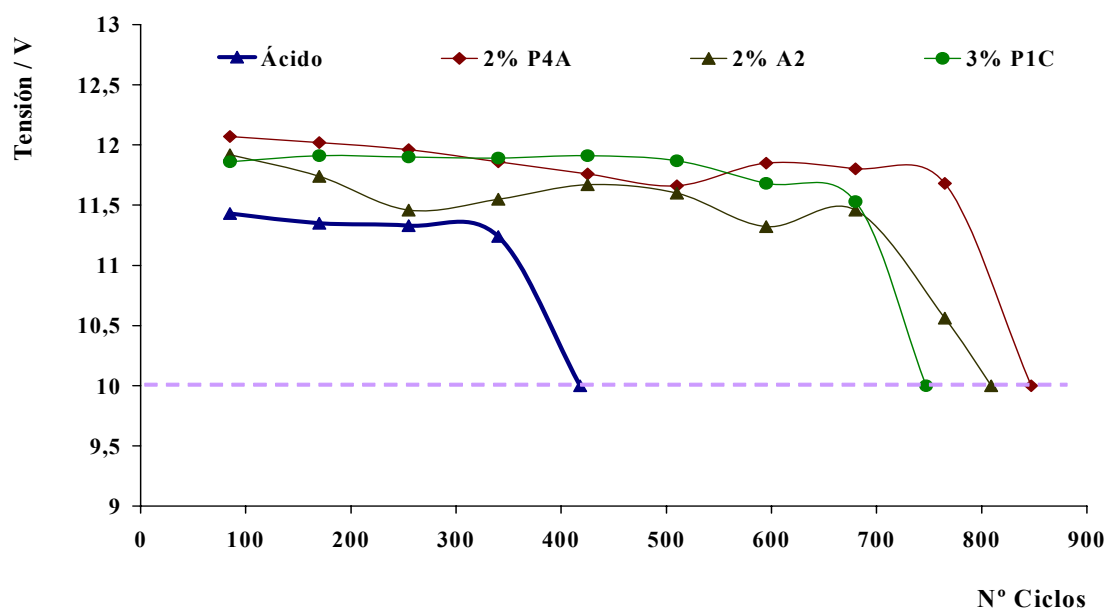


Figura 95. Evolución de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B de 60 Ah con los mejores electrolitos.

Tal y como indica la norma y se describió en el apartado experimental, al finalizar la sexta unidad de vida (510 ciclos) se efectuó el arranque en frío de las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.

Así, en la figura 96 se representan las duraciones y las tensiones a los 10 s de los arranques efectuados a las baterías con los diferentes electrolitos con aditivo de base sílice. Todas las baterías cumplieron el requerimiento establecido por los fabricantes ($t > 20$ s ; $V > 7,2$ V). Sin embargo, los mayores valores de duración y, tensión se obtienen para las baterías con electrolito con aditivo de base sílice tipo PC y, entre ellas aquella con el electrolito de menor tamaño de partícula (P2C) al contrario, de lo que sucede con las baterías con electrolito de base sílice pirogénica en polvo y, en dispersión (A y PA) donde los mayores valores corresponden a los aditivos de mayor tamaño de partícula, tendencia también observada para la capacidad.

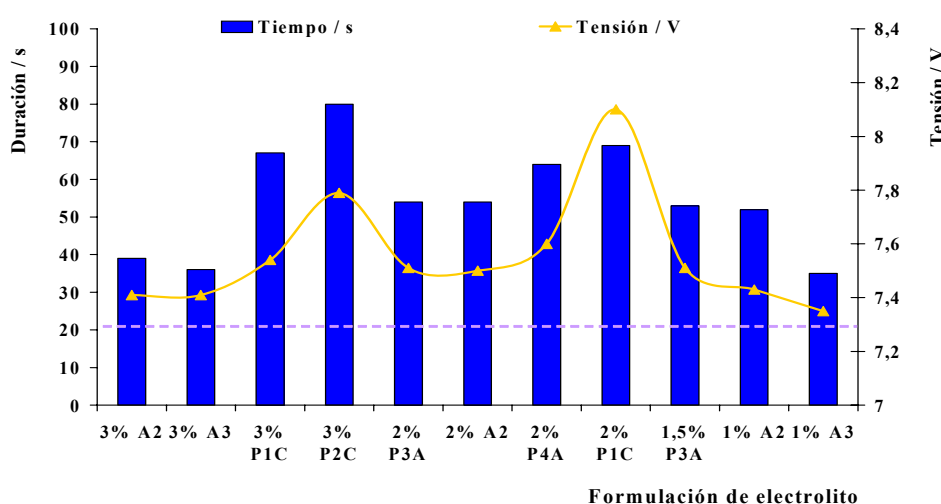


Figura 96. Arranque en frío tras 6 unidades de 17,5 % DOD de las baterías tipo B de 60 Ah con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.

La pérdida de peso acumulada y la evolución de resistencia interna de las baterías estudiadas a lo largo del ensayo de ciclos de vida al 17,5 % de profundidad de descarga se muestran en las figuras 97 - 99 y en las figuras 100 - 102, respectivamente. Se puede observar cómo la batería con electrolito estándar tipo ácido, conduce al menor consumo de agua. En cuanto se refiere a las baterías con electrolito con sílice en general, se puede indicar que el mayor consumo de agua corresponde a las aquellas con aditivos de menor tamaño de partícula (mayor superficie específica). Además, dentro éstas, las de

electrolito con mayor contenido en sílice y, las de sílice en polvo conducen a mayores pérdidas de peso.

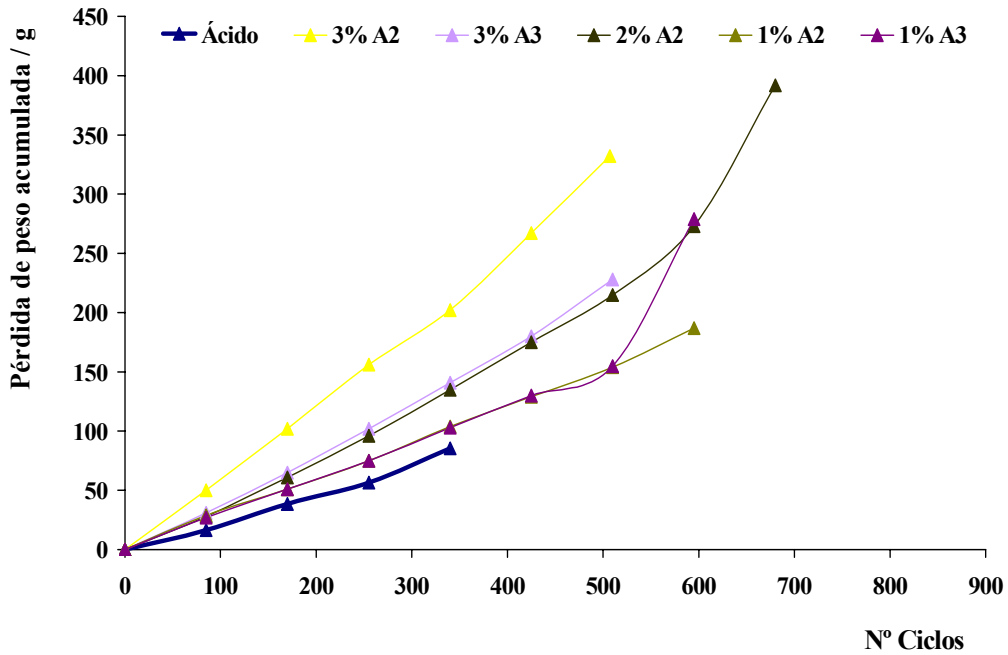


Figura 97. Pérdida de peso acumulada a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en polvo tipo A.

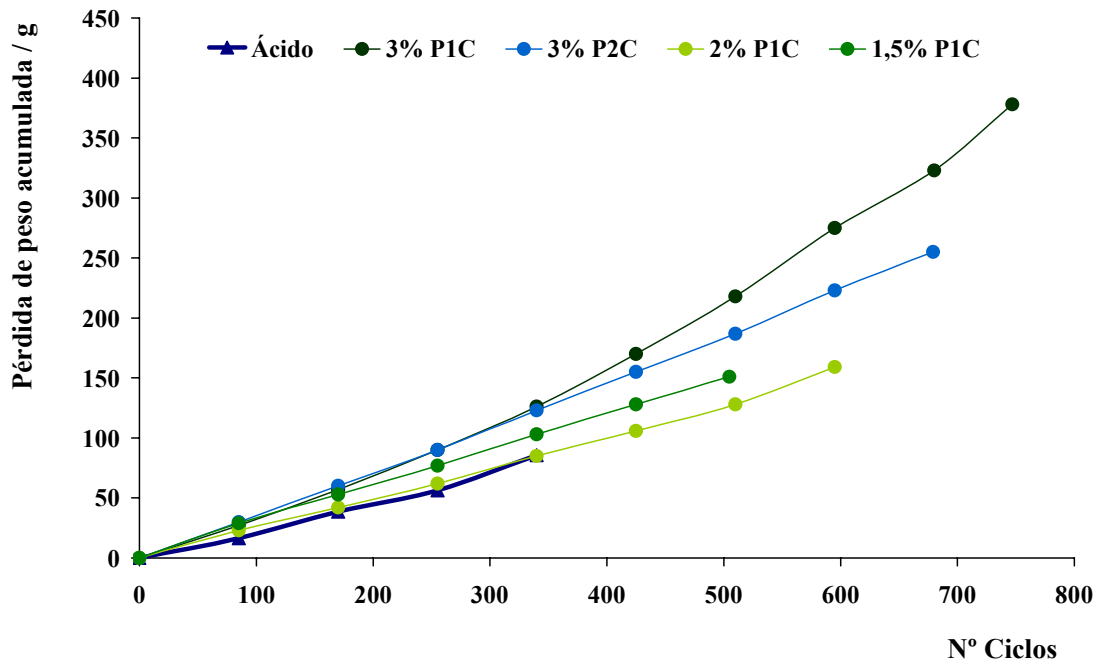


Figura 98. Pérdida de peso acumulada a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PC.

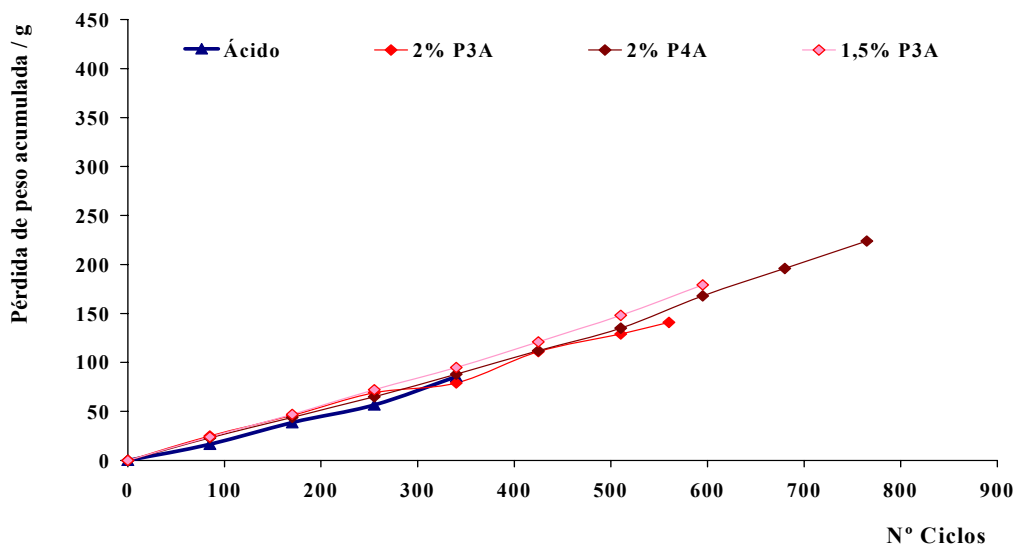


Figura 99. Pérdida de peso acumulada a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito preparado con sílice pirogénica en dispersión tipo PA.

Por otro lado, en cuanto a la resistencia interna, las baterías con electrolito con sílice pirogénica en polvo y, en dispersión conducen a menores valores cuanto mayor es el tamaño de partícula. Además, las baterías con aditivos de sílice pirogénica en polvo presentan mayor resistencia interna que aquellas con electrolito con aditivos de base sílice pirogénica en dispersión. Sin embargo, las baterías con electrolito con aditivo de base sílice en dispersión tipo PC presentan menor resistencia cuanto menor es el tamaño de partícula del aditivo.

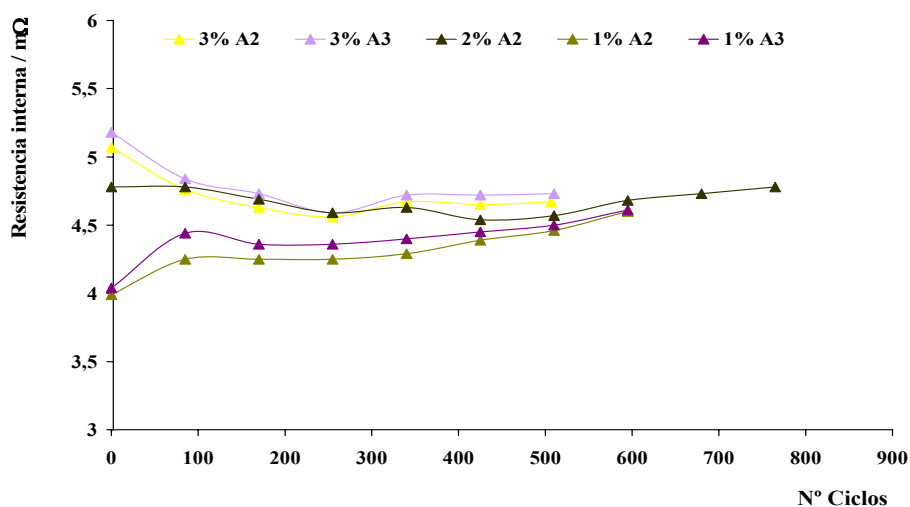


Figura 100. Evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en polvo tipo A.

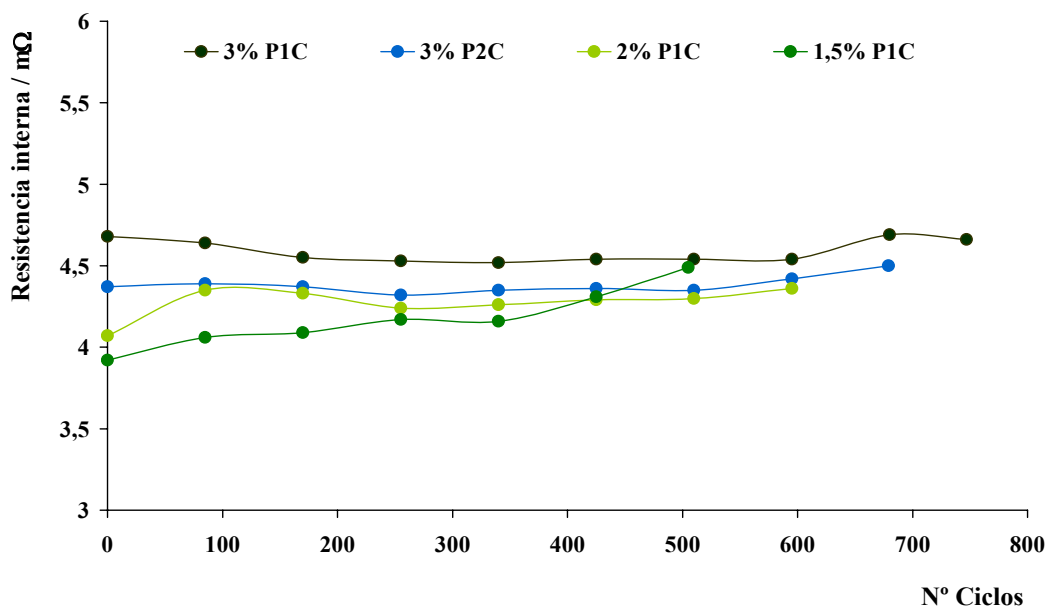


Figura 101. Evolución de la resistencia interna de las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PC.

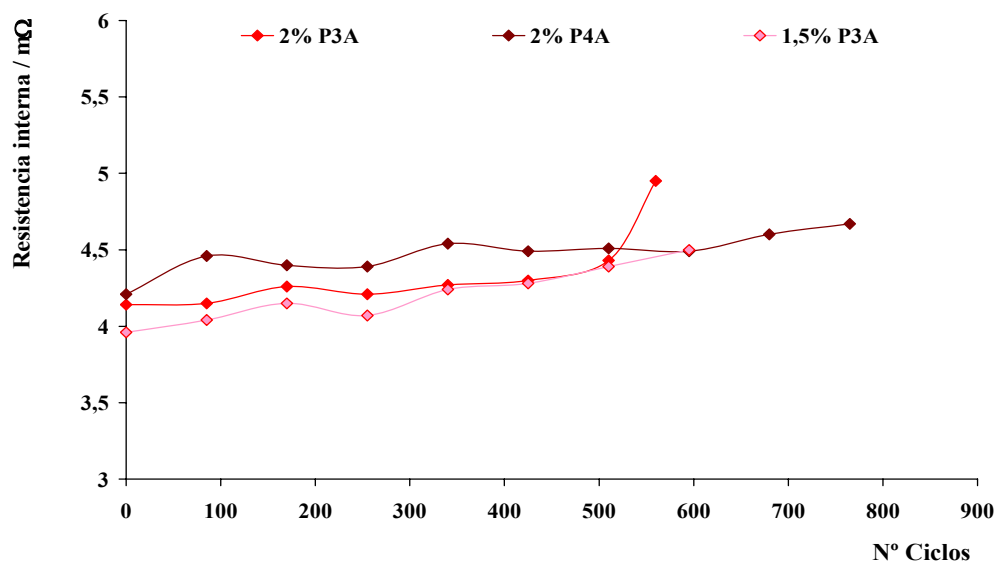


Figura 102. Evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B de 60 Ah con electrolito preparado con sílice pirogénica en dispersión tipo PA.

De este modo y, de acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que, en general, las formulaciones de electrolito que conducen a las mejores prestaciones en ciclos de vida, con valores de capacidad mayores y más homogéneos son aquéllas con menores porcentajes (1-2 %) de sílice y preparadas a partir de dispersiones acuosas, frente a las que contienen sílice en polvo.

16.3. Ensayo de baterías tipo B con un nuevo tipo de separador.

Basándose en los resultados de los estudios presentados anteriormente para las baterías tipo B.1 de 60 Ah se pasó a mejorar las condiciones de impregnación de las placas y distribución del electrolito. Así, se prepararon, tal y como se describe en el apartado experimental, baterías de tipo B.2 con un nuevo tipo de separador con nervios en ambas caras del mismo y, cuyas propiedades se encuentran recogidas en el apartado experimental.

Las formulaciones de electrolito utilizadas en este estudio se han seleccionado de acuerdo con los resultados de los ensayos realizados previamente, e incluyen 1,5 % de A2, 2 % de P3A y 2 % de P4A. Además, se ensayó un grupo de baterías con ácido y el nuevo separador como referencia.

- **Caracterización inicial.**

Primeramente y, al igual que en los casos anteriores, se llevó a cabo la inspección visual de las baterías y la medida del peso, tensión a circuito abierto y resistencia interna inicial, con el fin de determinar el efecto del nuevo separador en la resistencia interna de las baterías con los diferentes electrolitos. En la tabla XVIII se recogen los resultados obtenidos para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito, diferentes porcentajes de aditivo y separador con nervios en ambas caras.

Tabla XVIII. Peso, resistencia interna y tensión para las baterías plomo-ácido de 60 Ah tipo B.2 con diferentes formulaciones de electrolito.

Electrolito	Peso / g	Tensión / V	Resistencia interna / mΩ
Ácido	16340 ± 51	12,76 ± 0,01	3,76 ± 0,01
1,5 % A2*	16303 ± 36	12,81 ± 0,01	3,64 ± 0,05
2 % P3A	16194 ± 37	12,80 ± 0,01	3,66 ± 0,03
2 % P4A	16304 ± 84	12,80 ± 0,01	3,64 ± 0,06

* Se compara con la batería con separador estándar y el mismo electrolito pero al 1 %.

Se observa, cómo el uso del nuevo separador con nervios en ambas caras disminuye la resistencia interna inicial de las baterías respecto a las anteriormente ensayadas con el mismo tipo de formulación de electrolito pero con separador estándar. Por otro lado,

todas las baterías que contienen aditivo en el electrolito se encuentran dentro del mismo rango de valores si bien, a igual porcentaje de aditivo en el electrolito, la resistencia es ligeramente menor para las baterías con los aditivos de menor tamaño de partícula.

Posteriormente, se llevaron a cabo los ensayos de capacidad (figura 103) y de arranque en frío (figura 104) de las mismas. Sólo las baterías con electrolito ácido estándar alcanzan la capacidad nominal en las tres medidas de capacidad realizadas, mostrando no sólo valores más altos sino también más estables. Asimismo, las baterías con formulaciones de electrolito con aditivos de sílice presentan una caída de la capacidad entre la primera y segunda medida, lo que se adscribe a un aumento en la viscosidad en el electrolito y, por ello la tercera capacidad se encuentra por debajo del valor especificado, si bien todas ellas se encuentran dentro de un mismo rango de capacidad. Por otra parte, al comparar estos resultados de capacidad con los obtenidos para las baterías tipo B.1 con separador estándar se puede observar que las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito y separador nuevo, presentan una pérdida de capacidad más uniforme que la observada para las baterías con separador estándar, lo que parece indicar que se ha conseguido una mayor homogeneidad del electrolito durante el llenado de las mismas.

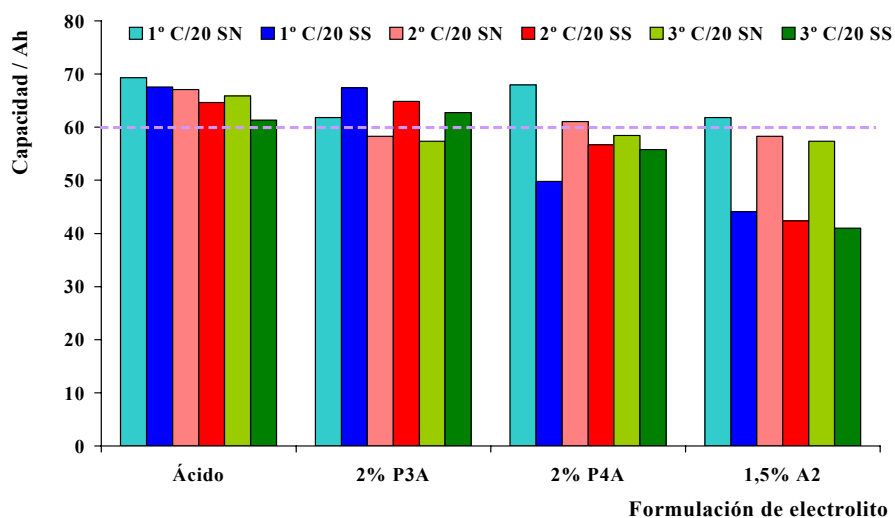


Figura 103. Comparativa de la capacidad inicial de las baterías tipo B.2. de 60 Ah con las diferentes formulaciones de electrolito y separador nuevo (SN) y estándar (SS).

