

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



DESARROLLO DE BATERÍAS PLOMO – ÁCIDO REGULADAS POR VÁLVULA PARA NUEVAS APLICACIONES DE AUTOMOCIÓN



TESIS DOCTORAL

Enrique García-Quismondo Hernaiz

Directores

Dra. M. L. Soria García-Ramos

Dra. Pilar Ocón Esteban

Dr. Enrique Fatás Lahoz



Centro de Investigación y Desarrollo Exide Technologies-Tudor, S.A.

Madrid, 2010

A mi padre, a mi madre, a mi hermano.

AGRADECIMIENTOS

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento a todos los compañeros del Departamento de Investigación y Desarrollo de Exide Technologies-Tudor con los que he coincidido. Ellos y la beca concedida por Tudor a través de la Fundación General de la Universidad Autónoma de Madrid me han proporcionado los medios humanos, materiales y económicos, para realizar este trabajo.

Sin menoscabo de los que no nombro, quiero citar especialmente a aquellos con los que he mantenido una relación más cercana, empezando por la Dra. María Luisa Soria, directora de esta Tesis, que ha sido maestra y guía en mis primeros pasos por el mundo de las baterías, por su dedicación en este trabajo de investigación.

Al Dr. Francisco Trinidad, Director de Investigación y Desarrollo de Exide Technologies-Transportation Europe le doy las gracias por su cálida acogida en el Departamento de Investigación y Desarrollo y por todos los conocimientos transmitidos.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Carlos Hernández, hoy Director General de Benning, que con grandes dosis de paciencia tuvo a bien introducirme en el fascinante campo de la electroquímica.

A los integrantes del Centro de Investigación y Desarrollo de Exide Technologies-Tudor encabezado por el Dr. Jesús Valenciano les agradezco su valiosa ayuda en la ejecución de ensayos de los prototipos de baterías con electrolito – gel.

He de agradecer especialmente a D. Luis Carbajo, D. Paulino Martín y D. Francisco Albacete técnicos del Laboratorio Central de ensayos eléctricos, su ingenio y habilidad para la preparación, ensayo y desguace de los prototipos de baterías con electrolito – gel.

A Dña. María José Sainz, a D. Jorge Gómez y a Dña. Carmen Fernández del departamento de Análisis del Laboratorio de Investigación de Exide Technologies-Tudor, les doy las gracias por su inestimable ayuda en la caracterización físico-química de los materiales activos.

Asimismo, quiero expresar mi gratitud a D. Melchor Fernández, a Dña. M^a Carmen Pereda y a Dña. Lola Fernández, también integrantes del Centro de Investigación y Desarrollo de Exide Technologies-Tudor, que han contribuido de forma desinteresada en la realización de este trabajo.

Al Dr. Enrique Fatás, Catedrático del departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid, y a la Dra. Pilar Ocón, también del Departamento de Química Física Aplicada, les agradezco que hayan aceptado la co-dirección y tutoría de esta tesis, así como que me hayan transmitido siempre palabras de ánimo, habiéndose convertido en amigos además de maestros.

Agradezco a D. Manuel Lacadena de la fábrica que Exide Technologies-Tudor tiene en La Cartuja (Zaragoza), haberme ilustrado en los métodos de preparación de electrolito y llenado de baterías a escala industrial y su entera disposición a ofrecer su ayuda en cualquier ámbito de este trabajo de investigación.

Mi agradecimiento a D. João Barroso, Director técnico de la fábrica de baterías de Exide Technologies en Portugal, por su colaboración en el suministro de baterías y prototipos para la realización de los ensayos.

A Dña. Esperanza Salvador y Dña. Marta María Furió, del Laboratorio de Microscopía de Barrido y Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X, del Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid (SIDI), les doy las gracias por su valiosa ayuda en la caracterización morfológica de los electrodos.

Al Dr. Hermenegildo García, Catedrático de Química Orgánica de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Valencia, y a la Dra. Mercedes Álvaro profesora de la Universidad Politécnica de Valencia, les doy las gracias por su amable invitación y hospitalidad en el Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, y por su apoyo en el estudio de la cinética de gelificación y en la caracterización microscópica de los formulados en base sílice.

ÍNDICE

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- RESEÑA HISTÓRICA DE LA ACUMULACIÓN DE ENERGÍA	3
1.2.- SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	8
1.2.1.- Baterías primarias	8
1.2.2.- Baterías secundarias.....	9
1.3.- BATERÍAS DE PLOMO – ÁCIDO	13
1.3.1.- Clasificación y aplicaciones.....	13
1.3.2.- Química.....	14
1.3.3.- Inmovilización del electrolito	17
1.3.4.- Descripción de los componentes.....	19
1.3.5.- Fabricación de las baterías y formación de los electrodos.....	25
1.4.- BATERÍAS EN AUTOMOCIÓN	30
1.4.1.- Vehículos eléctricos	30
1.4.2.- Vehículos híbridos	31
Bibliografía del capítulo 1.....	34
2.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	37
3.- PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1.- PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO	43
3.1.1.- Características de las formulaciones de gel	43
3.1.2.- Procedimiento de preparación.....	49
3.1.3.- Estudio cinético.....	50
3.2.- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	51
3.2.1.- Electroquímica del plomo	51
3.2.2.- Técnicas electroquímicas para el estudio del electrolito.....	54
3.3.- MONTAJE DE PROTOTIPOS	62
3.3.1.- Preparación de prototipos para ensayo.....	62
3.3.2.- Método de llenado de las baterías	63
3.4.- ENSAYO ELÉCTRICO DE PROTOTIPOS	65
3.4.1.- Equipos	66
3.4.2.- Ensayos de prestaciones eléctricas.....	67
3.4.3.- Ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC	67
3.4.4.- Ensayo de ciclos <i>Stop&Start</i> (2+1% DOD, 80% SOC).....	69
3.4.5.- Procedimientos de formación.....	72

3.5.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS ACTIVAS.....	75
3.5.1.- Técnicas de caracterización físico-químicas.....	75
3.5.2.- Técnicas de caracterización estructurales – morfológicas	76
Bibliografía del capítulo 3.....	78
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
4.1.- ESTUDIO DEL ELECTROLITO.....	84
4.1.1.- Estudio cinético.....	84
4.1.2.- Estudio electroquímico	96
4.2.- ENSAYO DE PROTOTIPOS CON ELECTROLITO TIPO GEL.....	107
4.2.1.- Ensayos eléctricos iniciales.....	107
4.2.2.- Ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC – Resultados y análisis.....	109
4.2.3.- Ensayo de ciclos <i>Stop&Start</i> (2+1% DOD, 80% SOC) – Resultados y análisis	128
4.3.- ENSAYOS DE FORMACIÓN EN RECIPIENTE DE BATERÍAS CON ELECTROLITO TIPO GEL	155
4.3.1.- Ensayos de formación y ensayos eléctricos iniciales.....	155
4.3.2.- Ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC – Resultados y análisis.....	157
Bibliografía del capítulo 4.....	168
5.- CONCLUSIONES	169
6.- GLOSARIO DE TÉRMINOS	175

1.- Introducción.

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- RESEÑA HISTÓRICA DE LA ACUMULACIÓN DE ENERGÍA

Existen estudios arqueológicos que han revelado la existencia de “baterías” primitivas utilizadas por los egipcios y por los persas en el año 2000 a.C., que podrían haber sido empleadas para la electrodeposición de metales. Otros estudios apuntan a que el pueblo babilónico también disponía de “baterías” en el año 500 a.C.¹. Es por tanto muy antiguo el interés del hombre por el almacenamiento de energía, sin embargo a nivel moderno la historia de los acumuladores electroquímicos de energía empezó con los estudios de la electricidad desde el campo de las ciencias naturales.

Mientras realizaba unos experimentos en 1789, *Luigi Galvani*² médico italiano con inquietudes científicas, se dio cuenta de que las patas de rana empezaban a oscilar cuando entraban en contacto con dos metales distintos. Ello le sugirió que existía una conexión entre la electricidad y la actividad muscular, y le estimuló a profundizar en el desarrollo de fuentes electroquímicas de corriente. De esta forma, diez años más tarde *Alessandro Cont di Volta*³, físico italiano, hizo una interpretación del fenómeno observado por *Galvani* y construyó la primera batería simple, colocando discos de cobre y zinc de forma alternada unos sobre los otros y situando entre cada par de discos un trozo de papel empapado en una solución salina (figura 1.2). El 20 de Marzo del año 1800 *Volta* comunicó por carta al presidente de la *Royal Society* de Londres la primera noticia de su invento: la “*pila a colonna*” (conocida hoy en día como “*pila de Volta*”).



Figura 1.1. *Alessandro Cont di Volta*



Figura 1.2. Pila de *Volta*

La pila de *Volta* despertó un gran entusiasmo entre los científicos de su época y sirvió de impulso para los experimentadores de toda Europa. A continuación se detallan los avances más importantes en el desarrollo del almacenamiento de energía hasta la actualidad.

En 1802 *Johann Wilhelm Ritter* observó que una corriente que pasaba entre dos electrodos de cobre sumergidos en una solución de cloruro sódico, producía una polarización y que, cuando el sistema se desconectaba, se creaba una corriente en sentido inverso, de esta forma desarrolló una batería, la denominada “*pila de Ritter*” constituida por varios discos de cobre y cartón empapados en sal de mesa y colocados uno sobre el otro (figura 1.3)⁴. Este dispositivo podía cargarse con corriente eléctrica y al descargarse suministraba corriente.

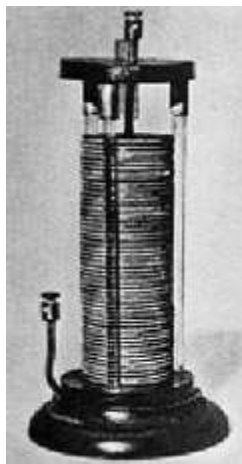


Figura 1.3. Pila de Ritter

En 1813 *Sir Humphry Davy*, utilizó una batería formada por 2000 elementos, para sus experimentos de electrólisis.

En 1834, *Michael Faraday* desarrolló los principios de los procesos que tienen lugar en las celdas electroquímicas y las bases cuantitativas de los mismos. A él se deben los términos hoy empleados como electrolito, electrodo, cátodo y ánodo.

En 1836, *John Frederic Daniell*⁵, químico y físico inglés, consiguió dar un importante paso en la evolución de la pila al sustituir la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno de la pila de *Volta*, por otro proceso más favorable como es el depósito de cobre. *Daniell* empleó una solución saturada de sulfato de cobre como electrolito en el electrodo de cobre y ácido sulfúrico en el electrodo de zinc.

En los años cincuenta del siglo XIX, *Wilhelm Josef Sinsteden* y *Raymond Gastón Planté*⁶ trabajaron con las primeras baterías de plomo (sistema de plomo, ácido sulfúrico y dióxido de plomo) y las utilizaron para el almacenamiento de corriente en sus experimentos telegráficos (figura 1.4). Ambos utilizaron como electrodos planchas de plomo que

conservaban una cierta capacidad al cargarse y descargarse múltiples veces. *Planté* comprobó que al hacer 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, denominada “esponja de plomo”. Cuando las dos hojas eran conectadas a un circuito eléctrico externo se producía una corriente que aumentaba con un mayor número de cargas y descargas repetidas, proceso este denominado de formación. Sin embargo en aquella época el interés por almacenar energía eléctrica era escaso por lo que no se llevó a cabo su fabricación industrial.

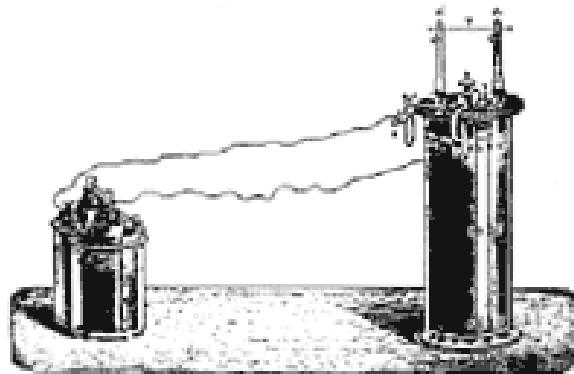


Figura 1.4. Batería recargable de plomo – ácido de *Planté*.

En 1866 *Georges Leclanché*, inventó en Francia la “*pila seca*” con ánodo de zinc y cátodo de dióxido de manganeso y grafito⁷. Su principal innovación fue disponer el electrolito en forma de pasta (NH_4Cl , ZnCl_2 y agua), abaratando el dispositivo y contribuyendo al desarrollo de linternas y radios portátiles.



Figura 1.5. La pila seca de *Leclanché*.

La industrialización aceleró el posterior desarrollo de los acumuladores electroquímicos de energía. Las dinamos se inventaron a finales del siglo XIX, lo cual

simplificó enormemente la recarga de las baterías y produjo rápidamente una necesidad de almacenar energía eléctrica⁸.

Por esta razón la producción industrial de baterías de plomo se inició en torno a 1880, momento en que *Émile Alphonse Fauré* solicitó una patente para la fabricación de placas empastadas para acumuladores de plomo. El proceso consistía en empastar la superficie de las placas con óxido de plomo, que con el paso de corriente se convertía en material activo, en forma de dióxido de plomo en la placa positiva y esponja de plomo en la placa negativa, aumentando así la capacidad del sistema con respecto al diseño inicial de *Planté*. El inconveniente entonces era la caída de la pasta durante los ciclos de carga y descarga, problema que se apresuraron a solucionar *John Scudamore Sellon* en 1881 y *Henry Owen Tudor* en 1883, sustituyendo las planchas de plomo empleadas por *Fauré* por unos innovadores diseños de electrodo (rejillas) que aumentaban la adherencia del material activo, evitando la caída prematura del mismo.

Posteriormente, en 1900 *Tomas Alva Edison*, patentó la batería de níquel – hierro, que entre otras aplicaciones, fue empleada para propulsar su vehículo eléctrico.



Figura 1.6. Vehículo eléctrico de 1900 propulsado por una batería de níquel – hierro.

Entre 1893 y 1909, *Waldemar Jungner* y *Karl Berg* sustituyeron el hierro de la batería de *Edison* por cadmio y desarrollaron el sistema de níquel – cadmio, mejorando de esta forma el funcionamiento a baja temperatura, la velocidad de carga y reduciendo la autodescarga.

Durante el transcurso de la Segunda Guerra Mundial (1939-1945) el científico *Samuel Ruben* desarrolló la pila alcalina de zinc – óxido de mercurio. Este dispositivo permitía almacenar más energía en menos espacio y soportar climas más duros que la pila seca convencional.

En 1959 *Lewis Frederick Urry* intentando mejorar la pila seca de *Leclanché*, desarrolló la pila alcalina. Este sistema se basó en los mismos materiales y reacciones que la anterior con la diferencia de que mediante la adición de electrolito alcalino (KOH) y empleando zinc en polvo (que aumenta la superficie específica del ánodo) se mejoraron sus prestaciones en términos de potencia y energía específica.



Figura 1.7. Pila alcalina moderna basada en el sistema desarrollado por *L. F. Urry*.

Con el objetivo de inmovilizar el electrolito ácido, la compañía alemana *Sonnenschein GmbH* desarrolló en los años 60 la primera batería de plomo – ácido con tecnología de gel⁹. Poco después *Gates Corporation* desarrolló la batería de plomo – ácido “libre de mantenimiento” o “sellada”¹⁰. Ambos diseños permitían que los gases liberados en la sobrecarga se recombinaran en el interior de la batería. Contaban también con una válvula de seguridad para los casos de una sobrecarga excesiva.

A finales de 1970 *Sony* desarrolló la primera batería empleando ánodos de Litio. Este sistema se caracteriza por una elevada densidad de energía ya que presenta el doble de voltaje que una batería alcalina. Sin embargo, la necesidad de superar algunos inconvenientes entre los que destacan la alta reactividad del Litio al contacto con el aire y su elevado coste, retrasaron el desarrollo a escala industrial de este prototipo. En 1991 lanzaron al mercado una versión mejorada (la pila de “ión – litio”), que desde entonces ha doblado con creces su capacidad, en respuesta a la demanda de dispositivos electrónicos portátiles de altas prestaciones, como el ordenador portátil y el teléfono móvil. Nuevos materiales de ánodo y cátodo seguramente permitirán doblar a su vez las prestaciones actuales en los próximos 10 años.

Recientemente, en la búsqueda de alternativas de acumulación de energía debido al consumo masivo de combustibles fósiles, se está desarrollando la economía del hidrógeno basada en el uso de este gas mediante las llamadas “*pilas de combustible*”. Estos dispositivos permiten la conversión de la energía química de una sustancia en energía eléctrica mediante

un proceso electroquímico, de igual forma que las baterías detalladas anteriormente, con la diferencia de que los reactivos y los productos no están almacenados, sino que se alimentan y se extraen en continuo. Las principales ventajas del hidrógeno como combustible se centran en su abundancia, flexibilidad, en las elevadas eficacias que pueden alcanzarse y en que el único producto de su combustión es vapor de agua. Los factores que pueden retrasar su implantación en el mercado son su alto coste, su baja densidad energética volumétrica (energía / volumen) que lleva a la necesidad de grandes tanques de almacenamiento, así como la ausencia de la infraestructura necesaria para la producción y distribución del hidrógeno^{11,12}.

Otra alternativa futura para el almacenamiento de energía son los “*condensadores electroquímicos de doble capa en electrodos de elevada superficie específica*”, comúnmente denominados “*supercondensadores*”. Son sistemas de almacenamiento por polarización de la doble capa electroquímica, y se caracterizan por su capacidad para suministrar puntas rápidas y masivas de energía instantánea¹³, lo que permitiría su aplicación en vehículos eléctricos que necesiten repetidas cargas y descargas a alta intensidad en periodos de segundos¹⁴. Los inconvenientes de estos dispositivos son su baja densidad de energía, su elevada autodescarga y el coste.

1.2.- SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Una batería es un dispositivo que transforma la energía química contenida en las materias activas, en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. La unidad electroquímica básica es el elemento y una batería consiste en uno o más elementos, conectados en serie y/o en paralelo, dependiendo de la capacidad y tensión deseada. Los diferentes tipos de baterías pueden ser clasificados de varias formas según el criterio elegido; tamaño, aplicación, posibilidad de recarga, tipo de electrolito, etc... A continuación se hace una breve descripción de los dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía más importantes, aunque algunos ya han sido descritos someramente en el capítulo anterior.

1.2.1.- Baterías primarias

Están comprendidas en este grupo todas aquellas baterías que no pueden ser recargadas eléctricamente, por lo que se descargan una única vez. Al no poder recargarse, son desechadas una vez utilizadas. Se caracterizan por ser de pequeño tamaño (diseño cilíndrico o

botón), por su baja autodescarga, lo cual permite su almacenamiento durante largos periodos de tiempo, su alta densidad de energía, su bajo coste y peso, su fácil instalación y por no precisar de mantenimiento¹⁵⁻¹⁸. La mayor parte de las baterías no recargables se utilizan en dispositivos portátiles.

La pila primaria más común es la pila *Leclanché* o “*pila seca*”, inventada por el químico francés *Georges Leclanché* en la década de 1860⁷. La pila seca que se utiliza hoy es muy similar al invento original. El electrolito es una pasta consistente en una mezcla de cloruro de amonio y cloruro de zinc. El electrodo negativo es de zinc, igual que el recipiente de la pila, y el electrodo positivo es una varilla de carbono rodeada por una mezcla de carbono y dióxido de manganeso. Esta pila produce una fuerza electromotriz de unos 1.5 voltios.