En el ensayo de arranque en frío (figura 104), las baterías con electrolito con aditivos de sílice presentan una mayor duración que las baterías con electrolito estándar de ácido. Además, en el caso de las baterías con electrolito preparado con sílice en

dispersión acuosa, los resultados son mejores para los aditivos de menor tamaño de partícula, como ya se había observado en el ensayo de capacidad. Por otro lado, cuando se comparan estos resultados con los obtenidos para las baterías con separador estándar, se observa un aumento de la duración y de la tensión de descarga a los 10 s de las baterías con el separador nuevo respecto a los valores obtenidos con el separador estándar, de alrededor de 0,3 V, debido a que el menor espesor de membrana de este nuevo separador conduce a una menor resistencia interna en la batería. Sin embargo, en ambos casos, son las baterías con electrolito preparado con sílice acuosa en dispersión, las que presentan los mejores resultados, en comparación no sólo con la batería con electrolito estándar de ácido, sino también, en general, con las baterías que contienen aditivos en el electrolito de sílice pirogénica en polvo.

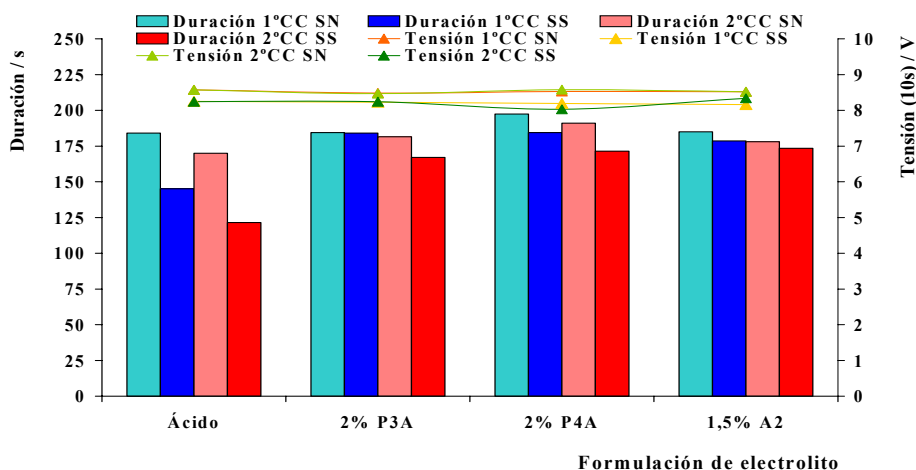


Figura 104. Arranques en frío a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las baterías tipo B de 60 Ah con las diferentes formulaciones de electrolito y separador nuevo (SN) y estándar (SS).

- **Ensayo de vida al 17,5 % de profundidad de descarga y 50 % de estado de carga (SOC).**

Tras la caracterización inicial de las baterías, se procedió a realizar el ensayo de vida en condiciones de estado parcial de carga e intensidades moderadas de carga y descarga. Las figuras 105 – 108 muestran los resultados de capacidad y tensión final de descarga obtenidos, junto con los de las baterías equivalentes con separador estándar. Las capacidades iniciales de todas las baterías se encuentran en el rango de la capacidad nominal (60 Ah), si bien el valor inicial más elevado se obtiene para la batería estándar de ácido y el peor para la batería con aditivo de base sílice en polvo (A2). Por otro lado,

a igual porcentaje de aditivo, los valores de capacidad, tensión final de descarga y, duración del ensayo de vida son mayores para la batería con aquellos de mayor tamaño de partícula. Además, en todos los casos, las baterías con electrolito con aditivos muestran una mayor duración de vida, alrededor de un 15 - 40 %, y valores de capacidad y tensión final de descarga más estables y mayores que los que presenta la batería con electrolito estándar.

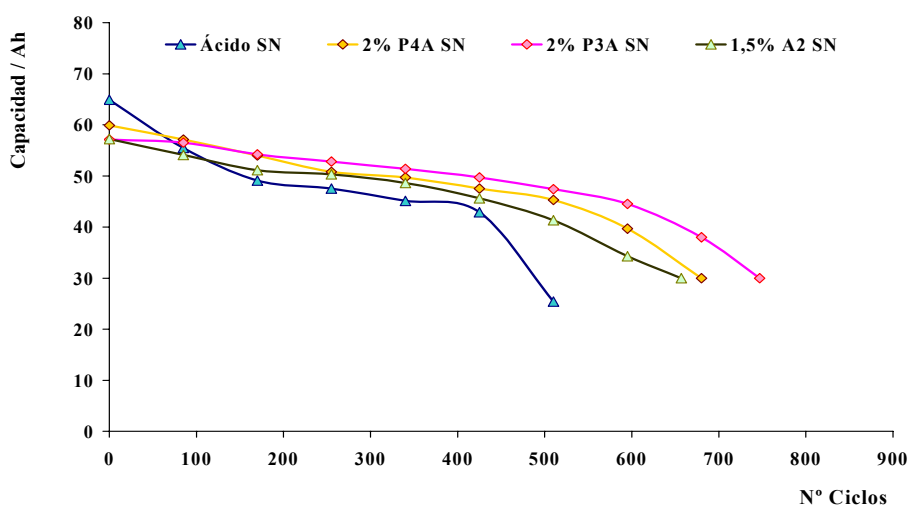


Figura 105. Evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.2 con separador nuevo (SN).

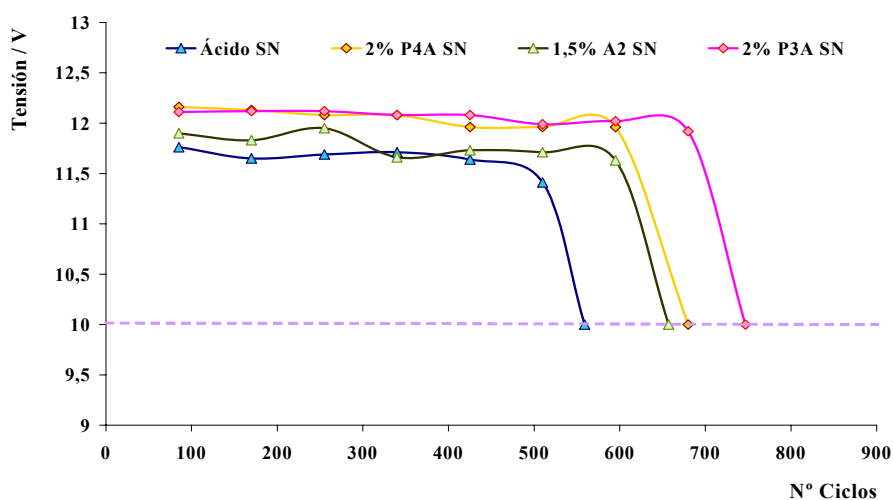


Figura 106. Comparativa de la tensión fin de descarga a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.2 con separador nuevo (SN).

Por otro lado, al comparar la evolución de la capacidad (figura 107) y de la tensión final de descarga (figura 108) a lo largo del ensayo de vida de 17,5 % DOD de las baterías con el nuevo separador y con el separador estándar, se observa que las baterías con el nuevo separador conducen, por lo general, a valores de capacidad y tensión de descarga más altos a lo largo del ensayo, así como a mayores duraciones, salvo en el caso de la batería con electrolito con aditivo de base sílice en dispersión tipo P4A al 2 %, en que los valores de capacidad a lo largo del ensayo y la duración del mismo son ligeramente superiores en la batería con separador estándar.

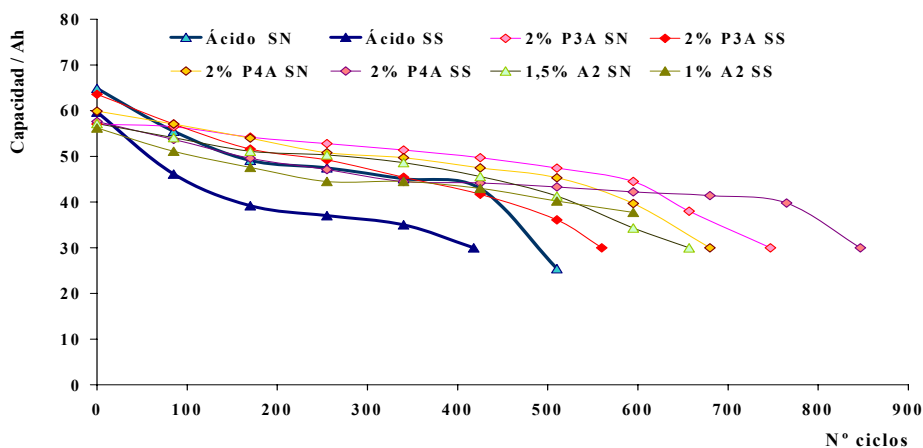


Figura 107. Comparativa de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B con separador nuevo (SN) y separador estándar (SS).

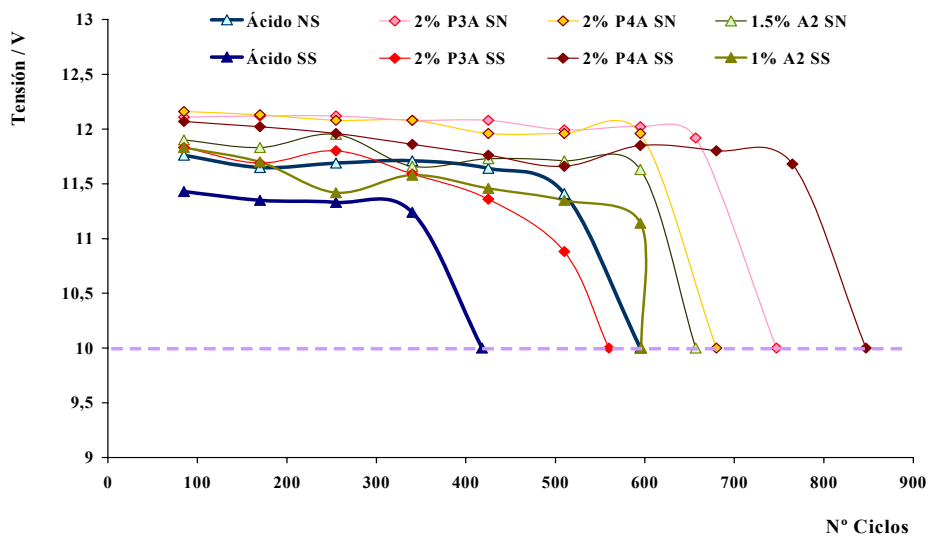


Figura 108. Comparativa de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B con separador nuevo y separador estándar y diferentes formulaciones de electrolito.

Además, los resultados del arranque en frío a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 109) después de las seis primeras unidades de vida muestra un aumento significativo en la duración de descarga hasta $7,2\text{ V}$ en la segunda etapa del arranque, para todos los tipos de baterías con sílice en el electrolito: $49 - 89\text{ s}$ frente a $28 - 37\text{ s}$ para las baterías con electrolito ácido (siendo 20 s el mínimo establecido por la especificación), y es mayor en las baterías con electrolito con aditivo de mayor tamaño de partícula y en dispersión.

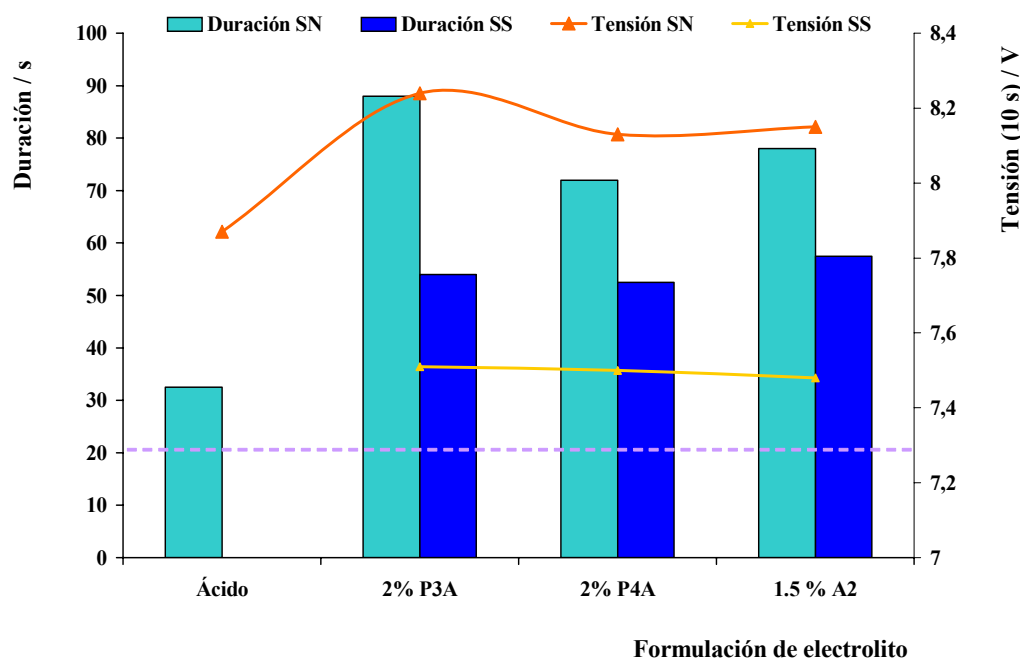


Figura 109. Comparativa del arranque en frío tras 6 unidades de vida en el ensayo de $17,5\%$ DOD para las baterías tipo B con separador nuevo (SN) y separador estándar (SS) y las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.

La pérdida de peso acumulada a lo largo del ensayo de vida se muestra en la figura 110, donde se observa que la pérdida de peso para las baterías con separador nuevo son ligeramente superiores, salvo en la batería con electrolito en polvo de sílice pirógenica, que las baterías equivalentes con separador estándar. Además, se observan valores similares, del orden de $0,04\text{ g/celda}$ de pérdida de peso por unidad de vida para todos los tipos de baterías, con ligeras diferencias en algunos casos.

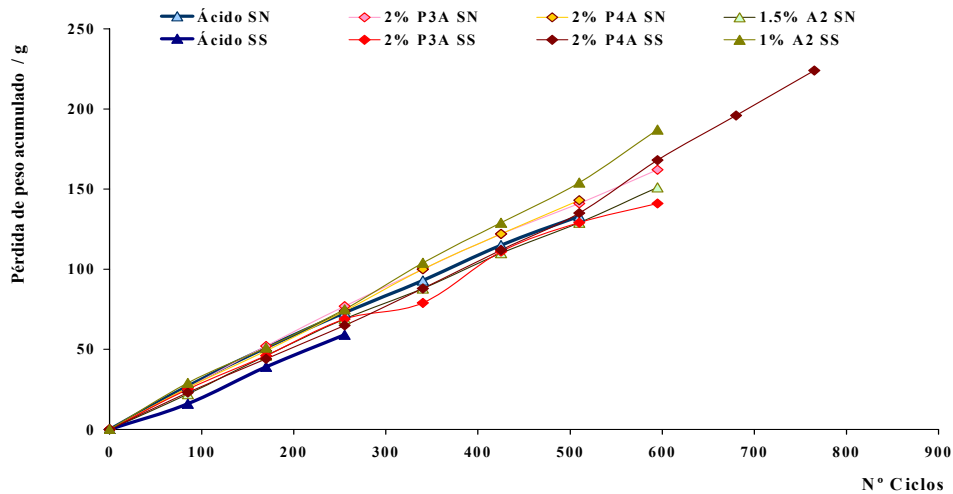


Figura 110. Comparativa de la pérdida de peso acumulado a lo largo del ensayo de vida de 17,5 % DOD de las baterías tipo B con separador nuevo (SN) y estándar separador (SS).

Finalmente, la medida resistencia interna a lo largo del ensayo de vida (figura 111) no muestra ningún aumento significativo de la resistencia interna a lo largo del ensayo, lo que está de acuerdo con las condiciones del ensayo de ciclo de vida a estado parcial de carga y corrientes moderadas (17,5 % DOD), que no provoca corrosión de la rejilla positiva por sobrecarga ni fuertes fenómenos de sulfatación. Además, los valores de resistencia interna son superiores en las baterías con separador estándar que en aquellas con separador nuevo y, como en el caso de las baterías con separador estándar, ésta es superior para la batería con electrolito con aditivo de base sílice pirogénica de menor tamaño de partícula (P4A) que con el de mayor (P3A).

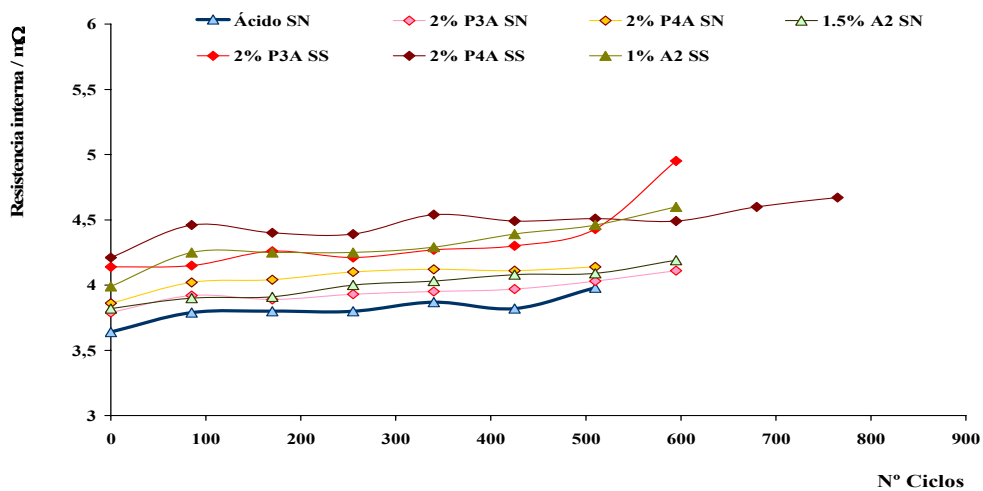


Figura 111. Comparación de la evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B con separador nuevo (SN) y estándar (SS).

De este modo, se puede concluir que la utilización del nuevo separador con nervios en ambas caras conduce a una mejora de las prestaciones, siendo ésta, más importante, en las baterías con aditivos en dispersión (PA) y, en concreto las baterías con aditivo P3A que conducen a los mejores resultados. De nuevo, las baterías con aditivos conducen a mejores valores de capacidad y mayor duración siendo destacable la mejora en la capacidad inicial de las baterías con separador con nervios en ambas caras.

16.4. Ensayos eléctricos en baterías tipo B optimizadas (distintas formulaciones de electrolito, nuevo separador y máquina a vacío automática).

Con el mismo objetivo de optimizar las condiciones de llenado y mejorar la homogeneidad del electrolito, se realizó un segundo estudio en baterías con diferentes formulaciones de electrolito y separador con nervios en ambas caras utilizando un equipo de llenado automático a vacío, que permitía rellenar los 6 vasos de las baterías al mismo tiempo, y por tanto mejorar la penetración del electrolito y su distribución en los diferentes vasos de las baterías estudiadas, así como su homogeneidad.

- **Caracterización inicial.**

La tabla XIX recoge los resultados obtenidos para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito, separador con nervios en ambas caras y, llenas con el nuevo equipo de vacío (tipo B.3), cuyas características han sido descritas en el apartado experimental.

Tabla XIX. Peso, resistencia interna y tensión para las baterías plomo-ácido de 60 Ah tipo B.3 con diferentes formulaciones de electrolito.

Electrolito	Peso / g	Tensión / V	Resistencia interna / mΩ
Ácido	16340 ± 10	12,76 ± 0,01	3,76 ± 0,02
3 % A2	16120 ± 10	12,76 ± 0,01	3,88 ± 0,02
2 % P3A	16110 ± 10	12,77 ± 0,01	3,91 ± 0,03
2 % P4A	16178 ± 30	12,71 ± 0,02	3,80 ± 0,07
2,5 % P1C*	16218 ± 60	12,55 ± 0,03	4,35 ± 0,05

* Se comparó con la batería con separador estándar y, el mismo electrolito pero al 2 %.

De nuevo, los valores de resistencia interna obtenidos son menores que en las baterías con la misma formulación de electrolito pero separador estándar, salvo en el caso de la

batería con electrolito con aditivo PC. Por otro lado, se observa un ligero aumento de la misma en aquellas baterías con las formulaciones PA respecto a las baterías con la misma formulación, igual porcentaje y separador con nervios en ambas caras, pero llenadas con el primer equipo manual a vacío, si bien, como ya se ha indicado, son todavía inferiores a los obtenidos para las mismas baterías con separador estándar. Por otro lado, los valores de resistencia interna en todas las baterías estudiadas se encuentran dentro del mismo rango salvo en el caso de la batería de PIC que es algo superior como se ha visto anteriormente.

Posteriormente, se llevaron a cabo los ensayos de capacidad (figura 112) y de arranque en frío a -18 °C (figura 113) de las mismas. Se observa una mejora en los resultados de capacidad respecto a los obtenidos para las baterías llenadas con el equipo manual de vacío y separador nuevo, así como para los obtenidos con separador estándar. Asimismo, los valores de capacidad son más uniformes en los tres ensayos de capacidad realizados. Además, los valores de capacidad nominal son alcanzados no sólo por la batería estándar de ácido, sino también por las baterías con electrolitos con aditivos de sílice pirogénica del fabricante A de superficie específica de 200 m²/g y mayor tamaño de partícula (A2 y P3A).

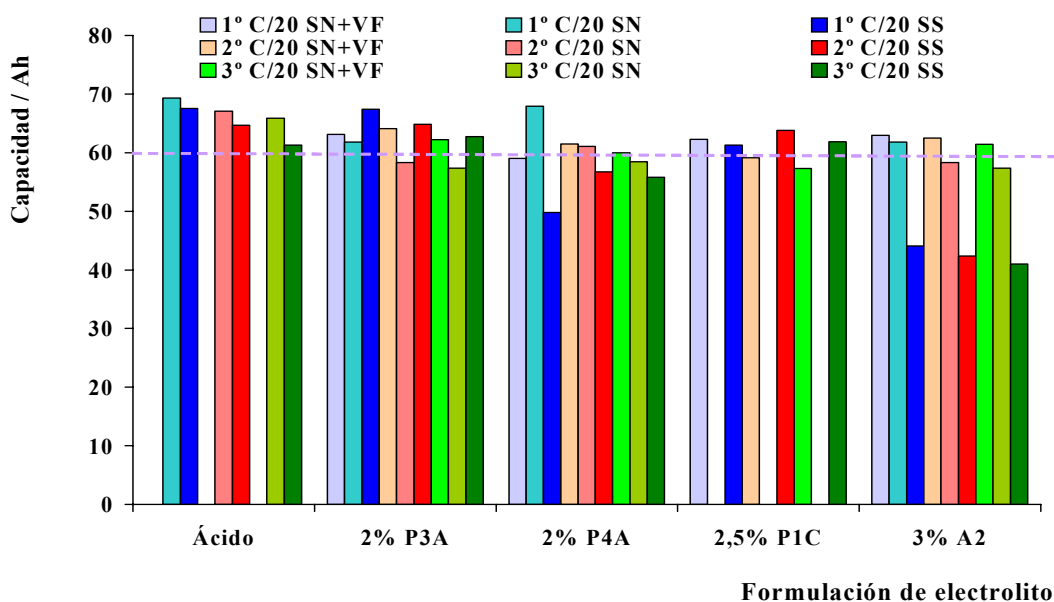


Figura 112. Capacidad inicial de las baterías tipo B con separador nuevo (SN) y llenadas con equipo automático a vacío (VF) y diferentes formulaciones de electrolito, en comparación a los anteriores grupos estudiados.