Las pilas alcalinas, hoy de uso muy común, fueron introducidas en el mercado en los años 60 y deben su nombre a la utilización de una solución alcalina (KOH) como electrolito. Las hay de varios tipos, pero la más conocida es la pila alcalina de óxido de manganeso cuyo ánodo está compuesto por zinc en polvo y su cátodo por dióxido de manganeso. Se caracteriza por su alta densidad de energía, y larga vida. Tiene baja resistencia interna lo cual le permite operar bajo altas intensidades de descarga en un amplio rango de temperaturas. El zinc en polvo tiene la propiedad de incrementar la superficie específica del ánodo, permitiendo mayor interacción entre las partículas, disminuyendo la resistencia interna y aumentando la potencia. Se utiliza en radios portátiles, iluminación de emergencia y calculadoras. La pila alcalina de óxido de manganeso produce 1.5 V. Puede tener formato cilíndrico o de botón.

1.2.2.- Baterías secundarias

Las baterías secundarias son aquellas que pueden recargarse eléctricamente después de cada descarga, mediante la inversión de la polaridad del circuito externo, dando lugar a la transformación electroquímica de sus componentes activos.

Se caracterizan por sus buenas prestaciones en descargas a alta intensidad así como por su alta densidad de potencia. Si bien su uso más conocido es como batería de arranque en los automóviles, los acumuladores tienen un variado rango de aplicaciones que se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1. Aplicaciones estacionarias.
 - Generación y distribución eléctrica.
 - Nivelación de picos de demanda.
 - Centrales hidroeléctricas, térmicas, nucleares.

- Instalaciones situadas en lugares remotos.
 - Almacenamiento de energías renovables intermitentes (solar, eólica).
 - Sistemas de alimentación ininterrumpida.
 - Telecomunicaciones.
 - Iluminación de emergencia.
2. Aplicaciones en el transporte.
- Vehículos convencionales, vehículos eléctricos e híbridos.
 - Transporte aéreo (aviones, satélites) y ferrocarriles.
 - Vehículos de tracción eléctrica (carretillas elevadoras).
 - Transporte marítimo (barcos, submarinos).
3. Equipos portátiles o sin conexión a la red.
- Equipos médicos (audífonos, marcapasos).
 - Ofimática (telefonía móvil, ordenadores portátiles).
 - Ingeniería (instrumentación, detectores, sensores).
 - Señalización (boyas, señales de tráfico).
 - Electrónica (cámaras de video, fotografía).

Las baterías secundarias más conocidas y utilizadas actualmente son:

- Plomo – ácido
- Níquel – cadmio
- Níquel – hidruros metálicos
- Ión – litio
- Litio – polímero

A continuación se va a hacer una descripción detallada de estos dispositivos excepto del acumulador de plomo – ácido, que por ser objeto de estudio en este trabajo de investigación, va a merecer un apartado propio.

Los acumuladores de níquel – cadmio fueron las primeras baterías recargables de uso doméstico disponibles en el mercado. Están constituidas por una placa positiva de hidróxido de níquel y una placa negativa de cadmio^{19,20}. Ambas están separadas por un electrolito que no contribuye a las reacciones electroquímicas y que está compuesto por una solución acuosa de hidróxido potásico (20-28%). Las reacciones que tienen lugar en los electrodos durante el proceso de descarga de la batería son las siguientes (durante la recarga tienen lugar las reacciones inversas):

Tabla 1.1. Reacciones de descarga de las baterías de níquel – cadmio.

Electrodo	Reacción	E°_{ESH} / V
Negativo	$Cd + 2OH^{-} \xrightarrow{\text{descarga}} Cd(OH)_2 + 2e^{-}$ [1]	0.81
Positivo	$NiOOH + H_2O + e^{-} \xrightarrow{\text{descarga}} Ni(OH)_2 + OH^{-}$ [2]	0.48

Las baterías de níquel – cadmio se caracterizan por tener una energía específica y potencia mayor que las baterías de plomo – ácido, por sus excelentes prestaciones en los ciclos de carga – descarga, por tener una buena regulación de voltaje, por aceptar recargas rápidas y por su buen comportamiento electroquímico a baja temperatura.

Sin embargo cada vez se usan menos (a favor de las de níquel – hidruros metálicos) debido a su “efecto memoria”²¹ (pérdida aparente de la capacidad nominal de la batería como consecuencia de sobrecargas repetidas y/o descargas parciales) y debido a la gran toxicidad del cadmio. El modo de fallo habitual en este tipo de acumuladores es el cortocircuito producido por el crecimiento de dendritas de cadmio durante la recarga.



Figura 1.8. Acumuladores de níquel – cadmio.

Las baterías de níquel – hidruros metálicos se implantaron en el mercado en 1992 como alternativa al sistema níquel – cadmio, tienen mayor capacidad que éste y sufren menos efecto memoria. A diferencia de sus predecesoras, se utiliza hidrógeno en forma de hidruro absorbido en aleaciones intermetálicas, como material activo para el electrodo negativo, mientras que su electrodo positivo es de hidróxido de níquel.

Entre las ventajas de las baterías de níquel – hidruros metálicos se encuentran las siguientes; su alta capacidad de almacenamiento (aprox. 75 Wh/kg), su larga vida en ciclos, su rápida recarga (aproximadamente 1 hora), su capacidad para ser descargada a alta intensidad de corriente, y su estabilidad tras repetidas descargas totales. Entre los inconvenientes se encuentran que a baja temperatura empeora la eficacia de descarga²², y que la corrosión de

algunas de las aleaciones intermetálicas empleadas afecta considerablemente al funcionamiento de los hidruros metálicos tras muchos ciclos de vida.



Figura 1.9. Acumuladores de níquel – hidruros metálicos.

A pesar de las excelentes y conocidas propiedades electroquímicas del litio, las baterías de ión – litio son de reciente implantación en el mercado, debido a que han tenido que resolverse serias dificultades relacionadas con la gran reactividad del litio metálico, que podía representar problemas de seguridad. Sin embargo, su destacada capacidad para la acumulación de energía así como su bajo peso, han hecho que en los últimos años se lleve a cabo un notable esfuerzo en investigación y desarrollo a nivel mundial con el objetivo de aplicar sus propiedades a sistemas de acumulación de energía en vehículos eléctricos. En este tipo de acumuladores, el ánodo no está formado por litio metálico sino por grafito, capaz de intercalar iones de litio en una forma menos reactiva que el litio metálico, sin un notable detrimento de su densidad energética. El cátodo está compuesto de óxidos o sales de litio (LiCoO_2 , V_2O_5 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiFeO_2 , LiMnO_2 , LiFePO_4 , etc...), y el electrolito es un disolvente orgánico.

A partir del sistema ión – litio se han desarrollado las baterías de litio – polímero, que se diferencian de las anteriores por disponer el electrolito en forma de polímero sólido o gelificado, lo que permite acomodar los electrodos y el separador en posición laminar sin necesidad de presión externa para mantener unido el paquete. De esta manera la batería adquiere flexibilidad y es posible reducir su grosor. Además de las mejoras ya descritas, las principales ventajas que presenta esta disposición son que permite su fabricación en una mayor variedad de formas y tamaños, y que el coste de fabricación es menor que el de sus predecesoras con disolvente orgánico como electrolito.

Ambas tecnologías, tanto el sistema ión – litio como el litio – polímero, se caracterizan por su elevada densidad energética y elevado voltaje así como por su excelente reversibilidad durante los procesos de carga – descarga. Estas propiedades le convierten en una de las mejores alternativas en el mercado de la electrónica de consumo, y le sitúan como la mejor opción para suministrar la energía eléctrica a las próximas generaciones de los vehículos eléctricos²³.



Figura 1.10. Baterías de ión – litio y de litio – polímero.

1.3.- BATERÍAS DE PLOMO - ÁCIDO

1.3.1.- Clasificación y aplicaciones

En 1859, el físico francés *Gastón Planté*⁶ desarrolló lo que fue la primera batería secundaria de la historia, la batería plomo – ácido. Después de casi 150 años es el acumulador que más se utiliza y existen tres tipos con variadas aplicaciones dependiendo de su función²⁴; baterías de tracción (para carretillas elevadoras, sillas de ruedas y vehículos eléctricos); baterías estacionarias (para sistemas de emergencia y fuentes de alimentación ininterrumpida, *UPS*); y baterías de arranque (para arrancar automóviles y otros vehículos de motor diesel y gasolina, *SLI*).

Las diferencias principales entre estos grupos son debidas a la estructura y diseño de los electrodos, el material activo y el electrolito. Además, según la función que desempeñe la batería durante su vida útil, se aplican diferentes perfiles de operación. De forma resumida se indican a continuación las principales diferencias de funcionamiento.

- Las baterías de tracción están sujetas a descargas prolongadas a baja intensidad, durante periodos de tiempo de varias horas, lo que supone un alto grado de profundidad de descarga. Una vez descargadas hay que procurar recargarlas, preferiblemente de 8 a 16 horas, antes de volver a utilizarlas. Con el objetivo de soportar mejor las descargas profundas, este tipo de baterías presentan electrodos muy gruesos con rejillas pesadas y un exceso de material activo.
- Las baterías estacionarias se caracterizan por estar sometidas de forma continua a recargas a tensión constante para mantener el nivel de carga de las mismas (carga de flotación). Por esta razón el electrolito y el material de la rejilla del electrodo están especialmente diseñados para minimizar la corrosión y el riesgo de secado.
- Las baterías de arranque tienen que ser capaces de descargar el máximo de corriente posible en un corto espacio de tiempo manteniendo un alto voltaje en un amplio rango de temperaturas. Deben tener la capacidad de aguantar muchas descargas incluso a temperaturas extremas. El peso, el diseño y la forma son características determinantes para su instalación en el vehículo. Para permitir que la batería suministre mucha energía en un periodo corto de tiempo, los electrodos han de presentar alta superficie específica. Las baterías de arranque se caracterizan además por tener baja resistencia interna.

1.3.2.- Química

Las baterías de plomo – ácido emplean como material activo para el electrodo positivo dióxido de plomo (PbO_2) y para el electrodo negativo plomo metálico (Pb^0). Los materiales activos están soportados por rejillas de una aleación de plomo, formando las placas. El electrolito es una disolución diluida de ácido sulfúrico que, además de servir como conductor iónico, interviene en las reacciones de carga – descarga. Esta batería constituye un sistema electroquímico de producción de energía a partir de las reacciones químicas que tienen lugar durante su descarga, las cuales están detalladas en la tabla 1.2 y el principio de funcionamiento está representado en la figura 1.11.

Tabla 1.2. Reacciones de las baterías de plomo – ácido.

Tipo	Reacción	E°_{ESH} / V
Oxidación	$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H^+ + 2e^-$ [3]	0.356
Reducción	$PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ [4]	1.685

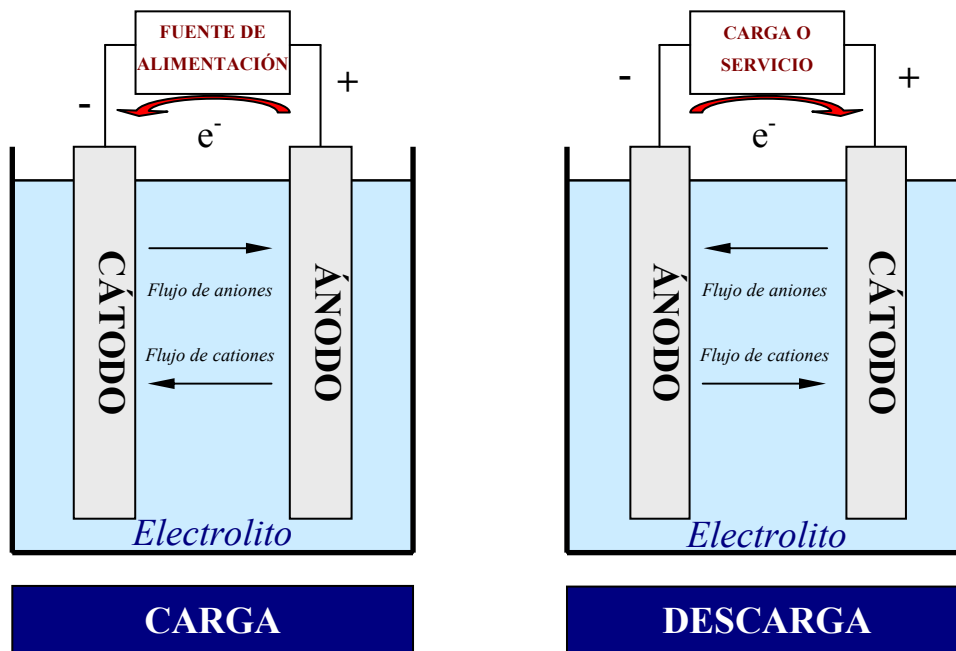
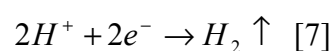
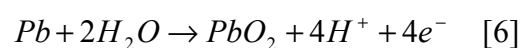
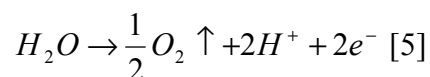


Figura 1.11. Principio de funcionamiento de una batería durante los procesos de carga y descarga.

Las reacciones inversas a [3] y [4] representan el proceso de carga de la batería y dan lugar a los productos iniciales. Durante este proceso de recarga, cuando la batería se aproxima a su máximo estado de carga, la mayor parte del $PbSO_4$ se ha transformado ya en las especies de origen Pb y PbO_2 , y empiezan a desprenderse gases en el interior de la batería debido a una serie de reacciones secundarias. En el electrodo positivo se genera oxígeno [5] y tienen lugar procesos de corrosión de la rejilla de plomo [6], mientras que en el electrodo negativo se produce hidrógeno [7].



El proceso de corrosión queda reflejado en la formación de una capa aislante de óxidos de plomo en la rejilla positiva que aumenta la resistencia, dificulta el intercambio de electrones y, por tanto, disminuye el rendimiento del sistema. En grado extremo, podría llegar

a destruir la rejilla. Por otro lado, la producción de oxígeno [5] e hidrógeno [7] durante la sobrecarga, además de generar un aumento de la presión en aquellas baterías que estén selladas, reduce el volumen del electrolito por pérdida de agua lo cual obliga a establecer unas operaciones de mantenimiento para controlar y mantener el nivel del mismo.

Un modo de fallo habitual en las baterías de plomo es la estratificación del electrolito, cuyo origen está en la variación de la concentración del ácido sulfúrico después de sucesivos ciclos de carga - descarga²⁵⁻²⁹. En condiciones normales, la concentración de ácido sulfúrico entre los electrodos es uniforme, pero cuando la batería se descarga el ácido sulfúrico se consume según las reacciones electroquímicas [3] y [4] especialmente en aquellas zonas próximas a los electrodos, dando lugar a una importante reducción de la densidad del electrolito y además se forma agua en la placa positiva. Más tarde, cuando la batería es recargada, se produce ácido que, debido a su mayor peso, genera un gradiente de concentración hacia la parte inferior de la batería, aumentando la densidad del electrolito, al mismo tiempo que el agua es consumida en la placa positiva. Esta falta de uniformidad, que puede verse detallada en la figura 1.12, puede ser corregida por procesos difusivos que homogenizan el electrolito, aunque la cinética de estos procesos es muy lenta, o bien mediante la agitación del electrolito en la fase final de la carga a causa de la gasificación producida en la sobrecarga o por la propia vibración del vehículo.

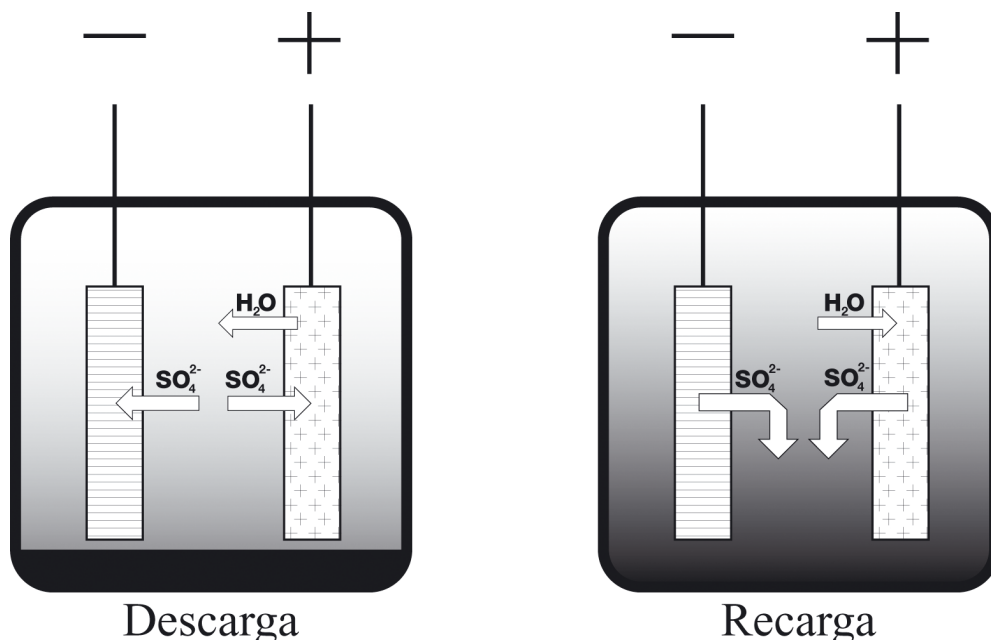
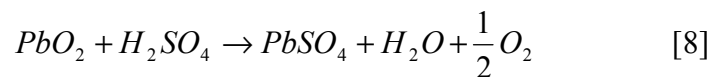


Figura 1.12. Representación esquemática del proceso de estratificación del ácido sulfúrico

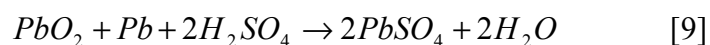
Como consecuencia de este proceso, el ácido sulfúrico se va acumulando en la parte inferior de la batería, y por lo tanto, en la parte superior de las placas la materia activa se

utiliza solo parcialmente por la falta de ácido, mientras que en la parte inferior de los electrodos la materia activa trabaja en exceso permitiendo que los sulfatos cristalicen con el tiempo formando unos cristales de gran tamaño y alta densidad que son difíciles de reducir en la carga. Además, de esta forma, se generan heterogeneidades que dificultan el funcionamiento del sistema electroquímico²⁵. Este proceso es conocido como sulfatación irreversible y es una de las causas de fallo de las baterías de plomo-ácido convencionales^{30,31}.

Otras reacciones que tienen gran influencia en el comportamiento de la batería, son las que ocurren durante los periodos en que el acumulador está almacenado o a circuito abierto, como la autodescarga. Este fenómeno es debido a la reacción espontánea de reducción del dióxido de plomo a sulfato de plomo según la siguiente reacción:



La velocidad de esta reacción se ve fuertemente influenciada por la concentración del electrolito, la temperatura y el sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno. Las impurezas presentes en el material activo y el electrolito normalmente disminuyen el sobrepotencial de desprendimiento de gases, acelerando la velocidad de autodescarga. Además existe otra reacción entre la materia activa y el plomo de la rejilla, produciéndose corrosión en la misma, que es más acusada en concentraciones bajas de electrolito, en las que el sulfato de plomo es más soluble.



Esta es la causa por la que las baterías almacenadas largos periodos de tiempo sin recarga, presentan fuerte corrosión de las rejillas positivas hasta el punto de que la batería puede llegar a ser irrecuperable.