Respecto al arranque en frío a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ para las nuevas baterías ensayadas, se observa que las baterías con sílice en el electrolito conducen a mayores duraciones de descarga hasta 6 V, si bien se observan ligeras disminuciones de la tensión a los 10 s cuando se comparan con las baterías con electrolito estándar de ácido. Estos resultados de tensión son más o menos equivalentes a los obtenidos con las baterías ensayadas anteriormente con sílice en el electrolito y separador con nervios en ambas caras pero llenas con la máquina de llenado a vacío manual. Por otra parte, cabe destacar las baterías con electrolitos tipo P1C y A2, donde la mejora en la duración es muy significativa, alrededor de un 20 % y, la batería con electrolito tipo P4A donde produce una disminución de la misma en un porcentaje similar al anterior respecto a las baterías equivalentes pero llenas con la máquina de llenado manual.

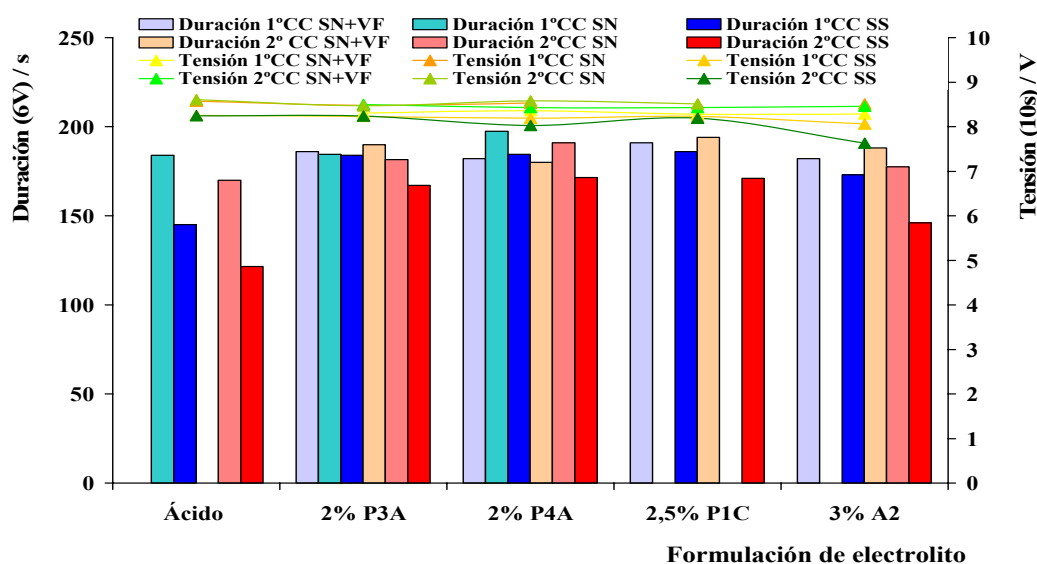


Figura 113. Comparación de los arranques en frío de los diferentes grupos de baterías tipo B ensayados.

- ***Aceptación de carga.***

Posteriormente, las baterías realizaron el ensayo de aceptación de carga. En la tabla XX se recogen los resultados obtenidos. Las baterías con electrolito del fabricante A tanto en polvo como en dispersión (A2, P3A y P4A) cumplieron el requerimiento establecido en la norma. Sin embargo, a igual porcentaje de aditivo en el electrolito, el aditivo de sílice pirogénica en dispersión acuosa de menor tamaño de partícula (mayor superficie específica) condujo a mejores resultados (P4A). Además, por otro lado,

comparando los resultados con los obtenidos para las baterías con las mismas formulaciones de electrolito pero con separador estándar se observa una importante mejora en todos los casos salvo, en la formulación de electrolito con aditivo al 2% P1C.

Tabla XX. Aceptación de carga para las baterías con diferentes formulaciones de electrolito, separador nuevo y llenas con la máquina automática de vacío.

Formulación de electrolito	Aceptación de carga (I_{10min} , A)	
	SN+VF	SS
Ácido	23,4	
2,5 % P1C	10,15	19,5
3 % A2	16,53	9,01
2 % P3A	17,02	14,68
2 % P4A	20,20	10,32

* Para la formulación P1C se ha tomado el valor al 2 % para comparar.

- *Ensayo de vida al 17,5 % de profundidad de descarga y 50 % de estado de carga (SOC).*

Finalmente, se llevó a cabo el ensayo a estado parcial de carga y corrientes moderadas. La figura 114 muestra la evolución de la capacidad de las diferentes baterías estudiadas. Todas las baterías con electrolito con aditivos mostraron mejores valores de capacidad que la correspondiente batería con electrolito estándar tipo ácido tras la primera unidad de vida. Además, la caída de capacidad a lo largo de los ciclos en las baterías con sílice en el electrolito es más uniforme y lineal, mientras que en las baterías con electrolito estándar tipo ácido ésta caída es más pronunciada mostrando una importante pendiente en las dos primeras unidades de vida (170 ciclos). Además, todas las baterías con sílice en el electrolito presentaron similares duraciones de vida (746 - 765 ciclos, es decir, alrededor de 9 unidades de vida) e incluso los valores obtenidos con baterías del mismo tipo fueron muy similares, lo que indica la homogeneidad en la distribución del gel obtenido con la máquina automática de llenado. Por otro lado, los mejores resultados de capacidad a lo largo del ensayo se obtuvieron para la batería con formulación de electrolito con aditivo de sílice en polvo mientras que, los peores resultados se obtuvieron para las baterías con electrolito con aditivo de sílice en dispersión tipo PC.

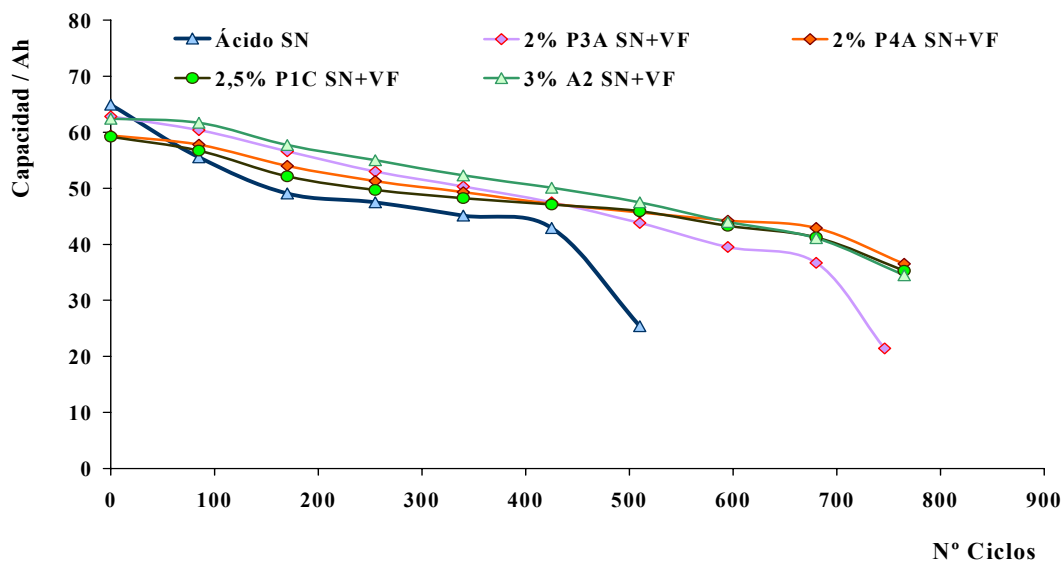


Figura 114. Evolución de capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD y 50 % SOC para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.

Por otro lado, la evolución de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de vida a 17,5 % DOD se muestra en la figura 115. Se puede ver cómo las baterías con aditivos de sílice en el electrolito muestran valores de tensión final de descarga bastante más altos, similares y estables que las baterías con electrolito estándar tipo ácido, siendo éstos ligeramente superiores en las baterías con electrolito de sílice pirogénica en polvo A2.

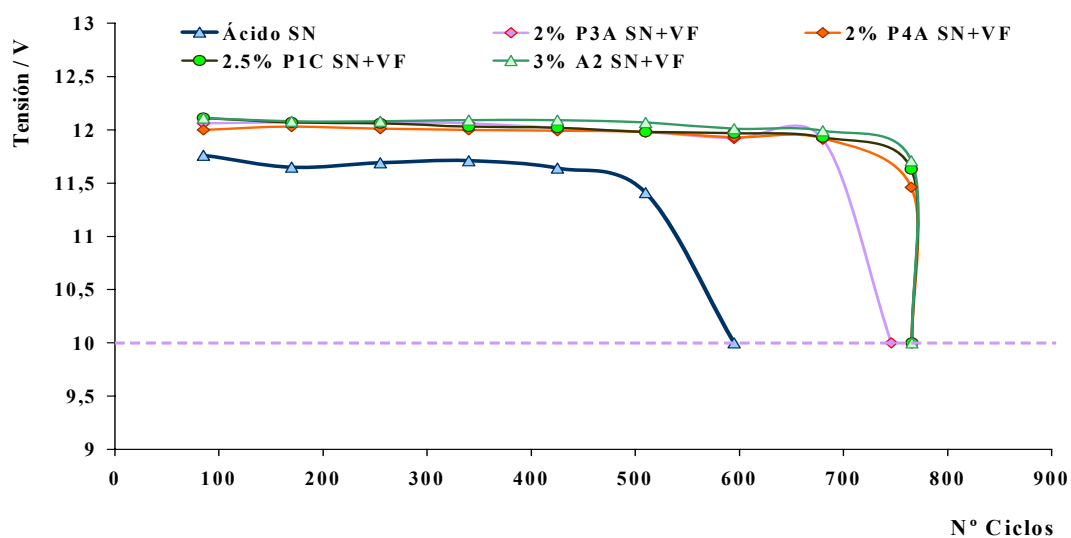


Figura 115. Evolución de la tensión de descarga a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD y 50 % SOC para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.

La figura 116 muestra los resultados obtenidos en el arranque en frío, realizado tras las 6 primeras unidades de vida (510 ciclos). Se observa que todas las baterías con electrolito con aditivos en el electrolito se encuentran en el rango de 66 - 82 s, mucho mayores que las duraciones obtenidas para las baterías con electrolito estándar tipo ácido (28 - 37 s) y, muy por encima del valor mínimo establecido en la norma (20 s), obteniéndose el peor resultado con las baterías con aditivo de sílice en dispersión tipo P1C. Por otro lado, conviene indicar que a igual porcentaje de aditivo en los aditivos de dispersiones acuosas tipo PA, los valores del arranque son mayores para los aditivos de menor tamaño de partícula (P4A); si bien los mejores valores tanto de duración como de tensión se obtienen para la batería con electrolito de sílice en polvo (A2).

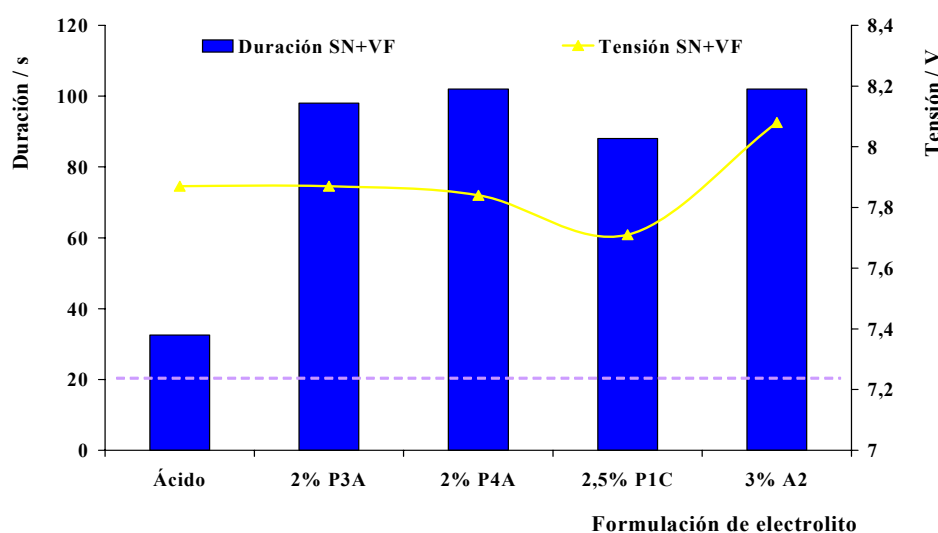


Figura 116. Arranque en frío tras 6 unidades de vida del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.

Además, en las figuras 117 y 118 se muestran los valores de la evolución de la resistencia interna y la pérdida de peso acumulada a lo largo del ensayo de vida para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas. Las baterías con sílice en el electrolito muestran un perfil similar de pérdida de agua (0,04 a 0,045 g/celda por ciclo) si bien, las baterías con una ligera menor pérdida de peso corresponden a aquellas con aditivos del fabricante A de superficie específica de 200 m²/g (A2 y P3A). Del mismo modo, el perfil de resistencia interna a lo largo de los ciclos es bastante similar en todas las baterías con electrolito con aditivos de sílice siendo en todos los casos superior al electrolito ácido estándar. En este caso, de nuevo la batería con electrolitos de fabricante A (PA y A) presentan menores valores siendo

ligeramente inferiores en las baterías con sílice en polvo en el electrolito (A) como ya ocurría en la pérdida de peso.

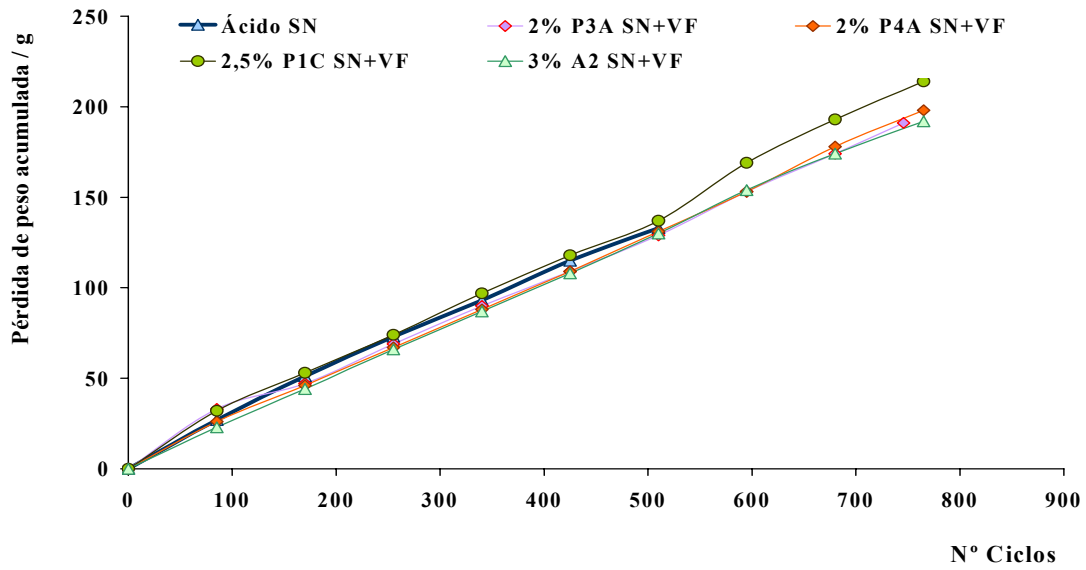


Figura 117. Pérdida de peso acumulada para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas tras el ensayo de vida al 17,5 % DOD.

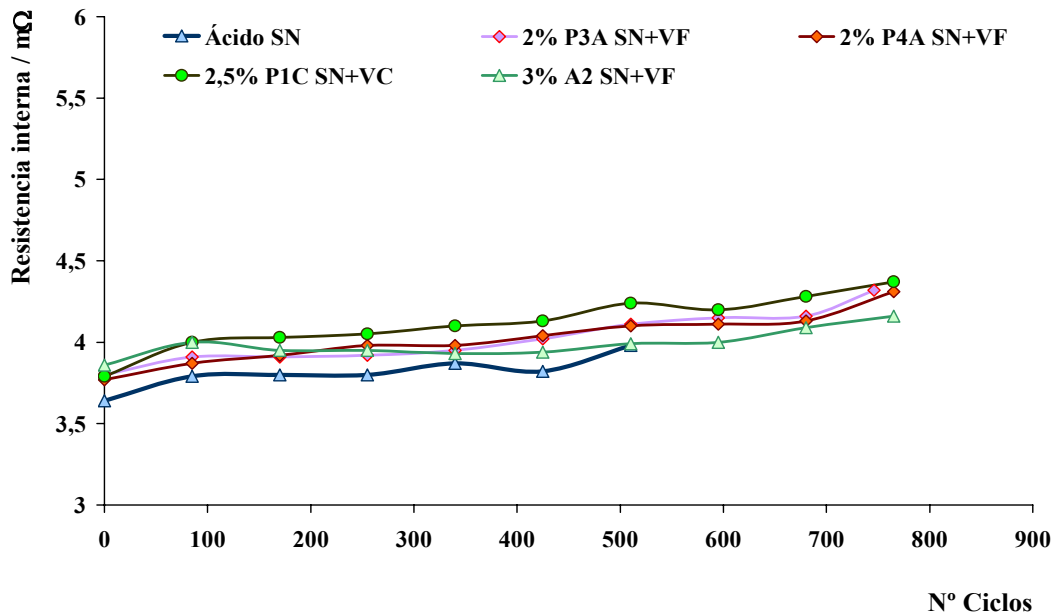


Figura 118. Resistencia interna para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas tras el ensayo de vida al 17,5 % DOD.

Finalmente, en las figuras 119 y 120 se muestra una comparativa de la capacidad y la evolución de la tensión final de descarga de las baterías con diferentes formulaciones de electrolito de los tres diseños de baterías tipo B de 60 Ah estudiadas: B.1 con separador estándar (SS) y llenadas con vacío manual, B.2 con separador con nervios en ambas caras (SN) y llenadas con vacío manual y B.3 con separador de doble nervio y llenado automático a vacío y (SN+VF). Como se puede observar en las figuras, hay una clara mejora en la capacidad inicial y en la evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de vida de las baterías con separador de doble nervio (menor resistencia) y llenas en sistema de vacío automático (mejor distribución del electrolito). Sin embargo, la capacidad final es superior en la batería con electrolito con aditivo de sílice en dispersión al 2 % tipo P4A con separador estándar si bien, a lo largo del ensayo los mejores valores de capacidad se obtienen con electrolito con aditivo de sílice en polvo (A2).

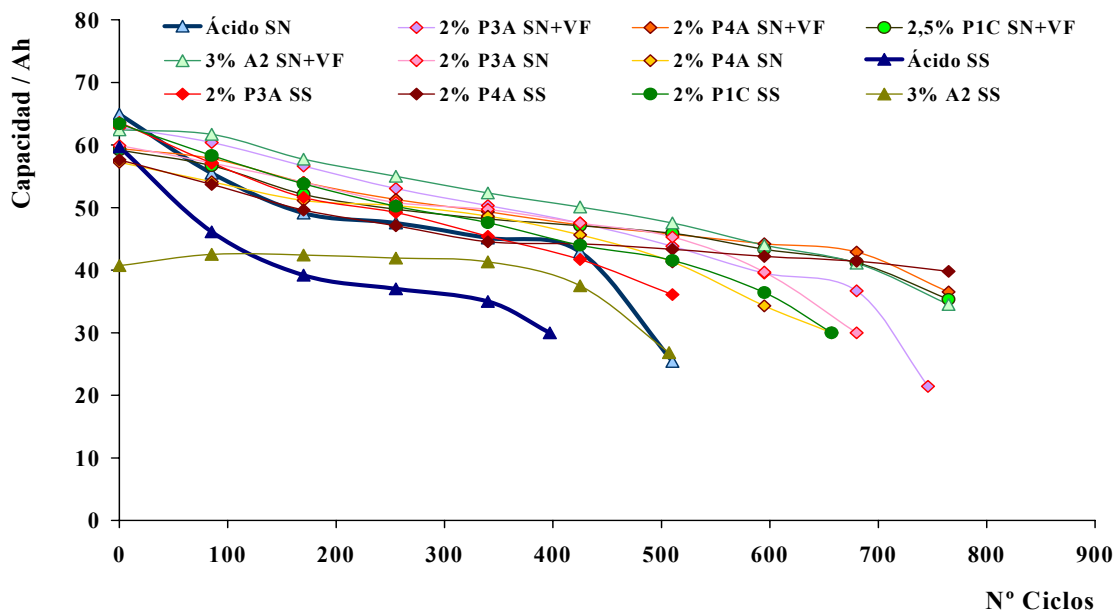


Figura 119. Comparativa de la evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD.

Por otro lado, respecto a la comparativa de la evolución de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD, se observa, que en general, los valores son también mayores para las baterías con electrolito de doble nervio y llenadas con la máquina de llenado automática. Los valores más elevados de tensión se obtienen en general en la batería con electrolito con aditivo de base sílice pirogénica en polvo (A2) al igual que en el caso de capacidad.

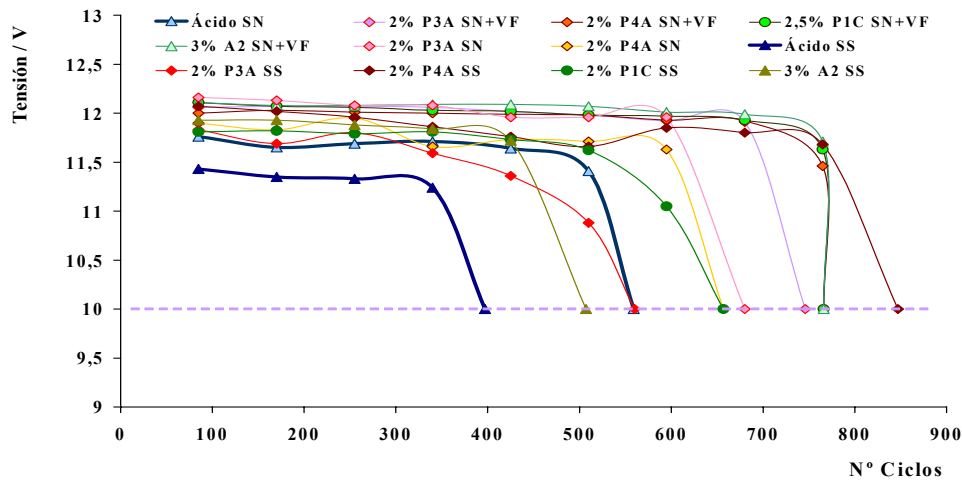


Figura 120. Comparativa de la evolución de la tensión a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD.

Al comparar los valores de arranque en frío después de 6 unidades de vida de las baterías con los diferentes electrolitos, separadores y condiciones de llenado (figura 121), se observa la mejora obtenida en las baterías con el separador de doble nervio y la máquina de llenado automática respecto a las mismas en condiciones estándar. De nuevo, las baterías con electrolito de base sílice en polvo (A2) y, las baterías con electrolitos de base sílice en dispersión de menor tamaño de partícula (P4A) conducen a los mejores resultados.