1.3.3.- Inmovilización del electrolito

Con el objetivo de inmovilizar el electrolito ácido, la compañía alemana *Sonnenschein GmbH* desarrolló en los años 60 la primera batería de plomo-ácido con tecnología de gel⁹. Este sistema se basa en los mismos materiales y reacciones que las baterías inundadas convencionales, con la diferencia de que mediante la adición de sílice el electrolito se

transforma en un gel y, si se utilizan válvulas de cierre de los elementos, se evita la pérdida de agua por electrolisis en la sobrecarga debido al fenómeno conocido como “*recombinación de oxígeno*”.

La inmovilización del electrolito puede realizarse con dos tecnologías diferentes:

- i) absorción en una matriz de microfibra de vidrio (*Absorptive Glass Mat*, AGM) que además actúa como separador.
- ii) gelificación mediante la adición de sílice de alta superficie específica al ácido sulfúrico.

En cualquiera de los dos casos el electrolito no está presente dentro de la batería en forma líquida, por tanto permite utilizar la batería en cualquier posición, está libre de mantenimiento y puede utilizarse en lugares cerrados y cerca de los dispositivos electrónicos ya que no produce fugas de líquidos o gases corrosivos. El fenómeno de “*recombinación de oxígeno*” permite que, una vez generado éste en la placa positiva en la fase final de la carga según la reacción [5], en vez de escapar de la batería hacia la atmósfera, se difunde en fase gaseosa (de forma más rápida que en fase líquida) hacia el electrodo negativo, a través de los canales formados por los poros vacíos del separador de microfibra de vidrio o bien a través de microfisuras creadas en el electrolito gelificado durante las primeras cargas y descargas, lo que evita que el gas escape hacia el exterior de la batería (figura 1.13).

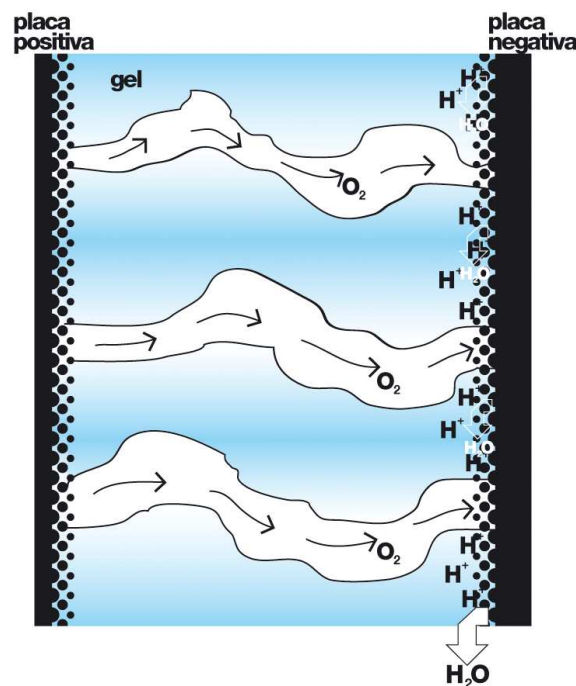
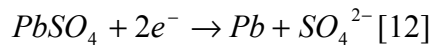
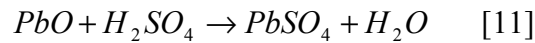
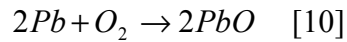
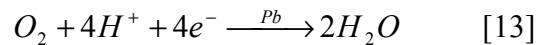


Figura 1.13. Representación de la difusión del oxígeno a través de las fisuras del gel en los últimos periodos de recarga de la batería.

Cuando el oxígeno alcanza el electrodo negativo entra en contacto con el plomo esponjoso presente en su superficie formando óxido de plomo [10], el cual es posteriormente transformado en sulfato de plomo [11], que finalmente es reducido a plomo [12] completando el proceso de recarga de la batería.



Resultando, de acuerdo a la reacción global a que dan lugar estas reacciones, en lo que es conocido como “*ciclo interno del oxígeno*” [13] que convierte en despreciable la pérdida de agua del electrolito durante la sobrecarga de la batería³².



Una de las ventajas de esta configuración es que la inmovilización del electrolito elimina el gradiente de concentración de ácido sulfúrico suprimiendo la estratificación²⁵. Además, la recombinación de oxígeno desplaza el potencial del electrodo negativo a valores más negativos, disminuyendo la velocidad de evolución de hidrógeno [7] comparado con las baterías inundadas y reduciendo, por tanto a niveles despreciables la gasificación del sistema³³.

Sin embargo, la recombinación de oxígeno puede no ser siempre del 100% debido a que no todo el oxígeno llegue a la placa negativa o a que la corriente de carga sea demasiado elevada para permitir que todo el oxígeno generado pueda transferirse y reaccionar con el electrodo negativo^{34,35}. Por tanto, el desprendimiento de hidrógeno en la placa negativa, aunque a ritmo lento, también tiene lugar.

A consecuencia de estos factores y con la intención de no generar una presión excesiva en el interior de la batería, éstas están equipadas con válvulas que dejan escapar los gases producidos en su interior si la presión excede de los valores establecidos. Por ello estas baterías son conocidas como “*Baterías de plomo – ácido reguladas mediante válvula*”.

1.3.4.- Descripción de los componentes

En este apartado serán descritos con detalle los componentes de las baterías plomo – ácido reguladas mediante válvulas con tecnología de gel. En la figura 1.14 se indican las diferentes partes que componen la misma.

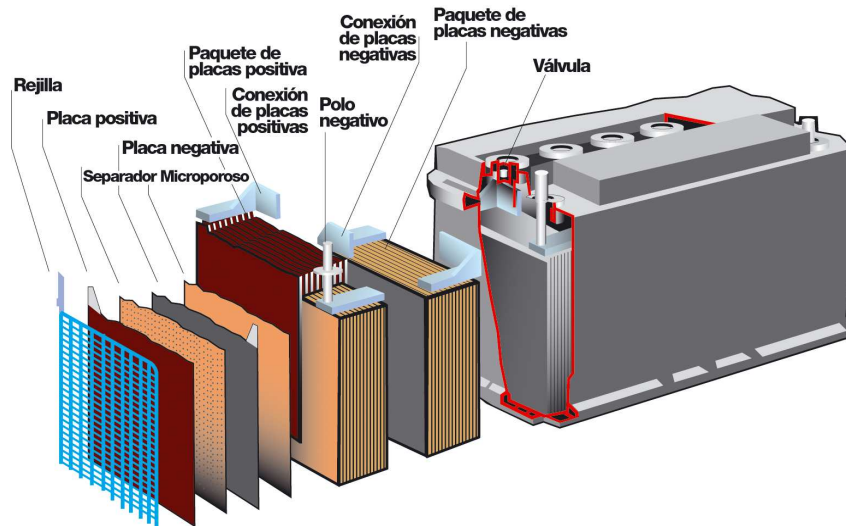


Figura 1.14. Componentes de una batería de plomo - ácido regulada mediante válvula (VRLA Battery).

1.3.4.1.- Electrodos

Los electrodos o placas están formados por dos componentes: la rejilla o sustrato y la materia activa. La primera actúa como conductor de corriente eléctrica y hace de soporte mecánico de la materia activa, y la segunda, que se prepara en forma de pasta para facilitar su aplicación a la rejilla, es el material electroactivo en el que se almacena la energía.

Como se ha comentado con anterioridad, cuando la batería está cargada, la materia activa de los electrodos positivo y negativo está formada por PbO_2 y plomo metálico, respectivamente. Durante el proceso de descarga la materia activa positiva se reduce y la negativa se oxida, ambas a $PbSO_4$, reaccionando con los iones sulfato presentes en el electrolito en forma de ácido sulfúrico.

Entre las características más importantes que debe tener la materia activa se encuentran las siguientes: alta eficiencia electroquímica, buena estabilidad y buena relación prestaciones electroquímicas/coste.

A continuación se describe brevemente la composición de las placas positiva y negativa, así como de la rejilla.

Placa Positiva; su componente electroactivo es el dióxido de plomo (PbO_2), cristal polimorfo cuyas formas más importantes en las condiciones operativas de la batería son la ortorrómbica α - PbO_2 (tipo columnita) y la tetragonal β - PbO_2 (tipo rutilo)^{36,37}. La primera es menos activa electroquímicamente, pero afortunadamente, tras sucesivas cargas y descargas en la batería, experimenta una modificación estructural en su superficie que da lugar a la

forma tetragonal, más estable termodinámicamente³⁸. Sin embargo la transición opuesta $\beta\text{-PbO}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbO}_2$ es favorable en condiciones de alta presión (8000 bar³⁹⁻⁴¹ - 11000 bar⁴²) las cuales se pueden dar en la molienda durante la fabricación de la pasta del electrodo.

Tal y como se puede observar en la micrografía de la figura 1.15, el dióxido de plomo está presente en la placa positiva de la batería como partículas esféricas micrométricas conectadas entre sí lo cual explica sus propiedades de conducción eléctrica y su alta porosidad.

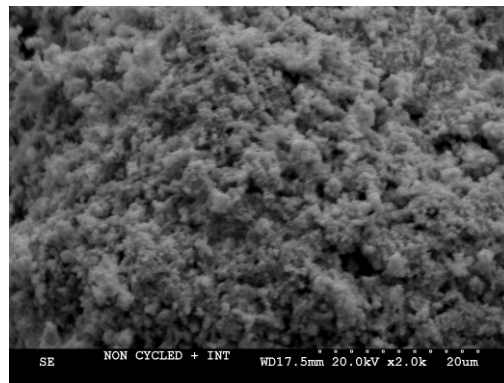


Figura 1.15. Micrografía de la materia activa positiva obtenida mediante Microscopía electrónica de barrido.