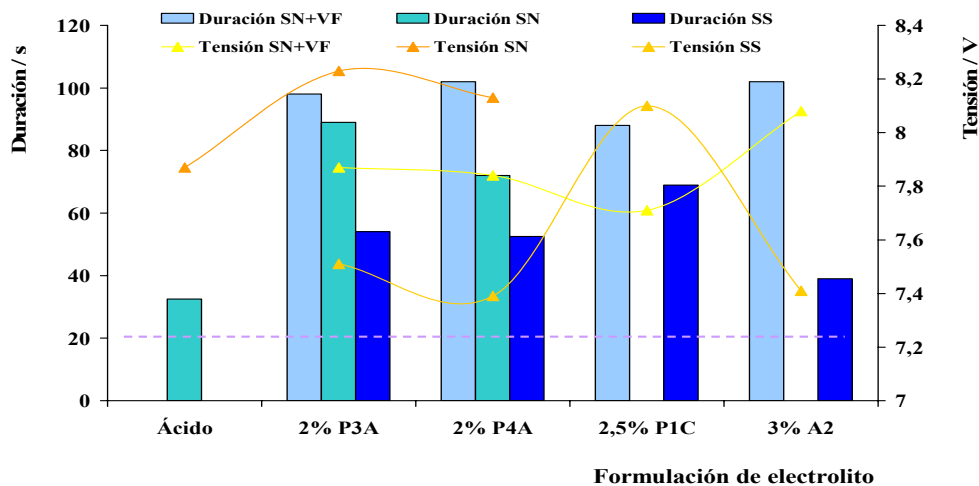


Figura 121. Comparativa del arranque en frío de las diferentes baterías después de 6 unidades de vida durante el ensayo de vida al 17,5 % DOD.

Por último en las figuras 122 - 123 se muestran las comparativas de las evoluciones de pérdida de peso acumulada y resistencia interna de las baterías a lo largo del ensayo de

vida. Las baterías con separador con nervios en ambas caras y llenas con la máquina automática, en general, conducen a menores pérdidas de peso y, resistencia interna. Destaca la importante mejora en las baterías con formulación de electrolito con aditivo de sílice en polvo en dispersión (A2). Por otro lado, entre las baterías con aditivos de sílice en dispersión los mejores resultados de peso y resistencia se obtienen para las baterías con los aditivos de menor tamaño de partícula (P4A) y, los peores para las baterías con aditivos tipo PC que incluso aumentan su pérdida de peso respecto a la batería equivalente con separador estándar.

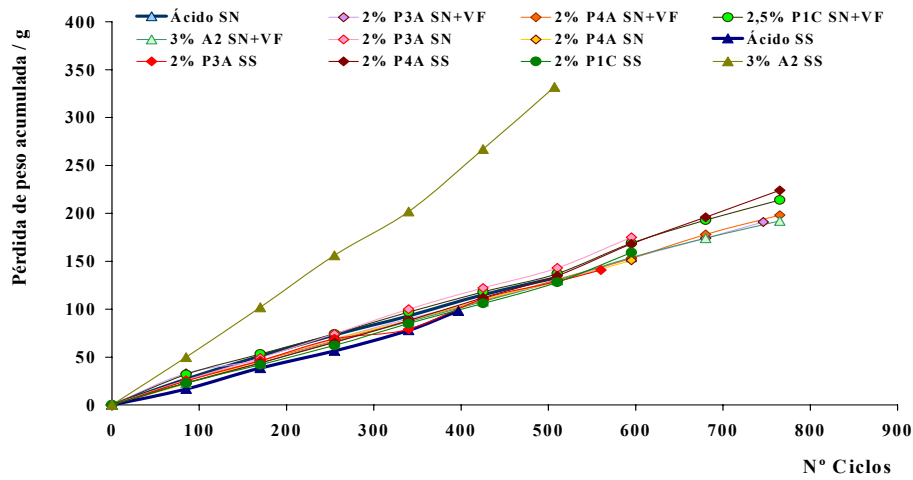


Figura 122. Comparativa de la evolución de la pérdida de peso acumulada de las diferentes baterías a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD.

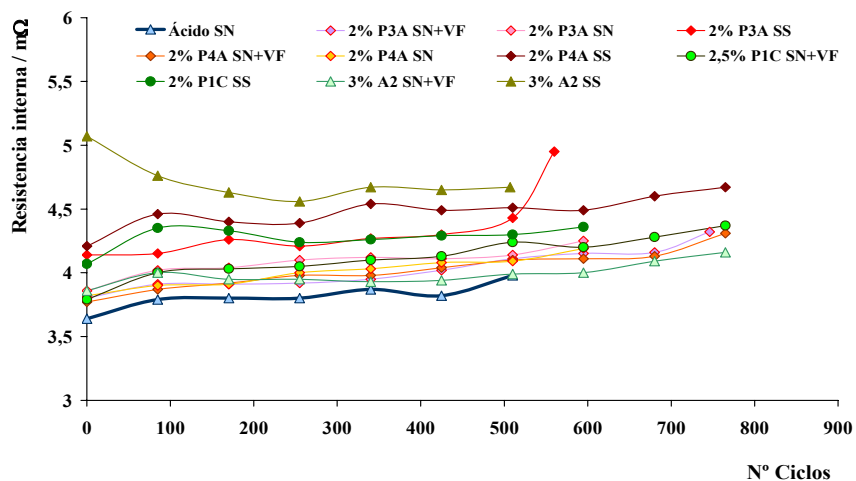


Figura 123. Comparativa de la evolución de la resistencia interna de las diferentes baterías a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD.

De este modo, se puede concluir que con la nueva máquina de llenado (VF) se ha obtenido una mejora general, de las prestaciones de las baterías en todos los casos estudiados. Esta mejora ha sido más importante en las formulaciones con aditivos del fabricante A, en especial aquellos con sílice pirogénica en polvo (A2) frente al aditivo de sílice en dispersión acuosa del fabricante B (PC). Además, los resultados obtenidos han sido más homogéneos y uniformes en los pares de baterías del mismo tipo ensayadas, lo que también se observa en la capacidad y tensión a lo largo de los ciclos, por lo que parece deducirse que se ha obtenido el propósito de mejora de la distribución del gel en el electrolito.

17. Estudio de modo de fallo y degradación de la materia activa.

17.1. Inspección visual.

Una vez que las baterías alcanzaron en los diferentes ensayos de vida la tensión establecida como criterio de fallo ($V < 10 V$) y, tras recargarlas según la norma EN 50324-1, anteriormente descrita, éstas fueron abiertas, con el fin de determinar la influencia de los diferentes electrolitos y, modificaciones realizadas en las mismas, en los procesos de degradación de las materias activas.

En primer lugar se llevó a cabo una inspección visual de las baterías, las placas, los materiales activos y el separador.

- ***Ensayo de ciclo de vida al 17,5 % DOD y 50 % de estado de carga.***

En la figura 124 se recogen una selección de las fotografías de las placas de las baterías más representativas, sometidas al ensayo de vida de 17,5 % DOD. Como se puede observar a simple vista en la figura, tanto en las baterías de diseño A como en las de diseño B con el separador nuevo, existe una degradación importante de la materia activa positiva (placa más oscura), que es uno de los principales modos de fallo de las baterías inundadas de plomo-ácido [3, 135, 136]. Además, en todos los casos, se observó una pérdida de cohesión y desprendimiento de la materia activa durante su manipulación. Esto es debido a un deterioro progresivo de la estructura cristalina a lo largo de los ciclos de carga/descarga, dando lugar a los procesos de reblandecimiento de la materia activa (“softening”) y

desprendimiento de la misma (“shedding”) que conducen a la degradación irreversible de la placa [106], y que se manifiesta en una pérdida progresiva de capacidad de la batería.

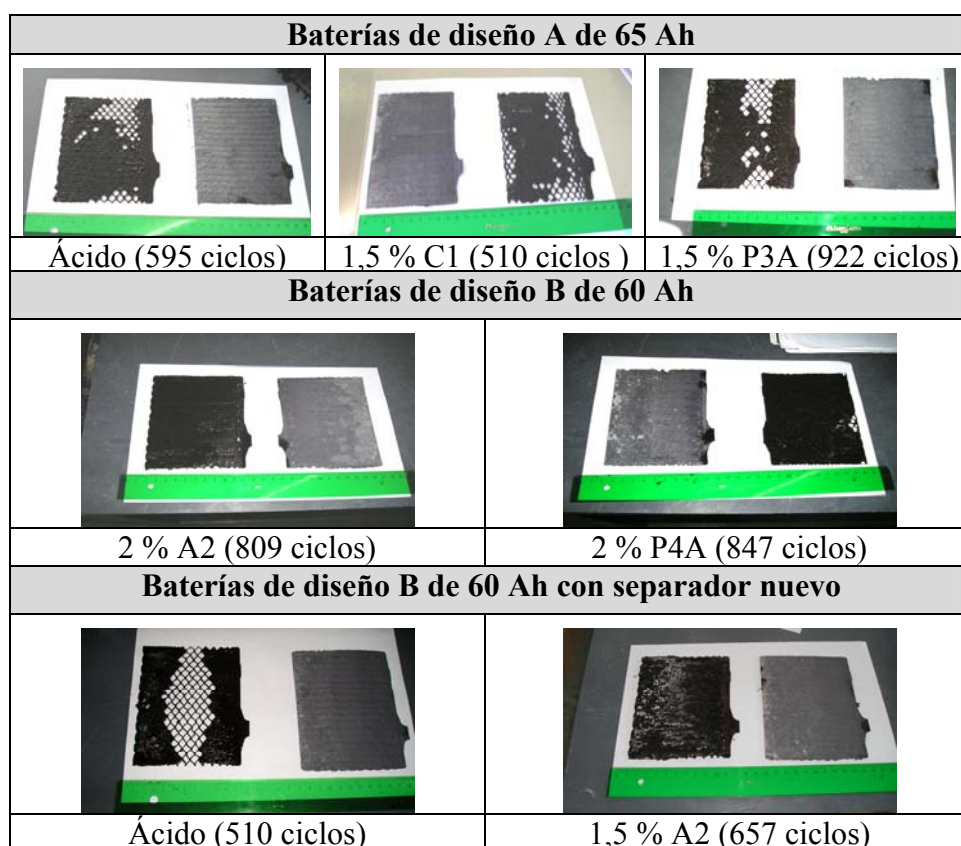


Figura 124. Perspectiva visual de las placas de baterías ensayadas a 17,5 % DOD.

Como se puede observar a simple vista en la figura, tanto en las baterías de diseño A como en las de diseño B con el separador nuevo, existe una degradación importante de la materia activa positiva (placa más oscura), que es uno de los principales modos de fallo de las baterías inundadas de plomo-ácido [3, 135, 136]. Además, en todos los casos, se observó una pérdida de cohesión y desprendimiento de la materia activa durante su manipulación. Esto es debido a un deterioro progresivo de la estructura cristalina a lo largo de los ciclos de carga/descarga, dando lugar a los procesos de reblandecimiento de la materia activa (“softening”) y desprendimiento de la misma (“shedding”) que conducen a la degradación irreversible de la placa [137], y que se manifiesta en una pérdida progresiva de capacidad de la batería.

También durante la inspección visual se observó, en todos los casos, coloración blanquecina en la parte inferior de las placas negativas [3, 134, 137], lo que se asocia a una

acumulación de sulfato de plomo irreversible debido a las condiciones de trabajo de la batería durante el ensayo de ciclado en estado parcial de carga, sin recarga completa tras cada ciclo.

En referencia al electrolito, en ningún caso se observó gelificación a bajas concentraciones (1 - 1,5 %). A partir del 2 % de contenido en sílice, se empezaron a observar gelificaciones parciales en los electrolitos con aditivos de sílice pirogénica en polvo, lo cuál también se observó, en mayor grado, en las baterías con electrolitos que contenían un 3 % de estos aditivos. Por otro lado, en el resto de los electrolitos, sólo aquéllos con sílice pirogénica en dispersión tipo P3A y P4A mostraron gelificación parcial a las mayores concentraciones estudiadas (3 %) para el resto de los casos estudiados, no se observó gelificación de los electrolitos al abrir las baterías tras los correspondientes ensayos.

17.2. Análisis de las materias activas.

Posteriormente, tras la inspección visual, se realizó el análisis químico, la medida de porosimetría y tamaño medio de poro y, la medida de la superficie específica (BET), mediante los métodos descritos en el apartado experimental, de las materias activas de las placas positivas y negativas con el fin de determinar el porcentaje de sulfato de plomo y de dióxido de plomo, la porosidad y tamaño medio de poro y la superficie específica, respectivamente.

- ***Ensayo de ciclo de vida al 17,5 % DOD y 50 % de estado de carga.***

La tabla XXI y la figura 125 recoge los resultados obtenidos así como, el porcentaje de sulfato de plomo (PbSO_4) de la parte inferior de la materia activa negativa para las baterías de diseño A con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas tras el ensayo de vida de 17,5 % DOD. Se observan altos contenidos de sulfato de plomo irreversible (PbSO_4) en la parte inferior de la placa negativa, tal como anteriormente se observó por la coloración blanquecina de la misma durante la inspección visual. Sin embargo, los porcentajes obtenidos para las baterías con electrolito con aditivos de base sílice son inferiores (incluso tras 11 unidades de vida – 922 ciclos) a los obtenidos en baterías con electrolito ácido, lo que indica que, en estas baterías, el proceso de estratificación del ácido, asociado a este

fenómeno, está más impedido que en la correspondiente batería con electrolito estándar de ácido.

Tabla XXI. Caracterización de las placas después del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías de diseño A de 65 Ah.

Baterías de diseño A de 65 Ah							
Formulación de electrolito	Placa negativa		Placa positiva				
	PbSO ₄ (%) sup/inf*	BET (m ² /g) sup/inf*	PbO ₂ (%)	PbSO ₄ (%)	Porosidad (%)	Tamaño medio de poro (µm)	BET (m ² /g)
Ácido (595 ciclos)	1,6 / 74,7	0,66/0,47	94,8	1,0	62,5	0,79	1,94
1,5 % C1 (510 ciclos)	2,1 / 43,2	0,77/0,60	92,9	2,6	61,7	0,59	2,22
1,5 % C2 (739 ciclos)	1,6 / 64,5	0,60/0,64	95,6	0,3	62,3	0,71	2,4
1,5 % P1C (735 ciclos)	1,5 / 54,6	0,55/0,47	94,9	0,8	64,5	0,76	2,26
1,5 % P2C (566 ciclos)	1,6 / 40,3	0,62/0,63	92,2	3,5	62,8	0,72	3,5
1,5 % P3A (922 ciclos)	1,5 / 32,4	0,56/0,45	93,5	1,9	62,5	0,74	2,78
1,5 % P4A (647 ciclos)	2,5 / 48,3	0,58/0,48	92,2	3,5	62,6	0,75	3,5
Ácido (s.e) (0 ciclos)	1,9 / 4,6	0,71	94,1	0,35	56,9	0,55	4,3

(*Parte superior de la placa / parte inferior de la placa).

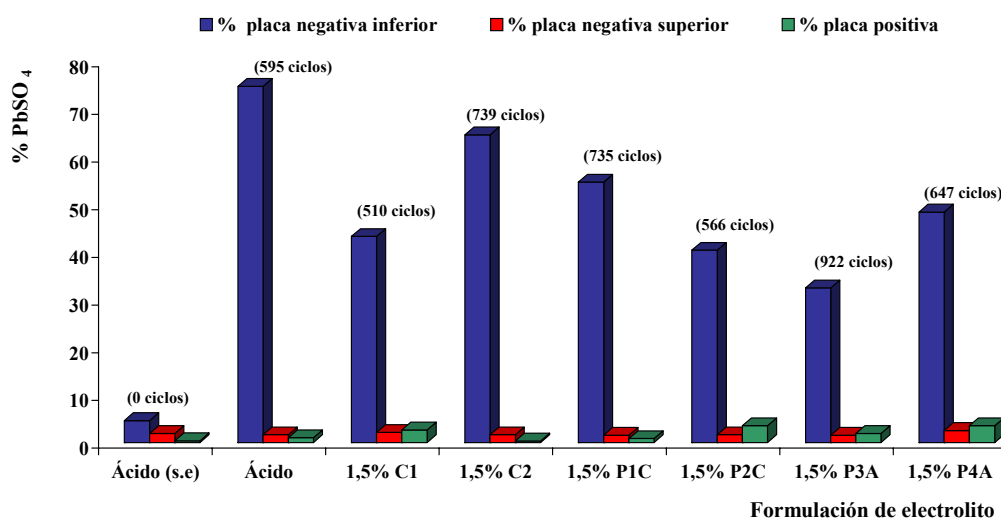


Figura 125. Porcentaje de PbSO₄ en las placas de las baterías de diseño A de 65 Ah estudiadas.

Por otra parte, la porosidad de la materia activa positiva de todas las baterías ensayadas aumenta significativamente con respecto a la batería sin ensayar, y este hecho, junto con la baja superficie específica obtenida, podría conducir a una menor eficiencia de la materia activa y posibilidad de pérdida de contacto entre las partículas, y concuerda con los fenómenos de reblandecimiento y caída de la misma observada durante el desguace. Sin embargo, en el caso de las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito con aditivos de sílice, en general, este fenómeno de degradación por pérdida de cohesión se retrasa con respecto a la batería de ácido. Así, los valores obtenidos después de diferentes unidades de vida son, en todos los casos, bastante similares al de la batería con el electrolito estándar de ácido y el deterioro de materia activa (figura 124) no es superior al observado en esta última.

Por otro lado, en la tabla XXII y, en las figuras 126 - 128 se presentan los resultados obtenidos en los análisis físico-químicos de los materiales activos de las baterías con diseño B de 60 Ah y, las diferentes modificaciones realizadas (formulación de electrolito, separador y, sistema de llenado) así como, los porcentajes de sulfato de plomo correspondientes a la parte inferior de la materia activa negativa para los diferentes casos. En relación a la placa negativa, observando la tabla XXII y, las figuras 126 - 128, en todos los casos estudiados, al igual que en las baterías con diseño A de 65 Ah, se observa un alto contenido de sulfato de plomo en la parte inferior de las mismas, en comparación a los resultados obtenidos para la batería no ensayada. Esto al igual que en el caso anterior, también se observó durante la inspección visual en la coloración blanquecina de la parte inferior de las placas negativas, como consecuencia del conocido proceso de estratificación del ácido [3, 135] definido en el apartado de introducción. Este fenómeno es superior en la parte inferior de las placas negativas como consecuencia del mayor incremento de la concentración del ácido en esta parte y, también se visualizó en todas las baterías anteriores por microscopía electrónica de barrido (SEM) como se describirá en el apartado siguiente. Por otra parte, cabe destacar la reducción en el contenido de sulfato de plomo en la materia activa de la placa negativa obtenida mediante las diferentes mejoras realizadas en la batería de diseño B (separador con nervios en ambas caras y, máquina de llenado automática) respecto a la equivalente con la misma formulación pero sin mejoras posteriores.

Tabla XXII. Caracterización de las placas después del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías de diseño B de 60 Ah.

Baterías de diseño B de 60 Ah							
Formulación de electrolito	Placa negativa		Placa positiva				
	PbSO ₄ (%) sup/inf*	BET (m ² /g)	PbO ₂ (%)	PbSO ₄ (%)	Porosidad (%)	Tamaño medio de poro (µm)	BET (m ² /g)
Ácido (418 ciclos)	1,6 / 74,7	0,66 / 0,47	94,8	1,0	62,5	0,79	1,94
3 % A2 (507 ciclos)	1,8 / 39,0	0,49 / 0,46	93,1	2,2	61,1	0,65	2,01
2 % A2 (809 ciclos)	2,0 / 50,2	0,71 / 0,79	94,1	1,1	61,6	0,85	2,19
1 % A2 (595 ciclos)	2,3 / 23,9	0,57 / 0,53	94,7	0,4	60,4	0,77	2,16
3 % A3 (510 ciclos)	1,4 / 50,2	0,60 / 0,46	94,1	1,5	57,5	0,74	1,63
1 % A3 (595 ciclos)	2,2 / 53,9	0,50 / 0,51	94,1	1,2	62,2	0,68	2,05
2 % P3A (560 ciclos)	2,6 / 42,1	0,84 / 0,56	83,5	12,4	56,1	0,67	1,94
1,5 % P3A (596 ciclos)	1,9 / 36,1	-	94,8	0,6	61,6	0,84	-
2 % P4A (847 ciclos)	2,6 / 40,5	0,68 / 0,61	93,8	1,6	64,3	0,78	2,15
3 % P1C (747 ciclos)	1,9 / 33,0	0,76 / 0,55	90,5	5,2	59,0	0,63	2,18
2 % P1C (657 ciclos)	14,9 / 65,3	0,73 / 0,68	94,2	1,4	61,4	0,72	1,91
1,5 % P1C (505 ciclos)	3,2 / 64,3	0,65 / 0,53	89,4	6,3	60,3	0,73	2,13
Ácido (s.e) (0 ciclos)	2,2 / 6,7	0,60/0,71	91,9	3,7	53,6	0,50	4,92
Baterías de diseño B (SN**)							
Ácido (510 ciclos)	12,1 / 61,4	0,49 / 0,43	94,6	0,8	61,9	0,71	1,88
1,5 % A2 (657 ciclos)	1,8 / 9,0	0,56 / 0,49	94,8	0,5	64,3	0,69	2,6
2 % P4A (847 ciclos)	2,6 / 15,7	0,67 / 0,52	94,8	0,9	62,5	0,63	2,1
Baterías de diseño B (SN + VF***)							
2,5 % P1C (765 ciclos)	2,2 / 37,6	0,92 / 0,69	94,0	1,5	61,0	0,90	2,0
2 % P3A (746 ciclos)	3,2 / 18,1	0,90 / 0,83	93,7	1,7	62,4	0,96	2,2
2 % P4A (765 ciclos)	1,8 / 5,1	0,81 / 0,72	94,7	0,7	63,8	1,18	1,9
3 % A3 (765 ciclos)	2,0 / 17,3	0,57 / 0,53	94,3	0,9	62,8	1,13	2,1

*Parte superior de la placa / parte inferior de la placa

** SN - Nuevo separador con nervios en ambas caras

***SN + VF - Nuevo separador con nervios en ambas caras + nueva máquina de llenado a vacío

A su vez, es importante tener en cuenta que las baterías que en la tabla se señalan en rojo, se debió producir un cortocircuito por contacto entre las placas durante la manipulación y toma de muestra, por lo que los valores obtenidos no se pueden considerar representativos, de ahí los valores ligeramente más altos de sulfato de plomo obtenidos en la materia activa positiva.

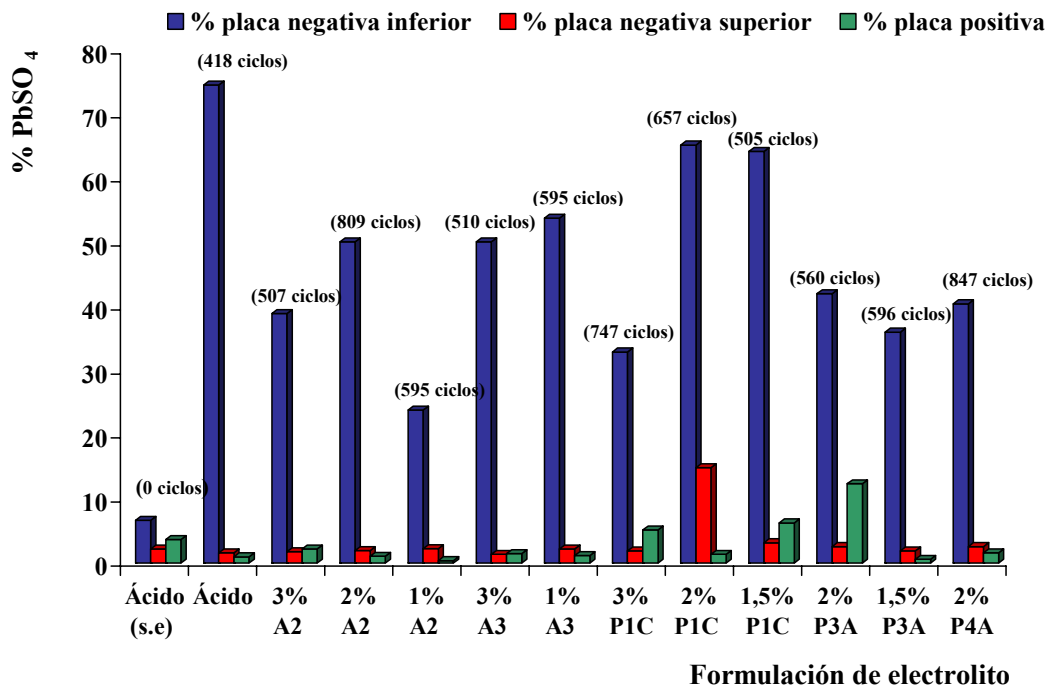


Figura 126. Porcentaje de PbSO₄ en las placas de las baterías de diseño B de 60 Ah estudiadas.

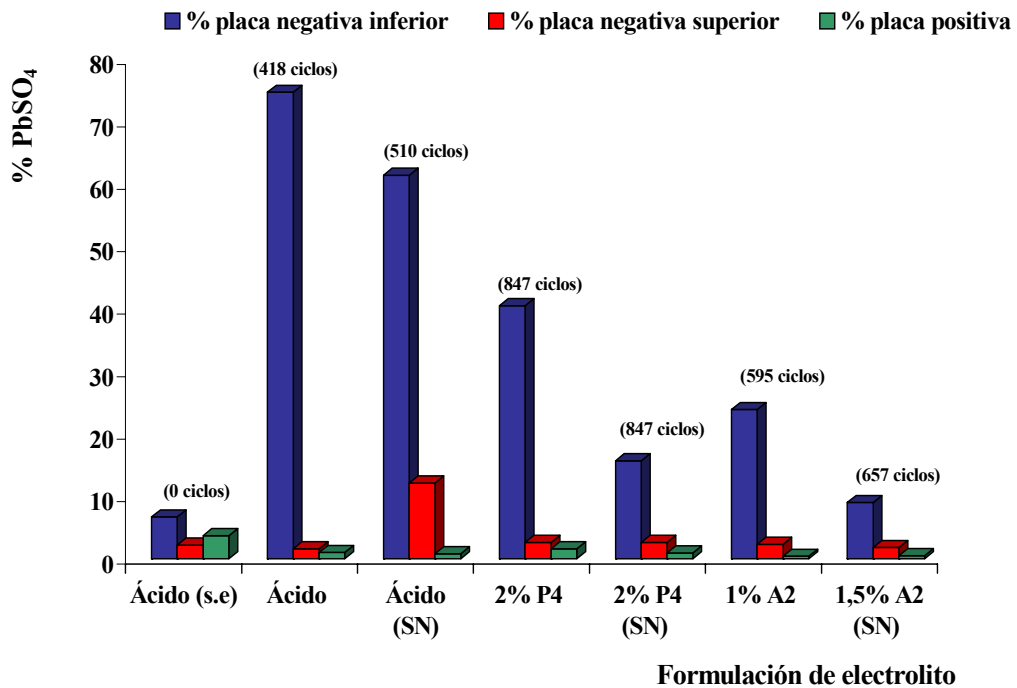


Figura 127. Comparación del porcentaje de PbSO₄ en las placas de las baterías de diseño B de 60 Ah con separador estándar (S.S) y nuevo (S.N).

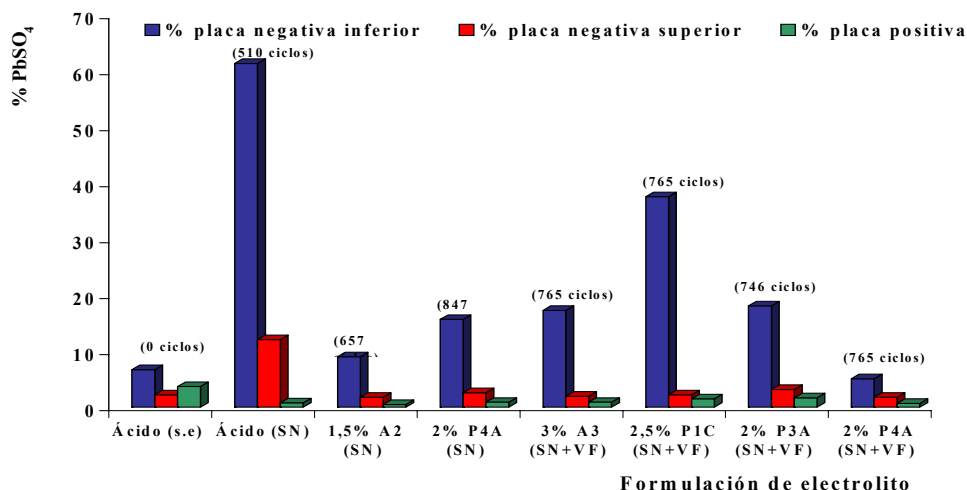


Figura 128. Porcentaje de $PbSO_4$ en las placas de las baterías de diseño B de 60 Ah estudiadas con separador nuevo (S.N) y llenado a vacío automático (VF).

Como ya se ha señalado y, al igual que en el grupo de baterías anterior, se observa que los electrolitos con aditivos de base sílice provocan una disminución del contenido en sulfato de plomo irreversible en la parte inferior de la placa negativa con respecto a la batería con ácido, si bien esta disminución es superior en las placas de las baterías de tipo B.3 con separador nuevo y nueva máquina de llenado (S.N+VF) con respecto a las de tipo B.1 con separador estándar (S.S), lo que confirma, como ya se señaló en los ensayos eléctricos por los resultados obtenidos, que el proceso de optimización estaba bien planteado. En el caso de las baterías tipo B.1 con separador estándar, los resultados obtenidos pueden ser adscritos a la baja aceptación de carga obtenida que, a su vez, se reflejaba en las bajas tensiones de descarga obtenidas a lo largo del ensayo.

Por otro lado, observando los datos obtenidos para las baterías de tipo B, se puede ver cómo, en el caso de las baterías con electrolito con aditivos de sílice pirogénica en polvo y en dispersión acuosa del fabricante A (tipo A y PA), el contenido en sulfato es mayor para los porcentajes superiores, mientras que en los electrolitos con aditivos de sílice pirogénica en dispersión acuosa del fabricante B (tipo PC) ocurre lo contrario. Además, en estas baterías de diseño B de 60 Ah, los valores de superficie específica de la materia activa negativa al finalizar el ensayo, muestran una disminución con respecto a la inicial en aquellas con electrolito ácido y electrolito con aditivos de sílice pirogénica en polvo (aditivo tipo A) y, un aumento en el caso de proceder de baterías con aditivos tipo sílice pirogénica en dispersión acuosa (aditivos tipos PA y PC).

En referencia a los resultados del análisis físico-químico de la materia activa positiva de las baterías con los diferentes electrolitos, al igual que en el caso anterior, muestran altos niveles de dióxido de plomo, PbO_2 , (93,1 - 94,8 %), lo que indica que las placas se encuentran completamente cargadas. Además, al alcanzar el criterio de fallo, se observa un importante aumento de la porosidad: del 53,6 % en la batería sin ensayar, al 60-64 % en las baterías ensayadas, ligado a un incremento del tamaño medio de poro y, a la reducción de la superficie específica de 4,92 a 1,63 - 2,2 m^2/g , en función de las formulaciones. Estos resultados concuerdan, como ya se indicó anteriormente, con la pérdida de cohesión observada en la inspección visual (reblandecimiento y caída de la materia activa). Por otra parte, el tamaño medio de poro de la materia activa positiva de las baterías llenas con el equipo de vacío automático (VF) después del ensayo de vida es significativamente superior (0,90 - 1,18 μm) que en las baterías llenas con el equipo de vacío manual (0,63 - 0,78 μm). Este hecho es debido a la clara diferencia de la distribución en el tamaño de poro de ambos grupos de baterías, como se muestra en la figura 129: las materias activas positivas de las baterías con formulación de electrolito de base sílice llenas con la máquina de llenado manual muestran un único pico principal, centrado en torno a 0,5 μm , el cual es más ancho que el observado en la materia activa positiva de las baterías con electrolito estándar de ácido. Sin embargo, la materia activa positiva de las baterías preparadas con el sistema de llenado a vacío automático muestra claramente dos picos montados uno sobre otro, con valores máximos de 0,6 - 1 μm aproximadamente para las materias activas positivas de las baterías con formulación de electrolito con sílice en dispersión acuosa del fabricante B (tipo PC) y, 0,6 - 0,7 μm y, 2 μm aproximadamente, para las procedentes de las baterías con formulaciones de electrolito de sílice pirogénica en polvo y, en dispersión del fabricante A (tipo A y PA), respectivamente, si bien, en todos los casos, el pico a 1 - 2 μm parece ser más estrecho que el de tamaño de poro menor. Además, caben destacar que las materias activas procedentes de baterías con aditivos de sílice tipo P4A presentan, en general, los mayores valores de porosidad (> 60 %) y tamaño medio de poro, así como una menor superficie específica, lo que concuerda con el alto grado de degradación de las placas observado durante la inspección visual de las mismas.

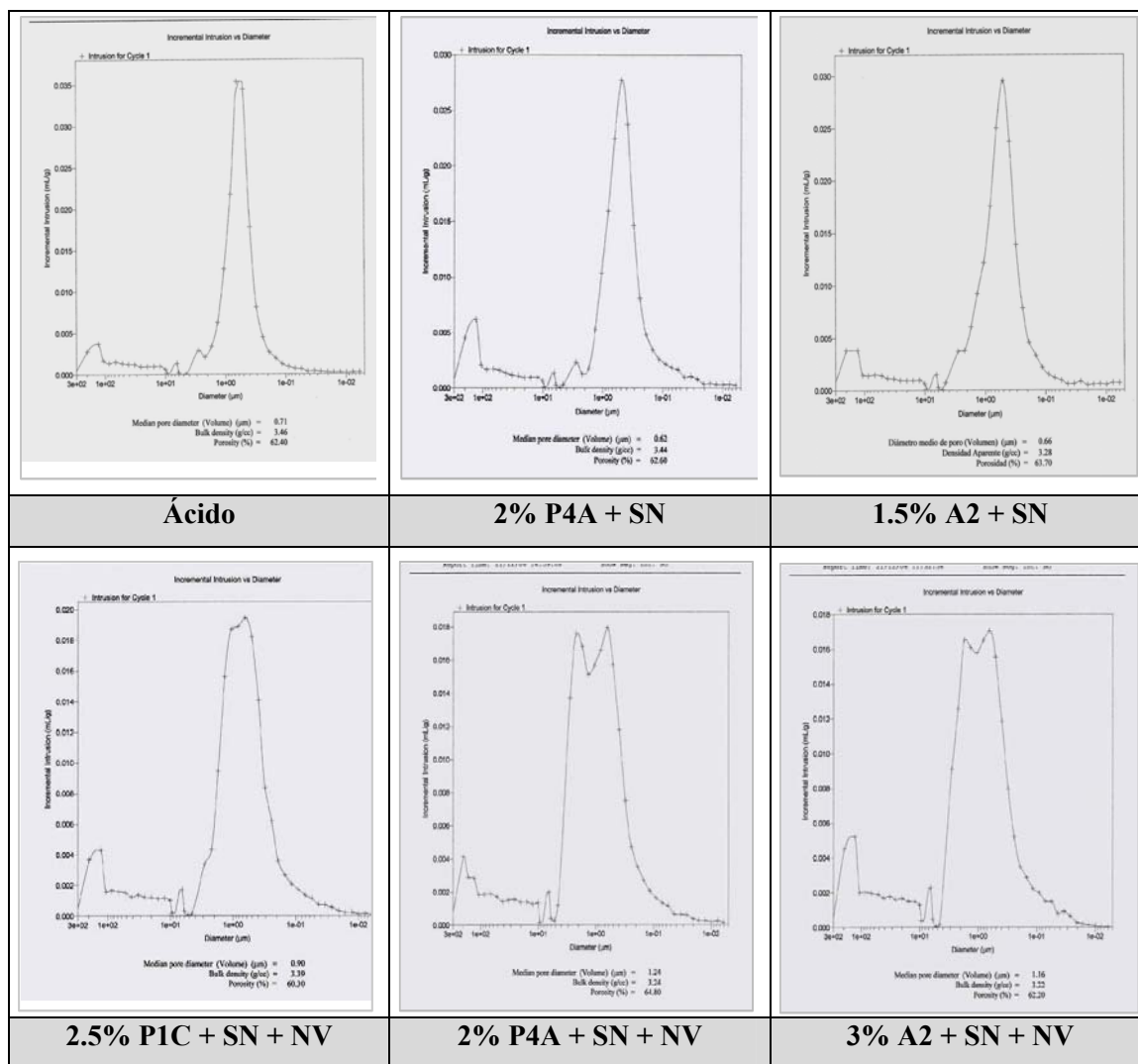


Figura 129. Distribución del tamaño medio de poro de la materia activa positiva de las baterías ensayadas con nuevo separador (S.N) y llenas con la máquina de vacío manual y, automática (VF).

17.3. Análisis de separador.

En determinados casos de las baterías con separador estándar, se realizó el estudio de los separadores de las baterías ensayadas, con el fin de poder determinar si las partículas de sílice se introducían en el mismo, bloqueando los poros de éste y aumentando, consecuentemente, la resistencia interna de las baterías y, por tanto, conduciendo a un fallo prematuro de las mismas. De este modo, se llevó a cabo la medida del espesor y de la resistencia eléctrica de los mismos a los 20 min y a las 2 horas.

Tabla XXIII. Análisis de los separadores de las baterías tipo B.1 de 60 Ah después del ensayo de 17,5 % DOD.

Formulación	Espesor (mm)		Resistencia eléctrica ($m\Omega \cdot cm^2$)	
	Total	Alma	20 min	2 h
Ácido (s.e)	$0,85 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,03$	96 ± 2	83 ± 2
3 % P1C	$0,85 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,01$	64 ± 2	58 ± 2
2 % P3A	$0,85 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	64 ± 2	58 ± 2
3 % A2	$0,85 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	64 ± 2	58 ± 2
3 % A3	$0,85 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	64 ± 2	58 ± 2

Se observa como los valores de resistencia eléctrica son bastantes similares en todos los casos, encontrándose dentro del mismo rango, incluso con diferentes contenidos de sílice.

17.4. Estudio morfológico de materias activas mediante Microscopía de barrido electrónico por energía dispersiva de Rayos X.

Finalmente, se obtuvieron las micrografías de las materias activas positivas y negativas de las baterías estudiadas mediante microscopía de barrido electrónico y el correspondiente análisis EDAX de las mismas en las baterías más representativas con el fin de observar, por un lado, el tamaño y tipo de distribución de las especies cristalinas cristal y, por otro lado, la distribución de la sílice en la materias activas, respectivamente.

- **Micrografías de las baterías que realizaron el ensayo de vida de 17,5 % DOD.**

Las figuras 130 - 132 muestran las micrografías obtenidas por SEM de las placas positivas y negativas de las baterías con los diferentes diseños y modificaciones que realizaron el ensayo de vida de 17,5 % DOD.

Las microfotografías de la materia activa positiva de las baterías estudiadas en los diferentes ensayos realizados muestran, en todos los casos, una distribución homogénea de partículas cuasi-esféricas de PbO_2 y un tamaño de partícula alrededor de 0,5 - 1 μm , salvo en la batería tipo A con electrolito con aditivo de sílice coloidal tipo C1 en donde el tamaño de partícula que se observa es mayor, alrededor de 2 μm , independientemente del número de unidades de vida ensayadas hasta alcanzar el criterio de fallo.

Por otro lado, en el caso de las micrografías de la parte externa de las materias activas negativas de las baterías estudiadas, se observan diferentes estructuras que son, en general, más abiertas con agregados más alargados y de menor tamaño, que las observadas en la parte interna de las mismas muestras. Estas estructuras presentan dos formas diferenciadas: estructuras alargadas de Pb con finos cristales y, por otro lado, en el caso de la batería de diseño B envejecida, se observan estructuras de tipo coralina.

En el caso de las materias activas negativas de las baterías con electrolito con aditivos se identifican también las dos estructuras diferenciadas, una con clara presencia de cristales de sulfato de plomo, como en el caso de las correspondientes a la batería con electrolito con aditivos al 2 % P1C y P3A en baterías de diseño B y, la estructura coralina como en las baterías con electrolito con aditivos al 1,5 % P3A y 1,5 % P2C en baterías de diseño A o 2 % P3A en baterías de diseño B+SN+VF.

En algunos casos, como en el caso de las micrografías de las materias activas de las baterías de diseño B sin modificación y, en el caso del 1,5 % P4A de las baterías de diseño A, aparecen manchas del gel dentro de la estructura, lo que es indicativo de la incorporación del gel en la materia activa y, por consiguiente, en la estructura del sulfato de plomo.

Por otro parte, como ya se ha indicado, se observan estructuras cristalinas de plomo y sulfato de plomo de diferentes tamaños en las baterías ensayadas; siendo las baterías con aditivos de sílice pirogénica de 200 m²/s bien en polvo o en dispersión acuosa del fabricante A (A2 o P3A) y llenadas a vacío automático (VF) las que presentan el menor tamaño.

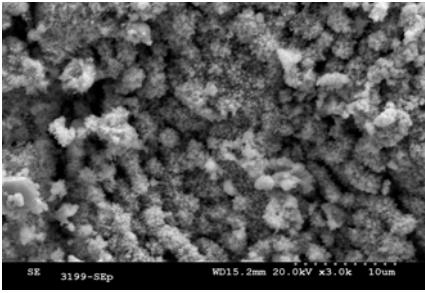
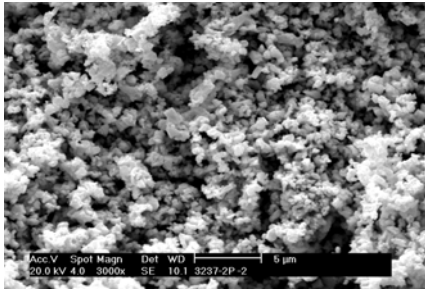
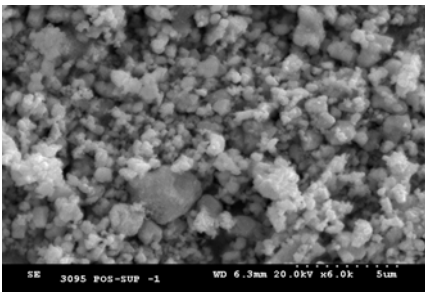
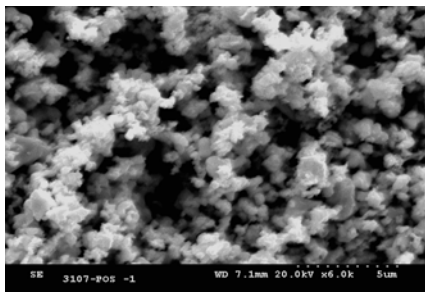
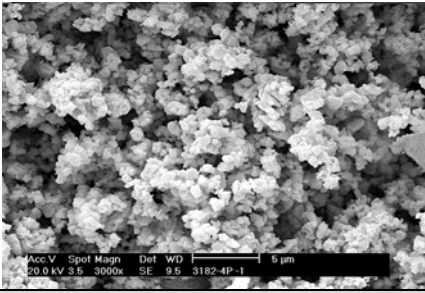
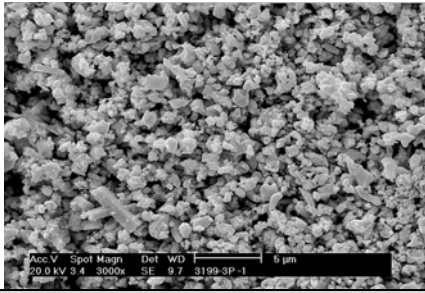
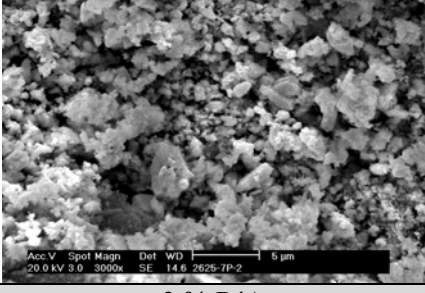
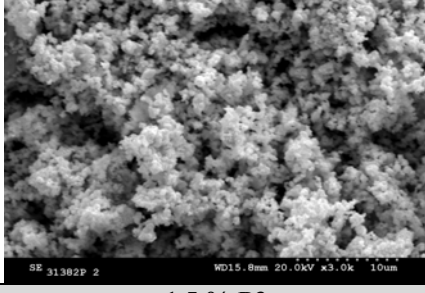
	
Ácido (no envejecido)	Ácido 1,285 g/cm³ (7 unidades – bat. diseño B 60 Ah + SN) 0,5-1 μm
	
1,5 % C1 (6 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 0,5-2 μm	1,5 % C2 (9 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 0,5-1 μm
	
3 % A3 (7 unidades – bat. diseño B 60 Ah) 0,5 -1 μm	2 % P3A (7 unidades – bat. diseño B 60 Ah) 0,5 -1 μm
	
2 % P4A (9 unidades – bat. diseño B 60 Ah SN+V.C) 0,5-1 μm	1,5 % P3 (11 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 0,5-1 μm

Figura 130. Imágenes obtenidas por SEM de la materia activa positiva de las diferentes baterías estudiadas.