Después de muchos ciclos de carga – descarga en las condiciones operativas de la batería, la estructura de la materia activa positiva tiende a degradarse y puede llegar a desprenderse de la rejilla, a consecuencia de las sucesivas transiciones de dióxido de plomo a sulfato de plomo ($\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$), que se caracterizan por un importante incremento de tamaño que contribuye a su degradación. Un estado más avanzado de este efecto conduce a una notable pérdida de conductividad entre las partículas que componen la materia activa dando lugar finalmente a la pérdida de capacidad de la placa positiva⁴³⁻⁴⁵.

Placa negativa; la materia activa negativa está compuesta por plomo esponjoso, y tiene forma de pequeños cristales esféricos, tal y como se puede ver en la micrografía de la figura 1.16, lo cual explica su alta superficie específica. En condiciones normales, tras sucesivas cargas y descargas, la morfología de la materia activa negativa se volvería menos esponjosa y daría lugar a pérdida de capacidad al verse reducida su superficie específica. Para evitarlo, en la fabricación de la materia activa negativa se emplean aditivos cuya función es mantener la estructura porosa del plomo, e incluyen sulfato de bario y aditivos orgánicos.

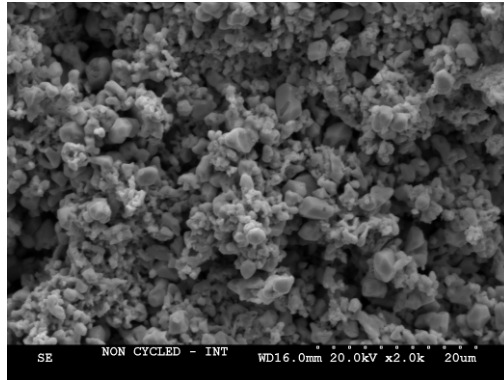


Figura 1.16. Micrografía de la materia activa negativa obtenida mediante Microscopía electrónica de barrido.

El sulfato de bario se caracteriza por tener una estructura similar al sulfato de plomo y su función es la de servir como centro de nucleación para la transformación del plomo en sulfato de plomo durante el proceso de descarga de la batería. De este modo se consigue limitar el tamaño de cristal del sulfato de plomo formado, facilitando su posterior conversión a plomo esponjoso durante el proceso de recarga. Se ha comprobado que la adición de sulfato de bario a la materia activa negativa mejora sustancialmente los ciclos de vida de la batería de plomo - ácido regulada por válvula⁴⁶.

Los compuestos orgánicos son moléculas de estructura compleja y elevado peso molecular y su efectividad, que ha de probarse experimentalmente, está basada en la modificación de las propiedades superficiales del material activo durante el proceso de recarga.

Rejilla; el material de las rejillas suele ser aleaciones de plomo en las que los aleantes confieren las características químicas, mecánicas y metalúrgicas óptimas para la función que tienen en la batería, que no es otra que servir de soporte o alojamiento para la materia activa y proporcionar conductividad. Por esta razón es necesario que las rejillas presenten buenas propiedades de conducción eléctrica, que tengan elevada resistencia mecánica y elevado sobrepotencial de evolución de gases. Además su diseño está dirigido a minimizar la resistencia interna de las baterías, a prevenir la corrosión de la rejilla positiva y a proporcionar la máxima potencia.

Aunque el plomo metálico puro presenta muy buenas propiedades en términos de resistencia a la corrosión, se emplea sólo en casos excepcionales debido a que es demasiado blando para su manipulación en los procesos de fabricación, además la formación de una capa de óxido aislante en la rejilla positiva conlleva una prematura pérdida de capacidad después de pocos ciclos de carga – descarga⁴⁷⁻⁵³.

En función de los aleantes empleados para aumentar la dureza del plomo se conocen principalmente dos grupos de aleaciones: de plomo – antimonio y de plomo – calcio. Un resumen de las ventajas e inconvenientes de los mismos se indica a continuación en la tabla 1.3, y algunos ejemplos de sustratos pueden verse en la figura 1.17.

Tabla 1.3. Ventajas e inconvenientes de las aleaciones de plomo.

Aleación	Ventajas	Inconvenientes
Plomo – antimonio	<ul style="list-style-type: none"> ✘ Buen comportamiento en ciclos de carga – descarga. ✘ Facilidad de producción. ✘ Recargabilidad a baja temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> ✘ El antimonio procedente de la rejilla positiva se deposita en la rejilla negativa aumentando el gaseo y la autodescarga. ✘ Necesidad de refinante de grano para contenidos en Sb < 3%.
Plomo – calcio	<ul style="list-style-type: none"> ✘ Alta resistencia frente a la corrosión por sobrecarga. ✘ Bajo nivel de gaseo y autodescarga. 	<ul style="list-style-type: none"> ✘ Pérdida de calcio en el proceso de producción de rejillas por gravedad. ✘ Necesidad de un alto control de impurezas. ✘ Elevada corrosión en bajo estado de carga.

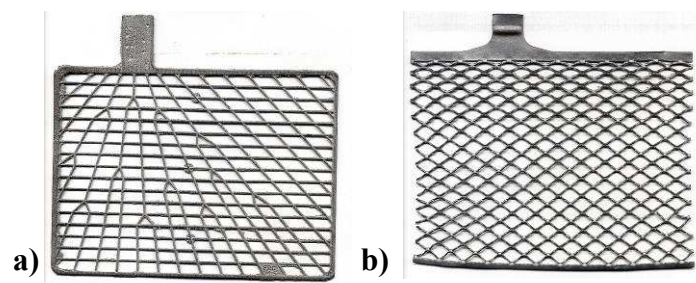


Figura 1.17. Ejemplos de rejillas a) Rejilla fundida Pb-Sb y b) Rejilla expandida Pb-Ca.

1.3.4.2.- Electrolito

En la mayoría de las baterías el electrolito tiene únicamente un papel de conductor iónico que permite cerrar el ciclo de corriente mediante el transporte de iones en el interior de la celda. Bajo esta premisa el electrolito debe tener buena estabilidad térmica, alta conductividad iónica, bajo efecto corrosivo en los electrodos, bajo nivel de impurezas y bajo coste. Sin embargo, una de las características diferenciadoras de la tecnología plomo – ácido es que el electrolito está implicado en la reacción electroquímica. Como consecuencia, el electrolito de las baterías plomo – ácido presenta las siguientes características:

- Durante el periodo de operación de la batería existe una variación en la concentración del electrolito, siendo aproximadamente del 40% en peso de ácido sulfúrico para una batería cargada a 2.15 V/elemento, y del 16% para una batería descargada a 1.98 V/elemento.
- La densidad varía entre 1.30 y 1.10 g/cm³ cuando está cargada y descargada, respectivamente.
- La conductividad del electrolito varía en función del estado de carga.
- El punto de congelación puede ser alcanzado en el electrolito cuando las baterías son descargadas a bajas temperaturas.

En general, en la mayoría de los diseños de batería para automoción el electrolito presenta una densidad inicial comprendida entre 1.28 y 1.30 g/cm³.

Como se ha descrito anteriormente, la inmovilización del electrolito puede realizarse con dos tecnologías diferentes; absorción en microfibras de vidrio, y gelificación mediante la adición de sílice de alta superficie específica al ácido sulfúrico. Así, el electrolito puede encontrarse empapado en los poros de una matriz de microfibras de vidrio que actúa simultáneamente como separador, baterías conocidas como *Absorptive Glass Mat (AGM)* o, como es el caso que nos ocupa en este trabajo de investigación, puede estar constituido por una mezcla de sílice, ácido sulfúrico y agua, en la proporción que asegure una baja resistencia eléctrica, y una alta conductividad iónica, lo más constante posible durante el funcionamiento de la batería (Baterías tipo gel). Dicha mezcla es capaz de desarrollar un gel sólido que tiene la capacidad de mantenerse líquido mediante la aplicación de agitación vigorosa, como consecuencia de sus propiedades tixotrópicas.

1.3.4.3.- Separador

Los separadores son láminas aislantes de material microporoso que se encuentran situadas entre las placas. Su función es la de separar eléctricamente los electrodos de diferente polaridad evitando cortocircuitos internos (provocados por crecimiento dendrítico) a la vez que permite el transporte iónico entre ánodos y cátodos. Se caracterizan por su baja resistencia eléctrica, necesaria para el mantenimiento de la tensión en puntas de descarga importantes. Ha de presentar buena resistencia mecánica y química para garantizar la durabilidad del paquete que compone la celda, así como un elevado poder aislante y alta porosidad y permeabilidad. Su diseño, con nervios dirigidos a las placas positivas, permite un adecuado reparto del electrolito durante el proceso de descarga.

Entre los materiales utilizados se encuentran: policloruro de vinilo, poliamida, polipropileno, polietileno, microfibra de vidrio, poliéster. En la figura 1.18 pueden verse ejemplos de separadores comerciales.



Figura 1.18. Separadores comerciales empleados en baterías plomo – ácido.

1.3.4.4.- Recipiente

En las baterías reguladas mediante válvula, la presión en el interior del recipiente puede incrementarse a consecuencia de la emisión de gases, por lo tanto la función del recipiente no es sólo la de servir de contenedor del conjunto de electrodos y del electrolito, sino también la de proporcionar soporte mecánico a la batería. Por ello debe tener elevada resistencia mecánica, alta estabilidad química y su diseño debe estar optimizado para evitar fugas del electrolito. La presencia de ácido sulfúrico como electrolito impide el uso de materiales metálicos en la construcción del recipiente, por esta razón en las baterías de arranque éste suele fabricarse con un co-polímero de propileno y etileno por su gran resistencia al impacto y su bajo precio, mientras que en las baterías industriales el material suele ser ABS (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno), SAN (Estireno-Acrilonitrilo) o policarbonato.

1.3.5.- Fabricación de las baterías y formación de los electrodos

En este capítulo se describen las diferentes etapas de que consta la fabricación de baterías plomo – ácido, así como los procesos más importantes de la transformación de los materiales de partida en los componentes electroquímicamente activos.