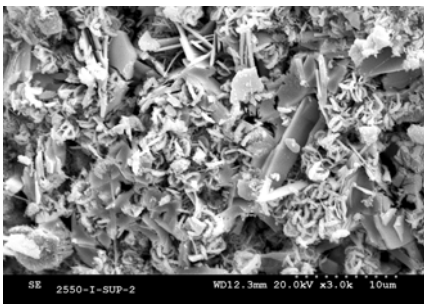
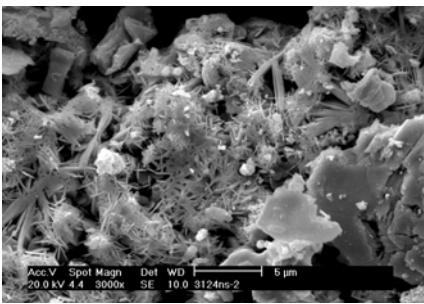
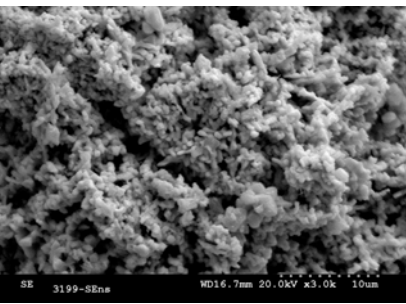
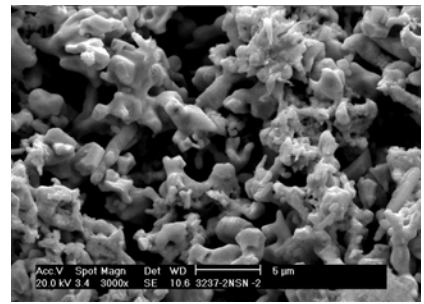
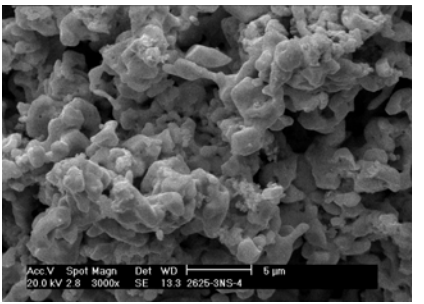
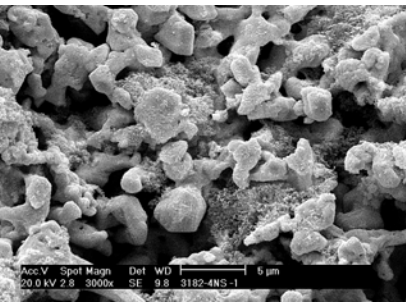
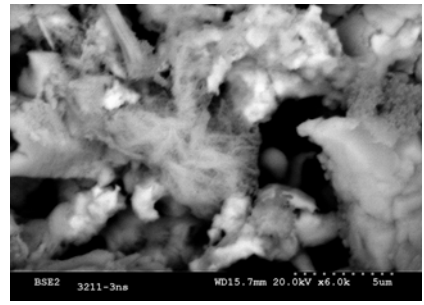
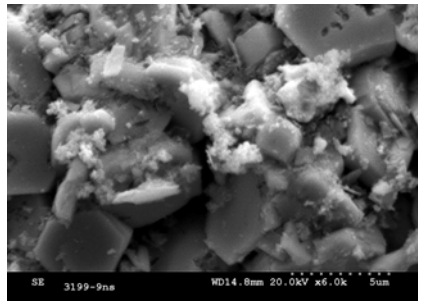
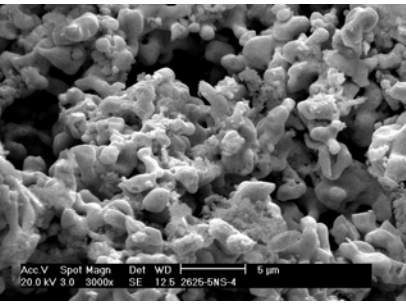
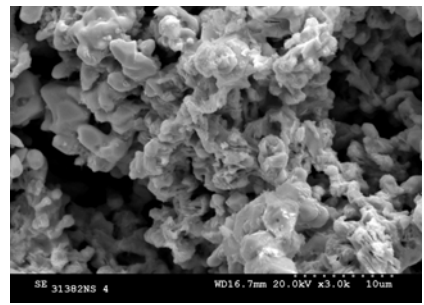
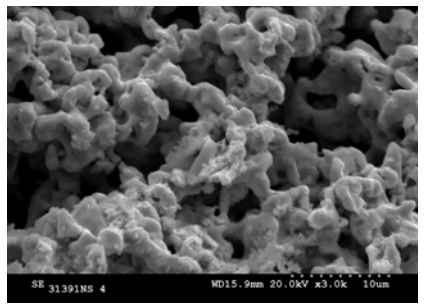
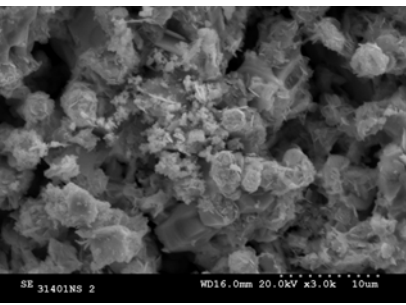
		
Ácido (no envejecido – bat. diseño A 65 Ah)	Ácido 1,285 g/cm³ (7 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 5-10 µm	Ácido (no ensayado – bat. diseño B 65 Ah SN+VF) Pb
		
Ácido 1.285 g/cm³ (7 unidades – bat. diseño B 60 Ah SN+VF) 2 µm	3 % A2 (9 unidades – bat. diseño B 60 Ah SN+VF) 2 µm	3 % A3 (6 unidades – bat. diseño B 60 Ah) 2-4 µm
		
2 % PIC (8 unidades – bat. diseño B 60 Ah) 5-10 µm	2 % P3A (7 unidades – bat. diseño B 60 Ah) 5-10 µm	2 % P3A (9 unidades – bat. diseño B 60 Ah SN+VC)
		
1,5 % P3A (11 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 2-7 µm	1,5 % P2C (8 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 2-4 µm	1,5 % P4A (8 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 4-7 µm

Figura 131. Micrografías de SEM de la parte superior de la materia activa negativa en las baterías estudiadas.

En el caso de la materia activa negativa, en la parte interior de los electrodos negativos, se observa una distribución homogénea de partículas cuasi-octaédricas de $PbSO_4$ de diferentes tamaños. Así, en el caso de las baterías con electrolito estándar de ácido se encuentran grandes cristales de $PbSO_4$ de 5 - 10 μm al igual que en las materias activas de los electrolitos con aditivos de sílice en polvo a altas concentraciones (3 % A2 y A3) si bien, en este caso, se atribuye a una deficiente distribución del electrolito que provocó que la placa no trabajara por completo, lo que a su vez coincide con los análisis físico-químicos y los malos resultados obtenidos en los ensayos eléctricos. Por otra parte, las baterías con electrolito con aditivos de sílice pirogénica en dispersión acuosa de mayor tamaño de partícula P1C y P3A presentan la menor presencia de cristales de sulfato de plomo, lo que concuerda con los bajos resultados de $PbSO_4$ obtenidos en el análisis químico.

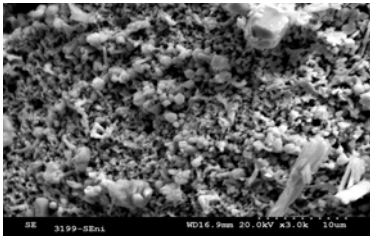
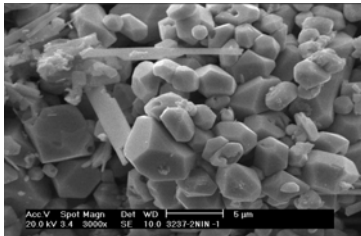
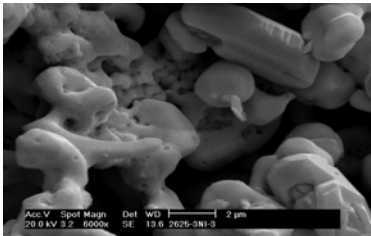
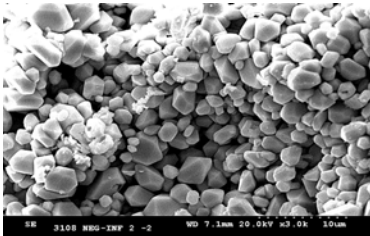
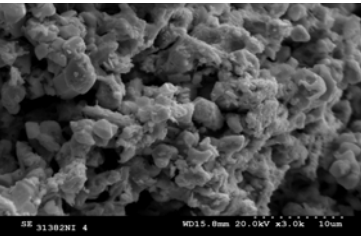
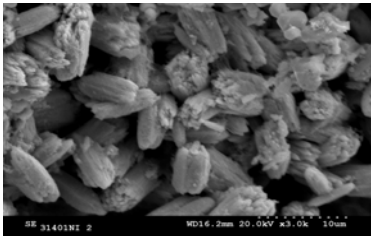
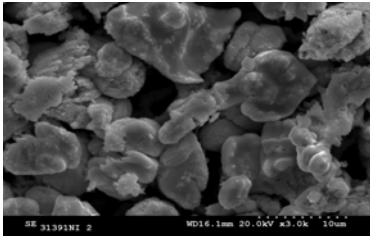
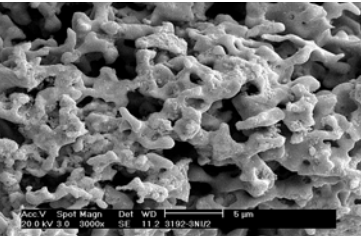
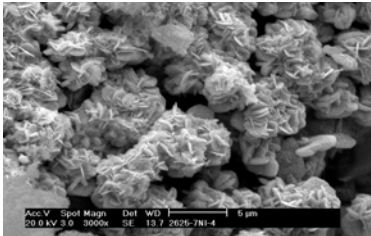
		
Ácido (no envejecido – bat. diseño B 60 Ah)	Ácido 1,285 g/cm³ (7 unidades – bat. diseño B 60 Ah SN) 5-10 μm	3 % A2 (9 unidades – bat. diseño B 65 Ah SN+VC) 5-15 μm
		
P1 1,5 % (9 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 1-4 μm	P3 1,5 % (11 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 2-4 μm	P2 1,5 % (8 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 7-10 μm
		
P4 1,5 % (8 unidades – bat. diseño A 65 Ah) 4-13 μm	2 % P1C (8 unidades – bat. diseño B 60 Ah) 0.5 μm	2 % P4A (9 unidades – bat. diseño B 60 Ah SN+VC) 5 μm

Figura 132. Micrografías de SEM de la parte interior de la materia activa negativa en las baterías más significativas con los electrolitos estudiados.

Por otro lado, en la figura 133 se muestran las EDAX de las materias activas positivas y, negativas de algunas de las baterías con los diferentes electrolitos estudiados. El porcentaje de sílice en diferentes puntos de las materias activas de las placas, tanto positivas como negativas, en su parte superior e inferior, de las diferentes baterías con electrolito con aditivo de sílice, no es homogéneo, así se aprecian diferencias entre las diferentes placas y partes de las mismas de las distintas baterías estudiadas.

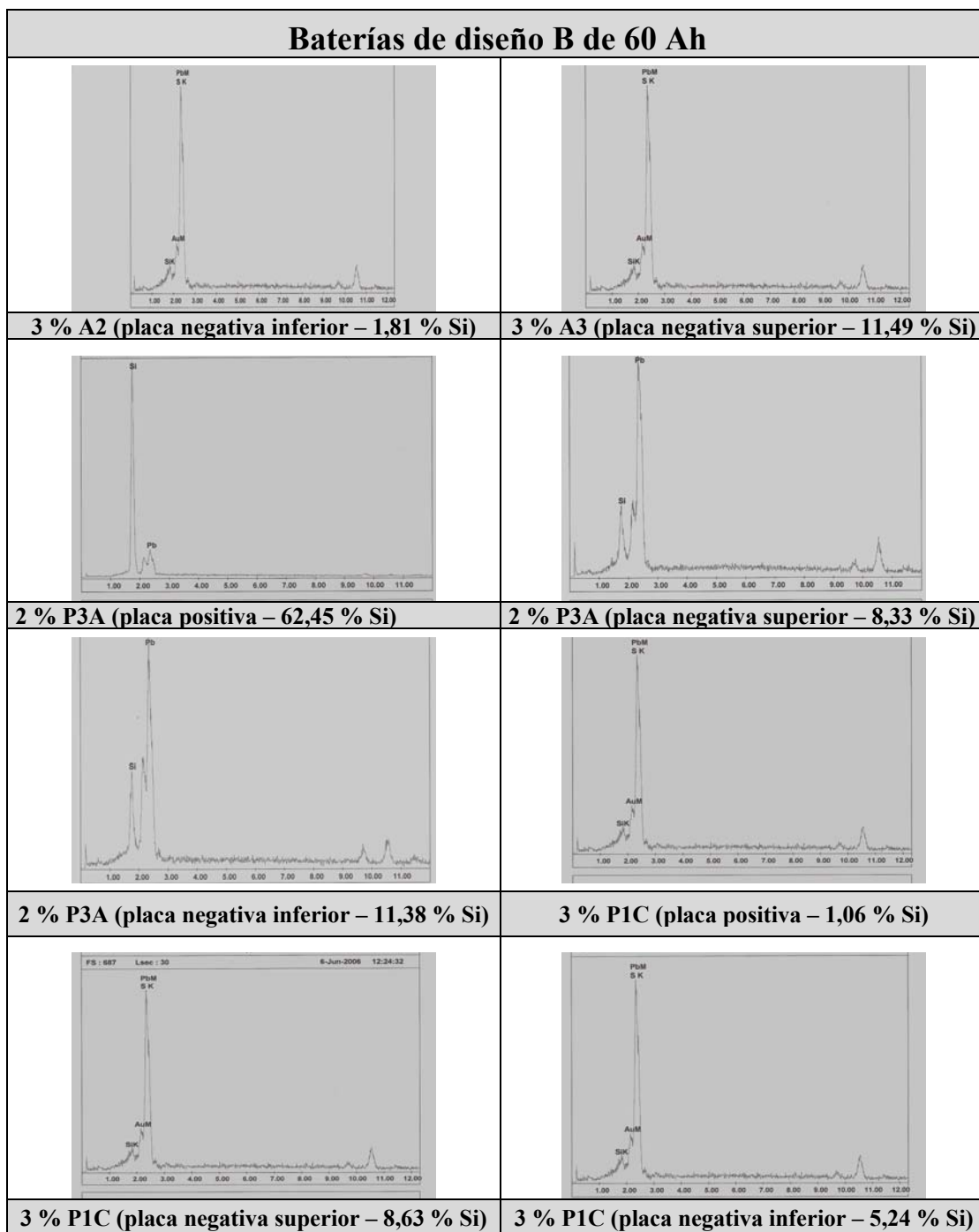


Figura 133. EDAX de las baterías de diseño B de 60Ah con diferentes formulaciones de electrolito.

Con lo que se puede concluir que la sílice penetró en las materias activas si bien, se ha encontrado una distribución heterogénea no sólo a lo largo de las placas sino también en las distintas baterías estudiadas.

19. Resultados más relevantes.

Con el objetivo de mejorar la vida en ciclos de trabajo en estado parcial de carga de las baterías convencionales de plomo-ácido de arranque se han añadido diferentes aditivos inorgánicos de base sílice al electrolito estándar de ácido. Por otro lado, se ha tratado de optimizar el llenado de la batería con los nuevos electrolitos mediante el uso de una máquina a vacío automática y, un nuevo separador con nervios en ambas caras. Se ha analizado la influencia de estas formulaciones en parámetros: físico-químicos, reológicos y electroquímicos. Además de estudiar el efecto de los mismos, se han evaluado también las modificaciones de diseño y procesos en las prestaciones eléctricas de las baterías, obteniéndose los siguientes resultados:

- Parámetros físico-químicos y reológicos: la adición de compuestos inorgánicos de base sílice al electrolito provoca, en general, un aumento de la viscosidad y una disminución de la conductividad del mismo. Ambos efectos, se potencian al aumentar la concentración del aditivo en el electrolito y, disminuye con la temperatura. Asimismo el efecto es menor para los aditivos de menor tamaño de partícula (mayor superficie específica) y, para aquéllos que se encuentran en dispersión acuosa.
- Parámetros electroquímicos: las nuevas formulaciones de electrolito son estables en las condiciones de operación de la batería. Sin embargo, se observan desplazamientos de los sobrepotenciales de hidrógeno y oxígeno, diferentes en función del tamaño de partícula y la superficie específica del aditivo. Además, los procesos $\text{Pb} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$ y $\text{PbO}_2 \leftrightarrow \text{Pb}$ también se ven afectados: en general, se produce un aumento de la intensidad de los picos, siendo éste mayor con los aditivos de menor tamaño de partícula.
- En relación a los coeficientes de difusión para el proceso $\text{Pb} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$ se ha observado que también se encuentra muy influenciados por el tamaño de partícula y

la superficie específica del electrolito así como, por la concentración y la temperatura. Al 1,5 % los aditivos de mayor tamaño de partícula conducen a valores más parecidos al ácido estándar; al 2 % esta tendencia se invierte; y al 3 % vuelve, en general, a la tendencia observada al 1,5 %. En cuanto a la temperatura, en líneas generales, provoca un aumento del coeficiente de difusión.

- Ensayos eléctricos: la adición de compuestos de sílice en el electrolito de las baterías de arranque convencionales conducen a un aumento de vida en condiciones de trabajo en estado parcial de carga, sin un deterioro importante de las prestaciones iniciales de la misma. En algunos casos los resultados obtenidos en la caracterización inicial, llegan a ser no solo similares a la batería de ácido estándar sino que incluso son superados.

Por otro lado, la utilización de un nuevo diseño de separador con nervios en ambas caras y el llenado a vacío de las baterías con un proceso automático conducen a resultados más homogéneos tanto en los valores de capacidad y tensión de descarga a lo largo del ensayo de vida, como en las prestaciones iniciales de las baterías.

- Mecanismo de degradación: la adición de estos compuestos al electrolito de baterías de arranque retarda la degradación de las materias activas durante los ensayos de vida, hecho que se manifiesta en los menores contenidos de sulfato de plomo irreversible en la materia activa negativa y en la disminución del proceso de reblandecimiento de la materia activa positiva “softening”. La optimización del diseño de la batería (separador con nervios en ambas caras) y de proceso de llenado a vacío automático potencia estos efectos, retrasando aún más estos procesos de degradación.

Sin embargo, en todos los casos, la causa de fallo de las baterías en el ensayo de ciclos de vida en estado parcial de carga es la degradación de la materia activa positiva junto con el proceso de sulfatación irreversible de la materia activa negativa.

PARTE V.

CONCLUSIONES

20. Conclusiones

Las conclusiones del estudio de optimización de la formulación de electrolito de baterías plomo-ácido de arranque mediante la adición de compuestos inorgánicos en base sílice son las siguientes:

1.- La adición de compuestos inorgánicos de base sílice al electrolito de las baterías de arranque plomo-ácido en bajas proporciones (inferiores a 3 %) mejora, en general, la vida de las mismas en condiciones de trabajo en estado parcial de carga. De este modo, conducen no sólo a una mayor duración del ensayo, sino también, a mejores valores de capacidad y tensión a lo largo del mismo, sin detrimento de las prestaciones iniciales de la batería (arranque y capacidad).

2.- La superficie específica y el tamaño de partícula son factores determinantes en los parámetros estudiados no sólo físico-químicos, reológicos o electroquímicos sino también en los ensayos en baterías. Así, aquellos aditivos de mayor tamaño de partícula conducen en general, a mejores resultados si bien, esta tendencia varía en función de la concentración y, la temperatura.

3.- Los aditivos de base sílice incrementan la viscosidad y disminuyen la conductividad del electrolito. Ambos efectos, se potencian al aumentar la concentración del aditivo disminuyendo con el aumento de la temperatura. Sin embargo, este efecto es menor para aquellos de menor tamaño de partícula (mayor superficie específica) y, en especial los que se presentan en dispersión acuosa.

4.- La incorporación de aditivos de mayor tamaño de partícula provoca un desplazamiento en los sobrepotenciales de H_2 y O_2 , haciendo además que el proceso de carga /d escarga de la misma sea más eficiente, afectando por lo tanto positivamente a los ensayos de ciclos de vida en estado parcial de carga de la batería.

5.- El uso de un nuevo diseño de separador con nervios en ambas caras, así como, de un proceso de llenado a vacío automático de las baterías facilita la impregnación de las placas por el electrolito. El llenado de los elementos es más homogéneo, lo que conduce a mejores prestaciones eléctricas en las baterías, así como a una menor dispersión de los resultados de los ensayos.

6.- Entre los diferentes compuestos utilizados los aditivos de sílice pirogénica en polvo conducen a los mejores resultados al optimizar todos los parámetros de estudio. Sin embargo, inicialmente fueron las sílices pirogénicas en dispersión del fabricante A (tipo PA) las que presentaron mejores resultados.

7.- El uso de los aditivos conduce a una mayor duración de vida del dispositivo en estado parcial de carga, retardando posiblemente en cierta medida el proceso de estratificación del ácido asociado como uno de los principales problemas de este tipo de baterías.

8.- En condiciones de estado parcial de carga tanto en las baterías convencionales de ácido como aquellas con aditivos el principal modo de fallo es por proceso de reblandecimiento y pérdida de cohesión de la materia activa positiva junto con un proceso de sulfatación irreversible en la materia activa negativa. Sin embargo, los aditivos retrasan este proceso de degradación lo que concuerda con los resultados electroquímicos obtenidos.

9.- La utilización de sílices pirogénicas en polvo consigue hacer el proceso económicamente más competitivo, por temas de coste, en comparación con las sílices en dispersión. De este modo, se presentan como una alternativa viable a las baterías reguladas por válvula (VRLA) con separador de microfibra de vidrio (tecnología AGM).

PARTE VI.

ANEXO

20- Glosario.

- **Aceptación de carga:** capacidad de una batería para ser recargada. La aceptación de carga depende de la temperatura, el régimen de carga y el estado de carga de la batería.
- **Ánodo:** electrodo donde tiene lugar la oxidación en una célula electroquímica. Durante la descarga, el electrodo negativo de la batería es el ánodo. Durante la carga, la situación se invierte y el electrodo positivo del elemento es el ánodo.
- **Autodescarga:** pérdida de capacidad útil de un elemento o batería durante su almacenamiento, debido a reacciones químicas.
- **Batería o acumulador:** dos o más elementos electroquímicos, conectados eléctricamente en serie y/o en paralelo, para conseguir los niveles de tensión y corriente requeridos para la aplicación. Normalmente, el término batería se aplica también a un elemento individual.
- **Batería de arranque:** batería diseñada para arrancar motores de combustión interna y alimentar los sistemas eléctricos de los automóviles cuando el motor no está en marcha. Genéricamente se denominan SLI (Starting –Lighting - Ignition)
- **Batería sin mantenimiento:** batería recargable que no precisa de un relleno periódico con agua para mantener el volumen del electrolito.
- **Batería de tracción:** batería diseñada para la propulsión de vehículos eléctricos o equipos móviles operados eléctricamente, trabajando en un régimen de ciclado profundo.
- **Batería estacionaria:** batería utilizada en aplicaciones con una localización fija, como por ejemplo en los sistemas de emergencia, en que la batería entra en servicio cuando falla la alimentación principal del sistema.
- **Batería primaria:** elemento o batería que no está diseñada para ser recargada y se desecha cuando se a descargado completamente.
- **Batería secundaria:** elemento galvánico que, después de su descarga, puede volver a su estado de plena carga de forma prácticamente reversible tras el paso de una corriente eléctrica por el elemento, ene. Sentido contrario a la descarga.
- **Capacidad:** cantidad de carga eléctrica, expresada en amperios hora (Ah), que puede proporcionar una batería o elemento en unas determinadas condiciones de

- descarga. Se calcula multiplicando la corriente en amperios por la duración de la descarga en horas.
- **Capacidad nominal:** número de amperios hora de un elemento o batería que define el fabricante para unas condiciones de descarga determinadas (régimen de descarga, voltaje final, temperatura...)
 - **Capacidad residual:** capacidad remanente en la batería después de una descarga parcial.
 - **Capacidad retenida:** fracción de la capacidad total disponible de una batería, en condiciones de descarga específicas, después de su almacenamiento durante un periodo de tiempo y a una temperatura determinada.
 - **Carga:** conversión de la energía eléctrica, proporcionada en forma de corriente desde un recurso externo, en energía química en el interior de una batería o elemento.
 - **Carga a corriente constante:** método de carga de una batería en el que la corriente no varía de forma apreciable cualquiera que sea la tensión de batería y la temperatura.
 - **Carga a tensión constante:** método de carga de la batería mediante la aplicación de una tensión fija permitiendo variaciones en la corriente.
 - **Carga rápida:** carga a régimen superior a 1C, que permite la recarga de la batería en minutos.
 - **Cátodo:** electrodo donde tiene lugar la reacción de reducción en un elemento electroquímico. Durante la descarga, el electrodo positivo del elemento es el cátodo. Durante la carga, la situación se invierte y el electrodo negativo pasa a ser el cátodo.
 - **Ciclo:** secuencia de descarga y la precedente o posterior carga de una batería secundaria.
 - **Ciclos de vida:** el número de ciclos, bajo unas determinadas condiciones de trabajo que puede desarrollar una batería hasta que sus prestaciones son inferiores a un criterio especificado.
 - **DOD:** ver profundidad de descarga.
 - **Densidad de energía:** relación entre la energía disponible de un elemento o batería y su volumen (Wh/l). Cuando se calcula en base al peso (Wh/Kg), se denomina energía específica. Depende del régimen de descarga.
 - **Densidad de potencia:** relación entre la potencia disponible en una batería y su volumen (W/l). Cuando se refiere al peso (W/kg) se denomina potencia específica.