1.3.5.1.- Fabricación industrial

La metodología de fabricación para baterías plomo – ácido inundadas convencionales y sus homólogas reguladas mediante válvula es muy parecida. De manera muy básica se puede decir que la materia prima es el plomo metálico, ya que a partir de su fundición son fabricadas las rejillas y a partir de su molienda son generados los compuesto bivalentes de plomo que, previamente mezclados con ácido sulfúrico, permitirán aplicar una pasta sobre las rejillas dando forma a las placas. Posteriormente una etapa de curado y la aplicación de corriente dan lugar a los electrodos de las baterías plomo – ácido tal como los conocemos actualmente.

Un esquema clásico del proceso de fabricación para baterías plomo – ácido de automoción, tracción y estacionarias se muestra en la figura 1.19.

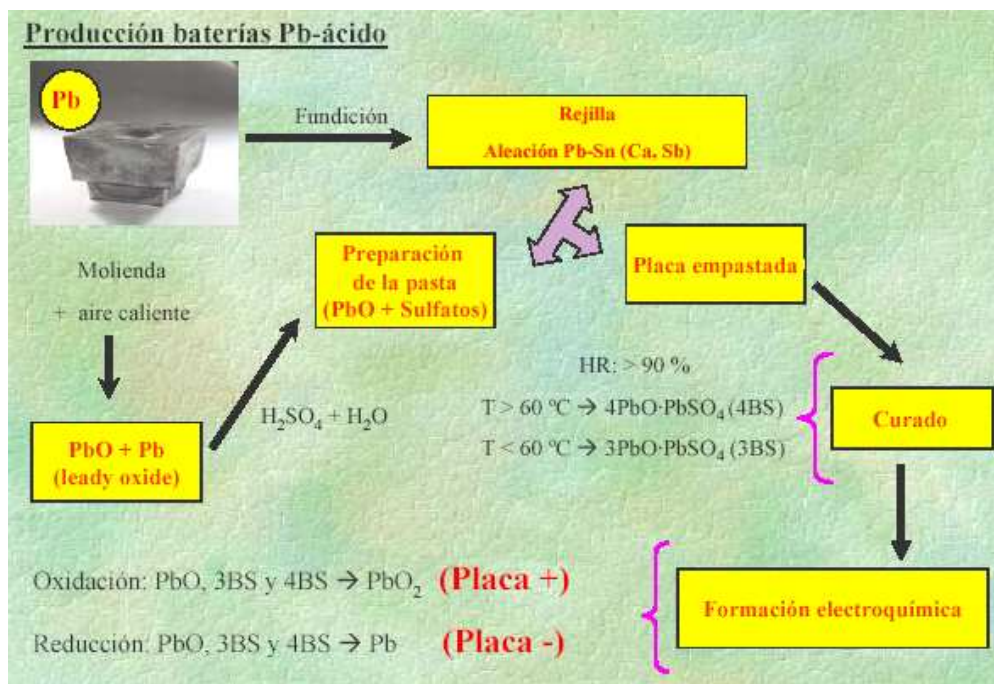


Figura 1.19. Diagrama – resumen de la fabricación de baterías plomo – ácido.

Por ser objeto de estudio en este trabajo de investigación, el proceso de formación electroquímica de las placas va a ser descrito con más detalle a continuación.

Existen dos técnicas para la formación de la materia activa; en tanque y en recipiente. En la primera, las placas, conectadas entre sí las de igual polaridad, se introducen en tanques con ácido sulfúrico de densidad 1.08-1.10 g/cm³ y tras dejar un tiempo de espera para asegurar su correcto empapado, se conectan a una fuente de alimentación y se suministra una

intensidad de corriente de carga determinada. La temperatura entre las placas se controla para mantener 40°C.

Posteriormente se sacan las placas del tanque, se lavan con agua y se secan, con la intención de eliminar el ácido sulfúrico de los poros de los electrodos.

Finalmente las placas con los separadores entre ellas, se ensamblan dentro de recipientes de baterías. Este procedimiento de fabricación es conocido como “*cargado en seco*” y permite al usuario adquirir las baterías sin electrolito y tenerlas almacenadas durante un tiempo ilimitado sin deterioro, hasta introducir el electrolito el día de su puesta en funcionamiento.

En la figura 1.20 pueden verse imágenes de los tanques de ácido sulfúrico y de las placas durante el proceso de la fabricación industrial.



Figura 1.20. Formación en tanque.

En la técnica de formación en recipiente, las placas sin formar son ensambladas dentro de la batería y ésta es llenada directamente con ácido sulfúrico diluido. Posteriormente se lleva a cabo el proceso de formación electroquímica con la batería introducida dentro de un baño de agua a temperatura controlada para asegurar 40 – 50 °C entre las placas. Después de la formación se lleva a cabo una etapa de nivelado del electrolito con la intención de asegurar la misma cantidad del mismo en cada una de las celdas de la batería.

De modo ilustrativo en la figura 1.21 puede verse un esquema de las diferentes etapas que implica la fabricación de baterías plomo – ácido, en función del tipo de técnica de formación.

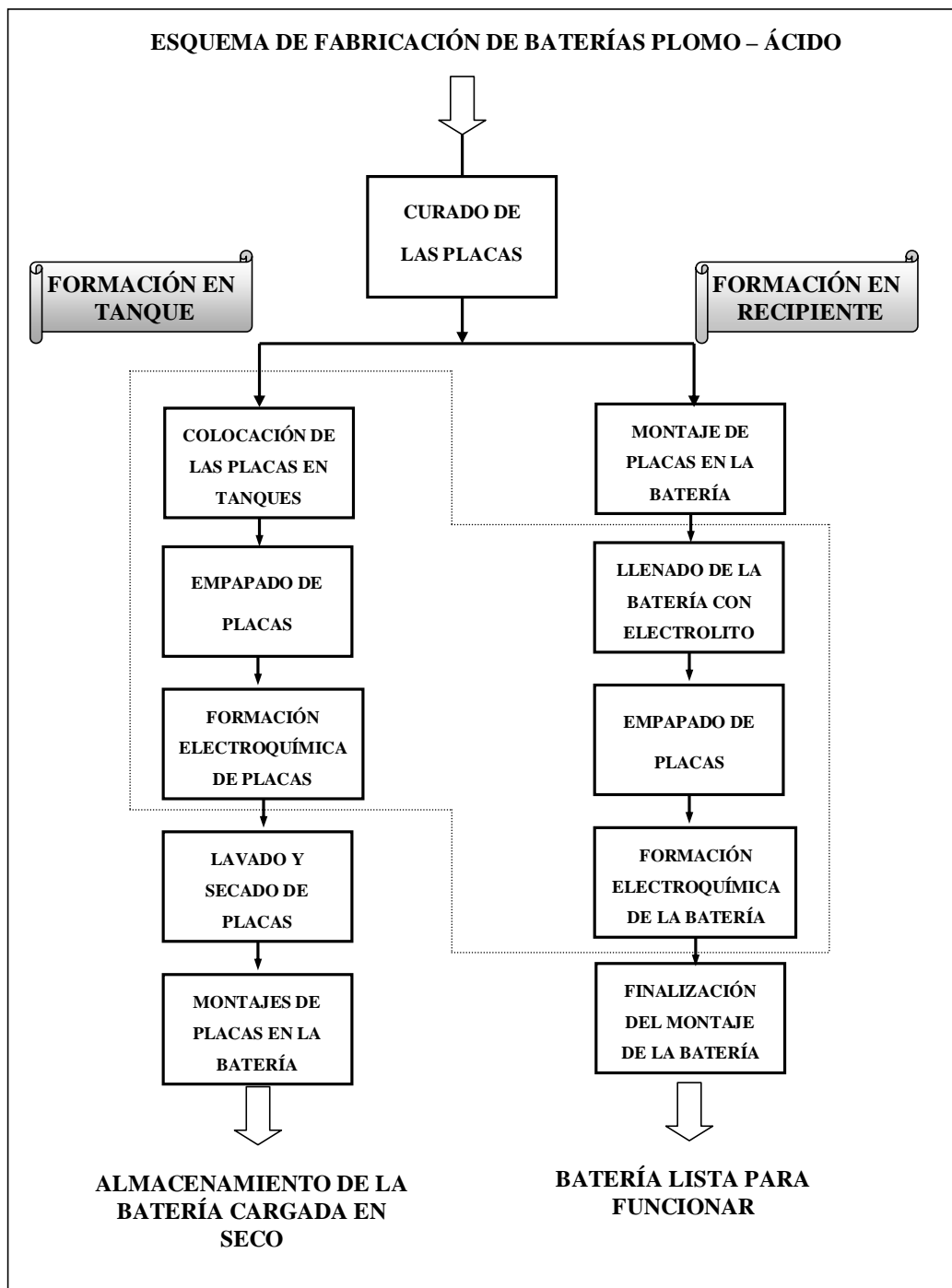


Figura 1.21. Esquema de fabricación de baterías plomo – ácido.

1.3.5.2.- Mecanismo de formación electroquímica de los electrodos

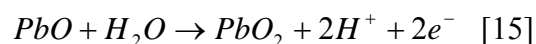
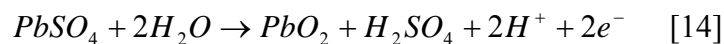
En este apartado se va a describir el mecanismo de transformación de los óxidos de plomo y los sulfatos básicos de plomo de la pasta obtenida tras el proceso de curado y secado,

en material electroquímicamente activo al contacto con una disolución concentrada de ácido sulfúrico y mediante la aplicación de corriente.