- **Descarga:** conversión de la energía química de un elemento o batería en energía eléctrica y utilización de esta energía eléctrica en una aplicación.
- **Descarga profunda:** descarga de, al menos, el 80 % de la capacidad nominal de una batería o elemento.
- **Desprendimiento (“shedding”):** pérdida de materia activa en un electrodo durante el ciclado.
- **Eficiencia de carga:** la relación entre la capacidad medida en amperios-hora de un elemento o batería en descarga y la capacidad en amperios-hora requerida para restaurar el estado de carga inicial, en unas condiciones determinadas (también determina eficiencia culómbrica)
- **Eficiencia energética:** relación entre la energía (expresada en watios-hora) extraída de una batería en la descarga y la necesaria para recargar la batería hasta su estado inicial, en unas condiciones determinadas de carga y descarga.
- **Electrodo:** soporte conductor y materiales activos en los que tiene lugar las reacciones electroquímicas.
- **Electrodo negativo:** electrodo que actúa como ánodo cuando un elemento o batería se está descargando.
- **Electrodo positivo:** electrodo que actúa como cátodo cuando un elemento o batería está en descarga.
- **Electrolito:** medio que facilita el transporte iónico entre los electrodos positivos y negativos de un elemento.
- **Elemento, celda o célula:** unidad básica electroquímica compuesta de placas negativas, separador, placas positivas y electrolito, que es capaz de almacenar energía eléctrica. Cuando se dispone en un recipiente con terminales es la unidad básica de una batería.
- **Elemento inundado:** diseño de elemento que incorpora una cantidad de electrolito en exceso.
- **Empalamiento térmico:** proceso de calentamiento excesivo de un elemento o batería debido al calor generado en la misma a causa de una sobrecarga o sobredescarga elevada o por cualquier otro motivo de condición abusiva.
- **Energía específica:** ratio utilizado comúnmente en baterías que expresa la energía almacenada en función del peso de la misma (Wh/kg). Ver densidad de energía.
- **Envejecimiento:** pérdida permanente de capacidad de una batería producida por las condiciones de trabajo habituales de la batería o por el paso del tiempo.

- **Estado de carga (SOC):** capacidad disponible en un elemento o batería, expresado como porcentaje de capacidad nominal.
- **Fallo:** condiciones en la que la batería ya no es capaz de funcionar satisfactoriamente de acuerdo con unos criterios preestablecidos.
- **Formación:** término aplicado a la primera carga de la batería en la que tiene lugar la conversión de los materiales de los electrodos en sus respectivas formas electroactivas.
- **Gasificación:** desprendimiento del gas de uno o más de los electrodos de un elemento que generalmente tiene lugar al alcanzar el sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno y/o hidrógeno durante la sobrecarga o sobredescarga de la batería.
- **Igualación:** procedimiento de carga que se utiliza para equilibrar el estado de carga de todos los elementos que componen una batería.
- **Impedancia interna:** oposición o resistencia de un elemento o batería al paso de una corriente alterna de frecuencia concreta.
- **Limitación por electrodos negativos:** las características operativas o prestaciones de un elemento o batería están limitadas por el electrodo negativo.
- **Limitación por electrodos positivos:** las características operativas o prestaciones de un elemento o batería están limitadas por el electrodo positivo.
- **Mantenimiento:** operaciones requeridas para conservar una batería en perfectas condiciones de operatividad. Pueden incluir caras especiales para compensar la autodescarga, incorporación periódica de agua al electrolito...
- **Materia activa:** compuesto o compuestos, incluidos en los electrodos de un elemento o batería que toman parte activa en las reacciones electroquímicas de carga y descarga.
- **Paquete:** montaje de electrodos en paralelo para formar un elemento.
- **Paralelo:** término utilizado para describir la interconexión de elementos o baterías cuando se unen los terminales de la misma polaridad entre sí. Las conexiones en paralelo incrementan proporcionalmente la capacidad total de la batería resultante.
- **Pasta:** mezcla de varios compuestos que se aplican al sustrato de un electrodo. Estas pastas se convierten durante el proceso de carga en los materiales electroactivos.
- **Placa empastada:** placa o electrodo fabricado mediante un procedimiento de aplicación mecánica del material activo sobre el sustrato.
- **Placa:** electrodo.

- **Polaridad:** denota el potencial positivo o negativo de un elemento y su valor real al paso de una corriente eléctrica.
- **Polarización:** diferencia del potencial de equilibrio de un elemento y su valor real al paso de corriente eléctrica.
- **Potencia específica:** ratio entre la potencia de una batería y el peso de la misma en unas condiciones determinadas (W/kg). Ver densidad de potencia.
- **Potencial de electrodo:** voltaje de un electrodo individual, positivo o negativo, respecto a una referencia. La diferencia algebraica en un voltaje entre dos electrodos es el voltaje de un elemento.
- **Profundidad de descarga (DOD):** relación entre la cantidad de capacidad extraída de un elemento o batería y la capacidad nominal de la misma.

$$\text{DOD} = 100 - \text{SOC}$$

- **Recipiente:** envoltura externa de un elemento o batería, o la caja que contiene los elementos con sus conectores.
- **Recombinación de gases, recombinación de oxígeno:** proceso mediante el que el oxígeno generado en la placa positiva durante la carga se reduce en la placa negativa, obteniéndose agua como resultado de la reacción.
- **Recuperación:** disminución de la polarización de un elemento durante los períodos de reposo.
- **Régimen C:** corriente de descarga o carga, en amperios, expresada como un múltiplo de la capacidad nominal en amperios hora:

$$I = M \cdot C_N$$

en donde I es la corriente en amperios, C_N es el valor numérico de la capacidad nominal de una batería y M es fracción o múltiplo de C_N .

- **Régimen de carga:** es la corriente aplicada a una batería recargable para cargarla. Este régimen se define normalmente como un múltiplo de la capacidad nominal de la batería (C_N -ver régimen C).
- **Régimen de descarga:** es la corriente extraída de una batería recargable. Este régimen se define normalmente como un múltiplo de la capacidad nominal de la batería (Ver régimen C).

- **Retención de carga:** tendencia de un elemento cargado a resistir la autodescarga. Véase capacidad retenida.
- **SOC:** ver estado de carga.
- **Semi-celda:** un electrodo individual (ya sea ánodo o cátodo) sumergido en un electrolito adecuado.
- **Separador:** material espaciador permeable a los iones y electrónicamente no conductor que evita el contacto electrónico entre los electrodos de distinta polaridad dentro del mismo elemento.
- **Serie:** interconexión de elementos o baterías de tal modo que el terminal positivo del primero de ellos, se encuentra conectado al terminal negativo del segundo y así sucesivamente. La conexión en serie incrementa el voltaje resultante.
- **Sobrecarga:** continuar la carga en una batería tras haber convertido todas las especies electroactivas a su fase cargada, es decir, después de haber alcanzado el estado de plena carga.
- **Sobredescarga:** continuar la descarga después de obtenerla capacidad total de la batería.
- **Sustrato:** estructura de un electrodo que retiene y soporta la materia activa y actúa como colector.
- **Tensión de corte:** tensión final de descarga para un régimen concreto. Generalmente está definido por la aplicación, teniendo en cuenta las características eléctricas del sistema.
- **Terminal:** conexión eléctrica externa de un elemento o batería. También se denomina borne.
- **Vehículo eléctrico (VE):** vehículo de tracción eléctrica.
- **Vehículo híbrido o vehículo eléctrico híbrido (HEV):** vehículo de tracción mixta, en la que al menos una de las fuentes de energía es eléctrica.
- **Vida en ciclos:** ver ciclos de vida.
- **Vida:** para baterías recargables, es su duración operativa manteniendo un nivel de prestaciones satisfactorio, medido en años (vida de flotación) o el número de ciclos de carga / descarga (ciclo de vida).
- **Voltaje o tensión a circuito abierto (OCV):** diferencia de potencial entre los terminales de un elemento o batería cuando está desconectada.
- **Voltaje o tensión final de descarga:** el voltaje o la tensión del elemento o batería al que finaliza la descarga.

- **Voltaje o tensión de trabajo:** voltaje o tensión típica o rango de voltajes de un elemento o batería durante la descarga.
- **Voltaje o tensión en el punto medio de descarga:** voltaje o tensión de un elemento o batería en el punto medio del tiempo de descarga, entre el inicio de la misma y el voltaje o tensión de corte.
- **Voltaje o tensión inicial a circuito cerrado:** voltaje o tensión del elemento o batería al que se inicia la descarga.
- **Voltaje o tensión nominal:** voltaje o tensión operativa característica del elemento o la batería.

21. Índice de figuras.

Figura 1. Pila desarrollada por Volta en 1800.....	9
Figura 2. Batería de plomo-ácido desarrollada por Planté.....	10
Figura 3. Comparación de coste de diferentes tipos de baterías secundarias.....	12
Figura 4. Densidad de energía de varios tipos de baterías secundarias.....	13
Figura 5. Clasificación de baterías en función de su duración en ciclos.....	13
Figura 6. Etapas del proceso de producción industrial de la batería de plomo-ácido.....	18
Figura 7. Diagrama de relaciones porcentuales “óxido de plomo”/H ₂ SO ₄	21
Figura 8. Celdillas unitarias.....	25
Figura 9. Empaquetamiento octaédrico en el α-PbO ₂ y en el β-PbO ₂	25
Figura 10. Modelos de sistemas anódicos.....	29
Figura 11. Modelo de capa de PbSO ₄ sobre la superficie de Pb en presencia del expander.....	30
Figura 12. Conductividad específica de una solución acuosa de ácido sulfúrico y dependencia con la temperatura.....	36
Figura 13. Curvas de congelación de las mezclas H ₂ SO ₄ / H ₂ O.....	37
Figura 14. Origen de la estratificación.....	38
Figura 15. Proceso de obtención de sílice pirogénica.....	39
Figura 16. Puentes de hidrógeno entre grupos.....	39
Figura 17. Formación de la red tridimensional de gel.....	40
Figura 18. Sílice pirogénica.....	41
Figura 19. Síntesis de sílice coloidal.....	42
Figura 20. Batería de arranque.....	43
Figura 21. Sistema de agitación Ultra-turrax.....	52
Figura 22. Viscosímetro de Ostwald.....	54
Figura 23. Diseño de la tapa de la célula de conductividad.....	56
Figura 24. Instrumentos utilizados para la medida de conductividad.....	56
Figura 25. Potenciostato-galvanostato VoltaLab y célula electroquímica de tres electrodos...	57
Figura 26. Señal de excitación potencial-tiempo triangular usado en voltametría cíclica...	59
Figura 27. Rejilla.....	61
Figura 28. Perspectiva de las baterías estudiadas.....	63
Figura 29. Perspectiva de los elementos de las baterías estudiadas.....	63

Figura 30. Equipo de vacío manual.....	64
Figura 31. Equipo automático de vacío.....	65
Figura 32. Perspectiva de los diferentes separadores empleados.....	66
Figura 33. Condiciones de ensayo de vida al 17,5 % DOD.....	73
Figura 34. Bitrode LCN-3-100-12.....	74
Figura 35. a) Baños termostatzados para ensayo de baterías; b) Cámara refrigeradora para arranques.....	74
Figura 36. a) Bancos de ensayo Digatron BTS-500; b) Ordenador de control con software Digatron.....	75
Figura 37. Porosímetro Micromeritics modelo Autopore III 9405.....	76
Figura 38. Equipo Micromeritics Flow Sorb II 2300.....	77
Figura 39. Viscosidad dinámica de las diferentes formulaciones utilizadas con un 1,5 % de sílice.....	83
Figura 40. Viscosidad dinámica de las diferentes formulaciones utilizadas con 2 % de sílice.	83
Figura 41. Representación de la viscosidad dinámica frente la temperatura para las diferentes formulaciones utilizadas con 1,5 % de sílice.....	84
Figura 42. Representación de la viscosidad dinámica frente la temperatura para las diferentes formulaciones utilizadas con 2 % de sílice.....	85
Figura 43. Conductividad de los electrolitos con un 1,5 % de sílice.....	87
Figura 44. Conductividad de los electrolitos con un 2 % de sílice.....	88
Figura 45. Conductividad de los electrolitos con un 3 % de sílice.....	88
Figura 46. Conductividades de los electrolitos con diferentes contenidos de sílice.....	89
Figura 47. Voltaograma de Pb puro en ácido sulfúrico 1,285 g/cm ³ a 20 mV/s y 25 °C.....	91
Figura 48. Voltaograma de plomo puro a 25 °C (5 ciclos).....	92
Figura 49. Voltaograma de plomo puro a diferentes velocidades de barrido y 25 °C.....	93
Figura 50. Voltaograma de plomo puro a diferentes velocidades de barrido y 25 °C.....	94
Figura 51. Voltaograma de plomo puro a diferentes velocidades de barrido y 25 °C.....	95
Figura 52. Voltaograma de plomo en los diferentes electrolitos con 1,5 % de sílice a 20 mV/s y 25 °C.....	96
Figura 53. Voltaograma de plomo en los diferentes electrolitos con 2 % de sílice a 20 mV/s y 25 °C.....	97

Figura 54. Voltagrama de plomo en los diferentes electrolitos con 3 % de sílice a 20 mV/s y 25 °C.....	98
Figura 55. Voltagrama del plomo a 20 mV/s y diferentes temperaturas en el electrolito....	99
Figura 56. Relación E frente log i para las formulaciones de electrolito al 1,5 % a 25 °C y 20 mV/s.....	101
Figura 57. Relación E frente log i para las formulaciones de electrolito al 2 % a 25 °C y 20 mV/s.....	101
Figura 58. Relación E frente log i para las formulaciones de electrolito al 2 % a 25 °C y 20 mV/s.....	101
Figura 59. Comparación a 20 mV/s y, para las diferentes concentraciones de electrolito estudiadas de a) pendientes de Tafel; b) i_0	104
Figura 60. Relación de E frente a log i a 20 mV/s para las formulaciones de electrolito al 1,5 % y 40 °C.....	105
Figura 61. Relación de E frente a log i a 20 mV/s para las formulaciones de electrolito al 1,5 % y 60 °C.....	106
Figura 62. Comparación a 20 mV/s para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a las diferentes concentraciones analizadas y, a las diferentes temperaturas estudiadas de: a) pendientes de Tafel; b) i_0	107
Figura 63. Proceso de desprendimiento de oxígeno.....	109
Figura 64. Excursión anódica.....	111
Figura 65. Voltametría cíclica de las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a 20 mV/s y 1,5 %.....	112
Figura 66. Variación de i_p con la velocidad de barrido en las formulaciones al 1,5 %.....	115
Figura 67. Variación de i_p con la velocidad de barrido en las formulaciones al 2 %.....	116
Figura 68. Variación de i_p con la velocidad de barrido en las formulaciones al 3 %.....	116
Figura 69. Variación de i_p con la velocidad de barrido a 40 °C para las formulaciones de electrolito.....	121
Figura 70. Variación de i_p con la velocidad de barrido a 60 °C para las formulaciones de electrolito.....	122
Figura 71. Ensayo de capacidad en baterías de 65 Ah con distintas formulaciones de electrolito.....	127
Figura 72. Arranque en frío de las baterías de 65 Ah con los diferentes aditivos.....	127
Figura 73. Evolución de la capacidad a lo largo de la vida en baterías de 65 Ah con distintas formulaciones de electrolito.....	128

Figura 74. Evolución de la tensión final de descarga a lo largo de la vida en baterías con distintas formulaciones de electrolito.....	129
Figura 75. Evolución de la resistencia interna a lo largo de la vida en baterías con distintas formulaciones de electrolito.....	130
Figura 76. Pérdida de peso acumulada lo largo de la vida en baterías con distintas formulaciones de electrolito.....	130
Figura 77. Capacidad inicial de las baterías de 60 Ah con los diferentes electrolitos.....	133
Figura 78. Arranque en frío de las baterías de 60 Ah con las diferentes formulaciones de electrolito.....	134
Figura 79. Ensayo de Peukert a 25 °C de baterías tipo B.1. con diferentes formulaciones de electrolito.....	135
Figura 80. Ensayo de Peukert a 0 °C de baterías tipo B.1. con diferentes formulaciones de electrolito.....	136
Figura 81. Ensayo de Peukert a -18 °C de baterías tipo B.1. con diferentes formulaciones de electrolito.....	137
Figura 82. Arranque en frío de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con los diferentes electrolitos estudiados tras el ensayo de descarga profunda.....	139
Figura 83. Tensión final de descarga durante el ensayo del 50 % DOD de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con los electrolitos preparados con compuestos de sílice pirogénica en polvo.....	140
Figura 84. Tensión final de descarga durante el ensayo del 50 % DOD de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con los electrolitos preparados con compuestos de sílice pirogénica en dispersión tipo PC.....	141
Figura 85. Tensión final de descarga durante el ensayo del 50 % DOD de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con los electrolitos preparados con compuestos de sílice pirogénica en dispersión tipo PA.....	141
Figura 86. Tensión final de descarga durante el ensayo del 50 % DOD de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con la mejores formulaciones de electrolito.....	142
Figura 87. Arranque en frío de baterías tipo B de 60 Ah con los diferentes electrolitos después del ensayo de 50 % de profundidad de descarga.....	143
Figura 88. Evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con electrolitos con sílice pirogénica en polvo (tipo A)....	144

Figura 89. Evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.1. de 60 Ah con electrolitos con electrolito tipo PC.....	145
Figura 90. Evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD con sílice pirogénica en dispersión tipo PA.....	146
Figura 91. Evolución de la capacidad de las baterías con las mejores formulaciones de electrolito a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD.....	147
Figura 92. Evolución de la tensión final de descarga de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en polvo tipo A.....	148
Figura 93. Evolución de la tensión final de descarga de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PC.....	148
Figura 94. Evolución de la tensión final de descarga de las baterías tipo B.1. de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PA.....	149
Figura 95. Evolución de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías de 60 Ah con los mejores electrolitos.....	150
Figura 96. Arranque en frío tras 6 unidades de 17,5 % DOD de las baterías tipo B de 60 Ah con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.....	151
Figura 97. Pérdida de peso acumulada a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en polvo tipo A.....	152
Figura 98. Pérdida de peso acumulada a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PC.....	152
Figura 99. Pérdida de peso acumulada a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.1 de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PA.....	153
Figura 100. Evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en polvo tipo A.....	153
Figura 101. Evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PC.....	154
Figura 102. Evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B de 60 Ah con electrolito con sílice pirogénica en dispersión tipo PA.....	154

Figura 103. Comparativa de la capacidad inicial de las baterías tipo B.2. de 60 Ah con las distintas formulaciones de electrolito y separador nuevo (SN) y estándar (S.S).....	156
Figura 104. Arranque en frío a -18 °C de las baterías tipo B.2. de 60 Ah con las diferentes formulaciones de electrolito y separador nuevo (S.N) y estándar (S.S).....	157
Figura 105. Evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.2. con separador nuevo (S.N.).....	158
Figura 106. Comparativa de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B.2. con separador nuevo (S.N).....	158
Figura 107. Comparativa de la capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B con separador nuevo (S.N) y separador estándar (S.S).....	159
Figura 108. Comparativa de la tensión final de descarga a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B con separador nuevo y separador estándar y diferentes formulaciones de electrolito.....	159
Figura 109. Comparativa del arranque en frío tras 6 unidades de vida en el ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B con separador nuevo (S.N) y separador estándar (S.S) y las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.....	160
Figura 110. Comparación de la evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B con separador nuevo (S.N) y estándar (S.S).....	161
Figura 111. Comparación de la evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías tipo B con separador nuevo (SN) y estándar (SS).....	161
Figura 112. Capacidad inicial de las baterías tipo B con separador nuevo (SN) y llenadas con equipo automático a vacío (VF) y diferentes formulaciones de electrolito, en comparación a los anteriores grupos estudiados.....	163
Figura 113. Comparación de los arranques en frío de los diferentes grupos de baterías tipo B ensayados.....	164
Figura 114. Evolución de capacidad a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD y 50 % SOC para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.....	166
Figura 115. Evolución de la tensión de descarga a lo largo del ensayo de 17,5 % DOD y 50 % SOC para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.....	166

Figura 116. Arranque en frío tras 6 unidades de vida del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas.....	167
Figura 117. Pérdida de peso acumulada para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas tras el ensayo de vida al 17,5 % DOD.....	168
Figura 118. Resistencia interna para las baterías con las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas tras el ensayo de vida al 17,5 % DOD.....	168
Figura 119. Comparativa de la evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD.....	169
Figura 120. Comparativa de la evolución de la tensión a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD.....	170
Figura 121. Comparativa del arranque en frío de las diferentes baterías después de 6 unidades de vida durante el ensayo de vida al 17,5 % DOD.....	170
Figura 122. Comparativa de la evolución de la pérdida de peso acumulada de las diferentes baterías a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD.....	171
Figura 123. Comparativa de la evolución de la resistencia interna de las diferentes baterías a lo largo del ensayo de vida al 17,5 % DOD.....	171
Figura 124. Perspectiva visual de las placas de baterías ensayadas a 17,5 % DOD.....	173
Figura 125. Porcentaje de PbSO ₄ en las placas de las baterías de diseño A de 65 Ah estudiadas.....	175
Figura 126. Porcentaje de PbSO ₄ en las placas de las baterías de diseño B.1 de 60 Ah estudiadas.....	178
Figura 127. Comparación del porcentaje de PbSO ₄ en las placas de las baterías de diseño B de 60 Ah con separador estándar (S.S) y nuevo (S.N).....	178
Figura 128. Porcentaje de PbSO ₄ en las placas de las baterías de diseño B de 60 Ah estudiadas con separador nuevo (S.N) y llenado a vacío automático (VF).....	179
Figura 129. Distribución del tamaño medio de poro de la materia activa positiva de las baterías ensayadas con nuevo separador (S.N) y llenas con la máquina de vacío manual y, automática (VF).....	181
Figura 130. Imágenes obtenidas por SEM de la materia activa positiva de las diferentes baterías estudiada.....	184
Figura 131. Micrografías de SEM de la parte superior de la materia activa negativa en las baterías estudiadas.....	185
Figura 132. Micrografías de SEM de la parte interior de la materia activa negativa en las baterías más significativas con los electrolitos estudiados.....	186

Figura 133. EDAX de las baterías de diseño B de 60Ah con diferentes formulaciones de electrolito.....187

22. Índice de tablas.

Tabla I. Principales características de los diferentes aditivos empleados.....	51
Tabla II. Principales características de las baterías empleadas.....	62
Tabla III. Características de los separadores de polietileno utilizados.....	67
Tabla IV. Ensayos eléctricos realizados en los diferentes grupos de baterías.....	68
Tabla V. Viscosidad cinemática y densidad para los electrolitos con 1,5 % de sílice.....	82
Tabla VI. Viscosidad cinemática y densidad para los electrolitos con 2 % de sílice.....	82
Tabla VII. Cálculo de las constantes obtenidas en cada formulación.....	85
Tabla VIII. Pendiente de Tafel catódica, E_{H_2} , e i_0 para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a 20 mV/s y 25 °C.....	102
Tabla IX. Pendiente de Tafel catódica, E_{H_2} , e i_0 para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a 20 mV/s y 40 °C.....	106
Tabla X. Pendiente de Tafel catódica, E_{H_2} , e i_0 para las diferentes formulaciones de electrolito estudiadas a 20 mV/s y 60 °C.....	107
Tabla XI. $i_{panódico}$ y $E_{panódico}$ a 20 mV/s para las diferentes formulaciones de electrolito a las diferentes concentraciones estudiadas.....	117
Tabla XII. Coeficientes de difusión y coeficientes de transferencia de carga calculados a 1,5 %, 2 % y 3 % a 25 °C.....	121
Tabla XIII. $i_{panódico}$ y $E_{panódico}$ a 20 mV/s para las diferentes formulaciones de electrolito a las diferentes concentraciones estudiadas tanto a 40 °C como a 60 °C.....	122
Tabla XIV. Coeficientes de difusión y coeficientes de transferencia de carga calculados a 40 °C y 60 °C.....	123
Tabla XV. Peso, resistencia interna y tensión para las baterías de plomo-ácido de 65 Ah con diferentes formulaciones de electrolito.....	126
Tabla XVI. Peso, resistencia interna y tensión de las baterías de plomo ácido de 60 Ah con diferentes formulaciones de electrolito.....	132
Tabla XVII. Aceptación de carga de las baterías tipo B.1 con diferentes formulaciones de electrolito.....	137
Tabla XVIII. Peso, resistencia interna y tensión para las baterías de plomo ácido de 60 Ah tipo B.2. con diferentes formulaciones de electrolito.....	155
Tabla XIX. Peso, resistencia interna y tensión para las baterías de plomo ácido de 60 Ah tipo B.3. con diferentes formulaciones de electrolito.....	162

Tabla XX. Aceptación de carga para las baterías con diferentes formulaciones de electrolito, separador nuevo y llenas con la máquina automática de vacío.....	165
Tabla XXI. Caracterización de las placas después del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías de diseño A de 65 Ah.....	175
Tabla XXII. Caracterización de las placas después del ensayo de 17,5 % DOD para las baterías de diseño B de 60 Ah.....	177
Tabla XXIII. Análisis de los separadores de las baterías tipo B.1. de 60 Ah después del ensayo de 17,5 % DOD.....	182

23. Bibliografía.

- 1- “Nuevas tecnologías para baterías: desarrollos prometedores” – M.A. Aguado-Monsonet, L. Bontoux, IPTS Report, Revista 36 (1999).
- 2- “World Stationary Lead Acid Battery Markets” – Frost&Sullivan Report 26 (2006).
- 3- “Sulfation in lead acid batteries” – A. Catherino, F. Feres, F. Trinidad, J. Power Sources 129 (2004) 113-120.
- 4- “Performance requirements of automotive batteries for future car electrical systems” – R. Friedrich, G. Richter, J. Power Sources 78 (1999) 4-11.
- 5- “ALABC 2000 — the way ahead” – P. T. Moseley, J. Power. Sources 95 (2001) 218-223.
- 6- “Requirements for future automotive batteries-a snapshot” – E. Karden et al. J. Power Sources 144 (2005) 505-512.
- 7- “Changes in the demands on automotive batteries require changes in battery designs” – P. T. Moseley, D. A. J. Rand, J. Power Sources 133 (2004) 104-109.
- 8- “The discovery of Bioelectricity” – R.M.E. Sabbatini, Brain&Mind, Magazine 2 (1998) 6.
- 9- “Batteries in a Portable World: a handbook on rechargeable batteries for non-engineers” – I. Buchmann, Cadex Electronics Inc Ed., Second Edition, USA (2001).
- 10- A.Volta, Phil.Trans. Roy. Soc 90 (1800) 403.
- 11- J. F. Daniell, Phil. Mag. III 8 (1836) 421.
- 12- G. Planté, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 50 (1860) 640.
- 13- “Batteries” – K.V. Koprdesh, Marcel Dekler Ed., New York (1977).
- 14- “History of Battery Technology” – K. R. Bullock, Electrochem. Society. Proc (1987), 87-14.
- 15- The Chemistry of the Planté and Fauré Batteries – J.H.Gladston, Nature 26 (1882) 342.
- 16- Planté and Fauré batteries, Science 2 (1981) 359-360.
- 17- “Batteries and Energy Systems” – C. Mantell, McGraw-Hill. Ed., New York (1983).

- 18- "Studies in electrical and electronic Engineering 11: P. Sources for electric vehicles" – B. D. McNicol and D.J.A Rand, Elsevier Ed., (1984).
- 19- "Review of the lead-acid battery science and technology" – J. Power Sources 2:3 P. Ruetshi Ed, (1977/1978).
- 20- "Valve-regulated Lead-acid batteries" – D. Berndt, J. Power Sources 100 (2001) 29-46.
- 21- "Maintenance-Free Batteries- based on aqueous electrolyte"- D. Bernt, Foreword. Ed., (2003).
- 22- "Acumuladores electroquímicos, fundamentos, nuevos desarrollos y aplicaciones"- J. Fullea García, Mc. Graw Hill Ed., (1998).
- 23- "Lead acid Batteries", Special Issue, J. Power Sources 2 (1997/1978) 1.
- 24- "Maintenance Free Batteries: Heavy Duty Equipment Maintenance" – A. Sabatino, Irving-Cloud Publishing, Liconolnwood III, (1976)
- 25- "Valve-regulated Lead-acid batteries"- D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, Ed. Elsevier, 137 (2004).
- 26- "Advantages and disadvantages of valve-regulated, lead-acid batteries" – R.H. Newnham, J. Power Sources 52 (1994)149-153.
- 27- "Lead acid batteries" – R. Bullock, J. Power Sources 51 (1994) 1-17.
- 28- "The aggregate-of-spheres (KUGELHAUFEN) model of the $PbO_2/PbSO_4$ electrode". A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine. J. Power Sources 30 (1990) 209-226.
- 29- "Advanced battery systems – the end of the lead-acid battery?- J. Garche, Phys.Chem.Chem.Phys 3 (2001) 356-367.
- 30- "ASTM Specification B29: Pig Lead Specification" –American Society for Testing and Materials, Philadelphia. Pas (1959).
- 31- "Background aspects of leady oxide production" – M.G. Meyer, D. A. J. Rand, J. Power Sources 28 (1989) 107-111.
- 32- "Leady oxide for lead/acid battery positive plates: scope for improvement?" – M. G. Meyer, D.A. Rand, J. Power Sources 59 (1996) 17-20.
- 33- "Lead Oxides" – N. E. Enher, E. Ritchie. Independent Battery Manufacturers Association (IBMA), Largo Fla.
- 34- "Semi-suspension technology for preparation of tetrabasic lead sulfate pastes for lead-acid batteries" – D.Pavlov, S. Ruevski, J. Power Sources 95 (2001) 191-202.

- 35- "Red lead: understanding red lead in lead–acid batteries" – J. P. McKinley, M. K. Dlaska, R. Batson, *J. Power Sources* 107 (2002) 180-186.
- 36- "Nanostructured materials for energy storage" – L. F. Nazar, G. Goward, F. Leroux, M. Duncan, H. Huang, T. Kerr, J. Gaubicher, *Inter. J. Inor. Materials* 3 (2001) 191-200.
- 37- "Electrochemical performance of nanocrystalline lead oxide in VRLA batteries" – J. Wang, S. Zhong, G. X. Wang, D. H. Bradhurst, M. Ionescu, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Alloys and Compounds* 327 (2001) 141-145.
- 38- "Advances in manufacturing systems for the production of pastes for lead/acid battery plates" – W. R. Kitchens, R. C. Osten, D. W. H. Lambert, *J. Power. Sources* 53 (1995) 263-267.
- 39- "Dependence of the properties of the lead-acid battery positive plate paste on the processes occurring during its production" – D. Pavlov, G. Papazov, *J. Applied. Electrochemistry* 6 (1976) 339-345.
- 40- "Basische bleisulfate und deren bildung bei der herstellung von elektroden für bleiakkumulatoren" – H. Bode, E. Voss, *Electrochim. Acta* 1 (1959) 318.
- 41- Annual Report, CLEHIT, D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov, Bulgaria (1977)
- 42- "A novel cureless paste for positive plates in valve-regulated batteries" – J. Wang, S. Zhong, S. L. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Power Sources* 122 (2003) 195-200.
- 43- "Lead sulfate precursor to positive active material in lead-acid batteries" – Z. Yan, X. Hu, *Mater. Chem.Phys* 77 (2002) 402-405.
- 44- "Lead–acid technology: a look to possible future achievements" – R. D. Prengaman *78* (1999) 123-129.
- 45- "Constant and pulse power capabilities of lead-acid batteries made with thin metal film (TMF®) for different applications" – R. Bhardwaj, *J. Power Sources* 78 (1999) 130-138.
- 46- "Development of ultra high power, valve-regulated lead-acid batteries for industrial applications" – M. L. Soria, J. Valenciano, A. Ojeda, *J. Power Sources* 136 (2004) 376-382.
- 47- "In pursuit of high specific energy, high specific power valve-regulated lead-acid batteries" – P. T. Moseley, R. D. Prengaman, *J. Power. Sources* 107 (2002) 240-244.
- 48- "Lead oxides: Developments in the 20th Century" – R. Marx, GDMB, (2000)

- 49- "The lead dioxide Electrode" – S.R. Ellis, J. P. Carr, M. C. Ball, F. Wilkinson, *J. Applied Electrochemistry* 16 (1986) 159- 167.
- 50- "Some Important Factors That Influence the Composition of the Positive Plate Material in the Lead-Acid Battery" – V. H. Dodson, *J. Electrochem. Soc* 108 (1961) 401-405.
- 51- "Lead – Acid Batteries" – H. Bode, John Wiley&Sons, NY (1977).
- 52- "Study of the softening of the positive active-mass in valve-regulated lead-acid batteries for electric-vehicle applications" – P. Lailier, F. Zaninotto, S. Nivet, L. Torcheux, J. F. Sarrau, J. P. Vaurijoux, D. Devilliers, *J. Power Sources* 78 (1999) 204-213.
- 53- "Active-material additives for high-rate lead/acid batteries: have there been any positive advances?" – K. McGregor, *J. Power Sources* 59 (1996) 31-43.
- 54- "Premature capacity loss in lead-acid batteries: a discussion of the antimony-free effect and related phenomena" – A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources* 36 (1991) 567-585.
- 55- "Proceeding of the ALABC PCL study" – R. Nelson, IRRO Ed., U.K, (1993).
- 56- "Valve-regulated lead-acid batteries" – D. A.J. Rand, P. T. Mosely, J. Garche, C. D. Parker, Elsevier Ed., Amsterdam (2004).
- 57- "The structure of the Pb/PbSO₄ electrode in the reduced state and the changes produced by lignin derivatives and BaSO₄" – A. C. Simon, S. M. Caulder, P. J. Gurlusky, J. R. Pierson, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 739-741.
- 58- "Functions and Behavior of the Components of Expanders for the Negative Plates of Lead-Acid Storage Batteries" – A. C. Zachlin, *J. Electrochemistry Society* 98 (1951) 325-333.
- 59- "Effect of barium sulfate and strontium sulfate on charging and discharging of the negative electrode in a lead–acid battery" – H. Vermesan, H. Hirai, M. Shiota, T. Tanaka, *J. Power Sources* 133 (2004) 52-58.
- 60- "Fundamentals of lead-acid cells Part XIII. The influence of additives on the charge and discharge processes of the negative electrode" – N. A. Hampson, J. B. Lakeman, *J. Electroanalytical Chemistry* 119 (1981) 3-15.
- 61- "The effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal structure of negative electrodes in valve regulated cells" – D. P. Boden, J. Arias, F. A. Fleming, *J. Power Sources* 95 (2001) 277-292.

- 62- “Lead-acid battery expander” – B. K. Mahato, J. Electrochemistry Society 127 (1980) 1670-1687.
- 63- “Lead-acid battery expander” – B. K. Mahato, J. Electrochemistry Society 128 (1981) 1416-1422.
- 64- “Role of the organic expander in modern lead/acid batteries” – G. J. Száva, J. Power Sources 23 (1988) 119-124.
- 65- “In situ EC-AFM study of effect of lignin on performance of negative electrodes in lead–acid batteries” – I. Ban, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, S.Hara, J. Power Sources 107 (2002) 167-172.
- 66- “The influence of different negative expanders on the performance of VRLA single cells” – F. Sáez, B. Martínez, D. Marin, P. Spinelli, F. Trinidad, J. Power Sources 95 (2001) 174-190.
- 67- “Challenges from corrosion – resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing” – R. D. Prengaman, J. Power Sources 95 (2001) 224-233.
- 68- “The tin effect in lead-calcium alloys” – N. Bui, P. Mattesco, P. Simon, J. Steinmetz, E. Rocca, J. Power Sources 67 (1997) 61-67.
- 69- “Acumuladores”- George Word Vinal, Diana Ed., 230-232 (1967).
- 70- “Advance in Lead Acid Batteries Proceedings” – K.R.Bullock, D.Paulov, The Electrochemical Society Inc, Pennington 84-14 (1984).
- 71- “Mechanism of Action of Sn on the Passivation Phenomena in the Lead-Acid Battery Positive Plate (Sn-Free Effect)” – D. Pavlov, B. Monahov, M. Maja, N. Penazzi, J. Electrochemistry Society 136 (1989) 27-33.
- 72- “Effect of dopants (Group Va) on the performance of the positive lead/acid battery plate” – D. Pavlov, J. Power Sources 33 (1991) 221-227.
- 73- “The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids” – R. D. Prengaman, J. Power Sources 67 (1997) 267-278.
- 74- “The influence of calcium, tin and grid thickness on corrosion-induced grid growth” – H. Giess, J. Power Sources 53 (1995) 31-43.
- 75- “An *in situ* study of the effect of tin on the passivation of lead-tin alloys” – P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, J. Power Sources 50 (1994) 141-152.
- 76- “X-ray photoelectronspectroscopy study of passive layers formed on lead-tin alloys” - P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, G. Chatainier, M. Provincial, J. Power Sources 52 (1994) 31-39.

- 77- “Impact of modern battery design and the implications for primary and secondary lead production” – M. W. Stevenson, J. E. Manders, S. Eckfeld, R. D. Prengaman, J. Power Sources 107 (2002) 146-154.
- 78- “Batteries for Electric Vehicles”, D. A. J. Rand, R. Woods, R.M. Dell, Jhon Wiley&Son Ed., (1998).
- 79- “Progress in polyethylene separators for lead-acid batteries” – T. Wada, T. Hirashimo, J. Power Sources 107 (2002) 201-210.
- 80- “Accelerated life tests and development of telecom batteries gel-technology” – F. Kramm, H. Kretzschmar, Telecommunications Energy Conference, INTELEC 18 (1996) 193-197.
- 81- “Gel batteries VRLA batteries for Telecommunications and UPS application” – R.Wagner 5, (1996).
- 82- “Advances in gelled-electrolyte technology for valve-regulated lead-acid batteries” – D.W.H. Lambert, P.H.J. Greenwood, M.C. Reed, J. Power Sources 107 (2002) 173-179.
- 83- “Advance in Lead Acid Batteries” – K.R.Bullock, D.Paulov, Electrochemical Society 130 (1983) 2144-2148.
- 84- Degussa Technical Bulletin N°11 (1993).
- 85- “In organosilicon Chemistry II: From molecules to materials” – H. Barthel, L. Rosch, J. Weis, N.Auner, J. Weis. Ed., VCH Publisher: Weinheim, (1996) 761-777.
- 86- “Understanding the real differences between gel and AGM batteries – You can’t change physics” – V. Rusch, K. Vasallo, H.Hart, BATTCON (2007).
- 87- “Rheology of silica dispersions in Organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding” – S. R. Raghavan, H. J. Walls, S. A. Khan, Langmuir 16 (2000) 7920 – 7930.
- 88- “Colloidal interactions between particles with tethered nonpolar chains dispersed in polar media: direct correlation between dynamic rheology and interaction parameters” - S. R. Raghavan, H. J. Walls, S. A. Khan, Langmuir 16 (2000) 1066- 1077.
- 89- <http://www.grace.com/EngineeredMaterials/MaterialSciences/ColloidalSilica/Default.aspx>
- 90- “Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing” – C. J. Brinker, G. W. Scherer, Academic Press Inc. London, (1990).

- 91- "Trans.Electrochem.Soc ", H.E. Haring and U.B. Thomas 68 (1935) 293.
- 92- "Norma Europea EN 50342-1/A2: Baterías de acumuladores de plomo de arranque. Parte 1. Requisitos generales, métodos de ensayo y numeración", (2001).
- 93- "Effect of additives in compressed lead - acid batteries"- G. Toussaint et al. J. Power Sources 144 (2005) 546-551.
- 94- "Studies on electrolyte formulations to improve life of lead acid batteries working under partial state of charge conditions"- J. C. Hernández, M. L. Soria, M. González, E. García-Quismondo, A. Muñoz and F. Trinidad, Journal of Power Sources 162 (2006) 851-863.
- 95- "A new electrolyte formulation for low cost cycling lead - acid batteries" – L. Torcheux, P. Lailier, J. Power Sources 95 (2001) 248-254.
- 96- <http://wiki.xtronics.com/index.php/Viscosity>
- 97- http://www.ndted.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Physical_Chemical/Electrical.htm
- 98- <http://www.reitec.es/web/descargas/agua01.pdf>
- 99- "Instrumental methods in electrochemistry" R. Greef, L.M. Peter, J. Robinsons, R. Pletcher, Ellis Horwood Ed, UK (1985).
- 100- "Modern Electrochemistry" – O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, MacDonald Ed., London (1970).
- 101- "Principles and Applications of electrochemistry" – R. Crow, Chapman and May Ed., London (1970).
- 102- "Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones"- J. M. Pingarrón, P. Sánchez, Síntesis Ed. (1999).
- 103- "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications" – A. J. Bard, L. R. Faulkner, J.Wiley&Sons Ed, USA (A980)
- 104- <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3227>
- 105- "Evaluation of the pore size distribution in mercury porosimetry using computer simulations of porous media" – K. Lee, S. Kim, K. Yoo, K. J. Chemical Engineering 11 (1994) 131-135.
- 106- "The dynamics of capillary flow" – E. Washburn, Phys. Rev 17 (1921) 273-283.
- 107- "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. American Chemical Society 60 (1938) 309-319.

- 108- "The dissociation of hydrogen into atoms. [Part II]: Calculation of the degree of dissociation and the heat of formation", I. Langmuir, J. American Chemical Society 37 (1915) 417-458.
- 109- "The principles and practice of electron microscopy", I. M. Watt, Cambridge University Press, (1985).
- 110- "Scanning electron microscopy", L. Reimer, Springer Verlag Ed, (1985).
- 111- "The use of the scanning electron microscope", H. Hearle, J. Sparrow, M. Cross, Pergamon Press, (1972).
- 112- "Data on transport properties of electrolyte solutions for applied research and technology" – J. Barthel, M. J. Gores, Pure B. Applied Chemistry 57 (1998) 1071-1082.
- 113- "Discharge behaviour of electrodeposited PbO₂ and Pb electrodes" – K. Asai, M. Tsubota, K. Yomezu, K. Ando, J. Power Sources 7 (1981) 83-94.
- 114- "Studies on various performances of lead-acid batteries with high concentration electrolytes 1. Capacity performance of lead-acid batteries with high concentration of electrolytes" – S. Hattori, S. Tosano, O. Kusuoka, D. Kagaku, J. Power Sources 44 (1976) 109-113.
- 115- "High specific surface area, reticulated current collectors for lead-acid batteries" – E. Gyenge, J. Jung, S. Splinter, A. Snaper, J. Applied Electrochemistry 32 (2002) 287-295
- 116- "Fast linear sweep voltammetry studies on polycrystalline lead and electrodeposited lead dioxide (α and β) in aqueous sulphuric acid" – J.P.Carr, N.A.Hampson, R.Taylor, J.Electroanalytical chemistry 33 (1971) 109-120.
- 117- "Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena, Part I" – A. N. Frumkin, P. Delahaey, C. Tobias Ed, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol I (1961) 65.
- 118- "Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena, Part II" – A.N. Frumkin, P. Delahaey, C. Tobias Ed, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol III (1964) 287.
- 119- "Proc. Int. Conf on Lead acid batteries" – T. Laitinen, J. Pippo, T. Saario, M. Bojov, B. Mohanov, ab 22, Labat 96, Varna (1996) 71.
- 120- "Effects of H₂SO₄ concentrations on reduction processes of PbO layer", Y. Gou, Z. Wei, S. Hua, Electrochem. Acta 42 (1997) 979-982.

- 121- "Electrochemical behaviour of lead in sulphuric acid solutions" – A. Czerwinski, M. Zelazowska, M. Grden, K. Kuc et al, *J. Power Sources* 85 (2000) 49-55.
- 122- "Review on the lead-acid battery science and technology" – Rüetschi, *J. Power Sources*, 2 (1977-1978) 3-24.
- 123- "The electrochemical dissolution of Pb to form PbSO₄ by a solution – precipitation mechanism" – G. Archdale, J. A. Harrison, *J. Electroanal. Chem*, 34 (1972) 21-26.
- 124- "Combined in situ EC-AFM and CV measurement study on lead-acid batteries" – Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, S. Hara, *J. Power Sources*, 93 (2001) 104-11.
- 125- "Current theory of Lead-acid batteries" – M A. Dasoyan, I. A. Aguf, Techni<opy Ltd, England, (1979) 281-284.
- 126- "The Aqueous System Pb⁺⁴ / Pb⁺², morphological aspects" – S. M. Coulder, A. C. Simon, A. T. Kuhn Ed., "The electrochemistry of Lead Academic, London, (1979).
- 127- "Electrochemical behaviour of lead alloys in sulphuric and phosphoric acid solutions" – I. Paleska et col, *J. Power Sources* 27 (2003) 308-317
- 128- "The anodic dissolution of lead in oxygenated and deoxygenated sulphuric acid solutions" – R. D. Armstrong, K. L. Bladen, *J. Applied. Electrochemistry* 7 (1977) 345-353.
- 129- "Fundamentals of lead-acid cells: Part XI. Phase formation of solid and porous lead electrodes" – N. A. Hampson, O. B. Lakeman, *J. Electroanalytical Chemistry* 107 (1980) 177-179.
- 130- "Electrochemistry principles, methods and applications" – C. H. A. Brett, A. M. Oliveira, Oxford University Press, N. York, (1993).
- 131- "Linear potential sweep voltammetric studies on lead in aqueous sulphuric acid.I. Effect of acid concentration" – K. Das, K. Bose, *B. Electrochemistry* 2 (1986) 387-390.
- 132- "Effect of gelling on the surface structure of a porous lead electrode in sulphuric acid" – M.P.Vinod and col, *J.Power.Sources* 27, (1997) 462-468
- 133- "Improved energy supply for the Integrated starter generator with double layer capacitor and energy battery for cars with 42 V" (SUPERCAR)- Proyecto ENERGIE ENKG-CT-2002-00630.

- 134- “Electrolyte stratification in lead-acid batteries effect of grid antimony and relationship to capacity loss” – Apateanu, A.F. Hollenkamp, M.J.koop, J. Power Sources 46 (1993) 239-250.
- 135- “How to understand the reversible capacity decay of lead dioxide electrode” – E.Meissner, J.Power.Sources 78 (1999) 94-114.
- 136- “Degradation of the positive plate of lead-acid battery during cycling” – S. Atlung, B. Zachau-Christiansen, J. Power Sources 30 (1990) 131-141.
- 137- “New operational strategies for gelled-electrolyte technology for valve-regulated lead-acid batteries” – D. W. H. Lambert, P. H. J. Greenwood and M. C. Reed, J. Power Sources 107 (2002) 173-179.