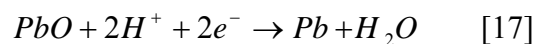
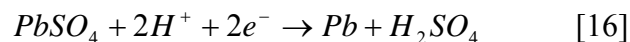
En primer lugar es necesario destacar que la preparación de plomo metálico y dióxido de plomo por métodos químicos conduce a la formación de electrodos con menor capacidad que aquellos preparados electroquímicamente. Esto es debido a que, para tener unas buenas propiedades en términos de capacidad, es necesario que tanto la placa positiva como la negativa tengan una estructura determinada que sólo se consigue mediante una combinación de reacciones químicas, reacciones electroquímicas y procesos de cristalización que se suceden durante los procesos de curado y formación en contacto con ácido sulfúrico.

Las reacciones que tienen lugar durante el proceso de formación electroquímica son las siguientes:

En el electrodo positivo



En el electrodo negativo



Además de la presencia de cantidades variables de sulfatos básicos de plomo (del tipo tribásico $3PbO \cdot PbSO_4$, y tetrabásico $4PbO \cdot PbSO_4$), el componente principal de las placas después de la etapa de curado (sin formar) es PbO tetragonal, por lo que en el momento en que las placas son sumergidas en ácido sulfúrico, éste reacciona con los óxidos presentes en la superficie de las placas formando sulfato de plomo y, posteriormente, penetra en el interior de las placas por difusión.

Una vez que se cierra el circuito y se aplica corriente, en la placa negativa tiene lugar la reducción tanto del PbO como de los sulfatos básicos a un esqueleto de plomo metálico. Adicionalmente también se producen reacciones que conducen a la formación de $PbSO_4$ para posteriormente reducirse a cristales de plomo que se depositan sobre el esqueleto formado previamente. La formación de plomo metálico comienza en la interfase formada por la rejilla y el ácido sulfúrico, extendiéndose al resto del electrodo.

Por otro lado, en la placa positiva el óxido de plomo y el sulfato de plomo se oxidan a las dos formas electroactivas del dióxido de plomo, α -PbO₂ y β -PbO₂, si bien su distribución a lo largo de las placas no es homogénea.

Después de la formación pueden encontrarse todavía tanto en la materia activa positiva como en la negativa pequeñas cantidades de sulfato de plomo y óxido de plomo sin reaccionar.

Al inicio del proceso de formación electroquímica, la temperatura entre las placas va aumentando hasta alcanzar un máximo, momento en el cual desciende hasta mantenerse constante. La temperatura óptima para la formación de las placas se encuentra en el rango de $45 \pm 10^\circ\text{C}$.

En cuanto a la concentración de ácido sulfúrico, si bien en las primeras etapas de la formación éste es consumido rápidamente, por reacción química con los sulfatos básicos de plomo, al finalizar el proceso de formación, la concentración de ácido sulfúrico es superior a la de inicio, debido principalmente a la transformación electroquímica de los sulfatos básicos de plomo en PbO₂ y Pb, liberándose ácido sulfúrico.

1.4.- BATERÍAS EN AUTOMOCIÓN

1.4.1.- Vehículos eléctricos

Los estudios y trabajos dirigidos al desarrollo del vehículo eléctrico, es decir aquél que es propulsado solamente por un motor eléctrico alimentado por baterías, datan del siglo XIX y llegan hasta 1930, pero las excelentes prestaciones obtenidas en esa época con el vehículo impulsado mediante un motor de combustión interna redujeron el interés por el vehículo eléctrico de forma que a lo largo de cien años, casi todos los coches han sido propulsados por un motor de combustión interna alimentado con gasolina o gasóleo.

Sin embargo hacia la década de los 60 se empezó a tomar conciencia de los problemas de contaminación que el vehículo de gasolina ocasionaba en las grandes ciudades y este hecho, sumado a la crisis del petróleo de la década de los 70, ayudó a comprender que para mejorar el rendimiento de la gasolina había que reducir el tamaño, el peso y las prestaciones de los vehículos. El reciente encarecimiento del petróleo así como la conciencia por el “calentamiento global” debido al efecto invernadero ha vuelto a colocar en primer plano el eficaz aprovechamiento del combustible.

A pesar de estos acontecimientos, el motor eléctrico no ha sido capaz de convertirse en un sistema de automoción competitivo debido a sus limitaciones en comparación con los

vehículos propulsados por un motor de combustión interna, en su mayoría imputables a la batería, entre las que cabe destacar; su elevado coste de adquisición, su peso, su autonomía limitada y la elevada duración de la recarga.

Para salvar estos inconvenientes ha de desarrollarse una batería con mayor vida en ciclaje, menor coste y mayor densidad de energía y potencia. Además se requiere que disminuya considerablemente el período necesario en la recarga con el fin de facilitar la logística del suministro de energía en los viajes por carretera.

Las principales ventajas que presentan los vehículos eléctricos frente a los convencionales son, por un lado, el descenso de la contaminación atmosférica, acústica y de las vibraciones, y por otro lado la mejora en la estrategia energética mediante la posibilidad de utilizar el excedente de energías renovables generadas en periodos de bajo consumo (horas valle).

Un aumento sustancial en las prestaciones de las baterías permitirá superar las principales limitaciones que el vehículo eléctrico conlleva, y constituirá un impulso para comercializar vehículos íntegramente eléctricos.

1.4.2.- Vehículos híbridos

Mientras los vehículos eléctricos se enfrentan a los retos de futuro para su comercialización, una de las alternativas más aceptadas es combinar las ventajas de los automóviles eléctricos y las de los coches convencionales añadiéndole a estos últimos un motor eléctrico, con esta intención los principales fabricantes de automóviles del mundo están esforzándose en desarrollar vehículos con propulsión híbrida.

La tecnología de los vehículos híbridos combina ambas técnicas de propulsión (motor de combustión interna y motor eléctrico, impulsado por una batería), con el objeto de ahorrar combustible y reducir las emisiones, además de conseguir una aceleración y una autonomía mayores. Estos nuevos perfiles de funcionamiento del vehículo demandan regímenes de trabajo de la batería en estado parcial de carga y sometida a continuas cargas y descargas a intensidades de corriente moderadas y altas, con la intención de acumular la energía de la frenada y emplearla en asistir al motor de combustión en la aceleración⁵⁴⁻⁵⁸.

Las diferencias entre los diseños de vehículos híbridos dependen del grado de economía de combustible que se desee alcanzar. En un híbrido “integral” se incluyen múltiples funciones para ahorrar gasolina; un híbrido “moderado” utiliza menos estrategias de ahorro a un coste asumible, y finalmente el “microhíbrido” se limita a apagar el motor de

combustión durante las paradas para conseguir una modesta mejora del rendimiento y el motor de arranque lo pone en marcha inmediatamente en cuanto el conductor pisa el acelerador. Es la función conocida como “*parada – arranque (Stop&Start)*” y puede mejorar hasta un 10% el rendimiento de combustible en la conducción en ciudad, mientras que en carretera no presenta grandes diferencias con un coche convencional.

Un híbrido integral, como el *Toyota Prius*, puede ahorrar en ciudad hasta un 50% del combustible que gastarían muchos modelos comunes. Los ahorros más notables provienen de la “*frenada regenerativa*”, función que convierte en energía eléctrica almacenable gran parte de la que acabaría perdiéndose en forma de calor. Del mismo modo que el motor eléctrico transforma la energía eléctrica almacenada en la batería en un par que hace girar las ruedas y da tracción al vehículo, el proceso puede invertirse para que el par creado al frenar un coche genere electricidad que se acumula en la batería. Los arranques y frenadas frecuentes en la conducción urbana ofrecen una oportunidad óptima para recuperar la energía de frenado, de hecho en los vehículos híbridos actuales se recupera por término medio la mitad de la energía invertida en el frenado. En el futuro, mejoras en las prestaciones de las baterías y unos sistemas de control electrónicos más refinados permitirán que los coches recuperen una parte aún mayor de la energía disponible.

Además estos vehículos pueden utilizar motores de combustión más pequeños que un automóvil convencional porque la batería, mediante el motor eléctrico, proporciona la potencia adicional que se necesita para acelerar o para ascender por pendientes pronunciadas, siendo esta función conocida como “*asistencia en la aceleración*”, y que permite que cuando el motor de combustión funciona, lo hace en el punto donde su rendimiento operativo es alto y gastando, por lo tanto, mucho menos combustible que los vehículos convencionales. En la actualidad existen sofisticados medios electrónicos que permiten poner en funcionamiento el motor eléctrico cuando se necesita inyectar potencia suplementaria.

Los vehículos híbridos pueden salvar otra deficiencia de diseño de los automóviles tradicionales. En éstos, los sistemas de climatización, dirección asistida, agua, bomba de aceite, ventilación y otros componentes que consumen energía se alimentan directamente desde el motor de gasolina. La batería del vehículo híbrido, combinada con nuevos circuitos electrónicos de potencia de coste reducido, puede controlar estos componentes, de alto rendimiento, enteramente eléctricos, reduciendo el consumo de la unidad de climatización hasta un veinte por ciento en un día caluroso de verano.

Otro ahorro notable de combustible en un vehículo híbrido integral deriva de su capacidad de funcionar exclusivamente con el motor eléctrico y las baterías, sin el motor de

combustión. Puede así utilizarse la propulsión eléctrica para economizar el combustible en circuitos urbanos caracterizados por períodos de parada y marcha lenta.

Un resumen de las características de los diferentes grados de hibridación, su ahorro de combustible y su sistema de potencia se indican en la tabla 1.4 y en la figura 1.22.

Tabla 1.4. Grados de hibridación⁵⁸.

Sistema híbrido	Estrategias para el ahorro de combustible				Mejora de eficiencia %
	Stop&Start	Frenada regenerativa	Asistencia en la aceleración	Propulsión eléctrica	
Convencional	Posible	Mínima	NO	NO	-
“Micro-híbrido”	SI	Mínima	Mínima	NO	4-7%
“Mild hybrid”	SI	Moderada	Moderada	NO	8-35%
“Full hybrid”	SI	SI	SI	SI	50-55%

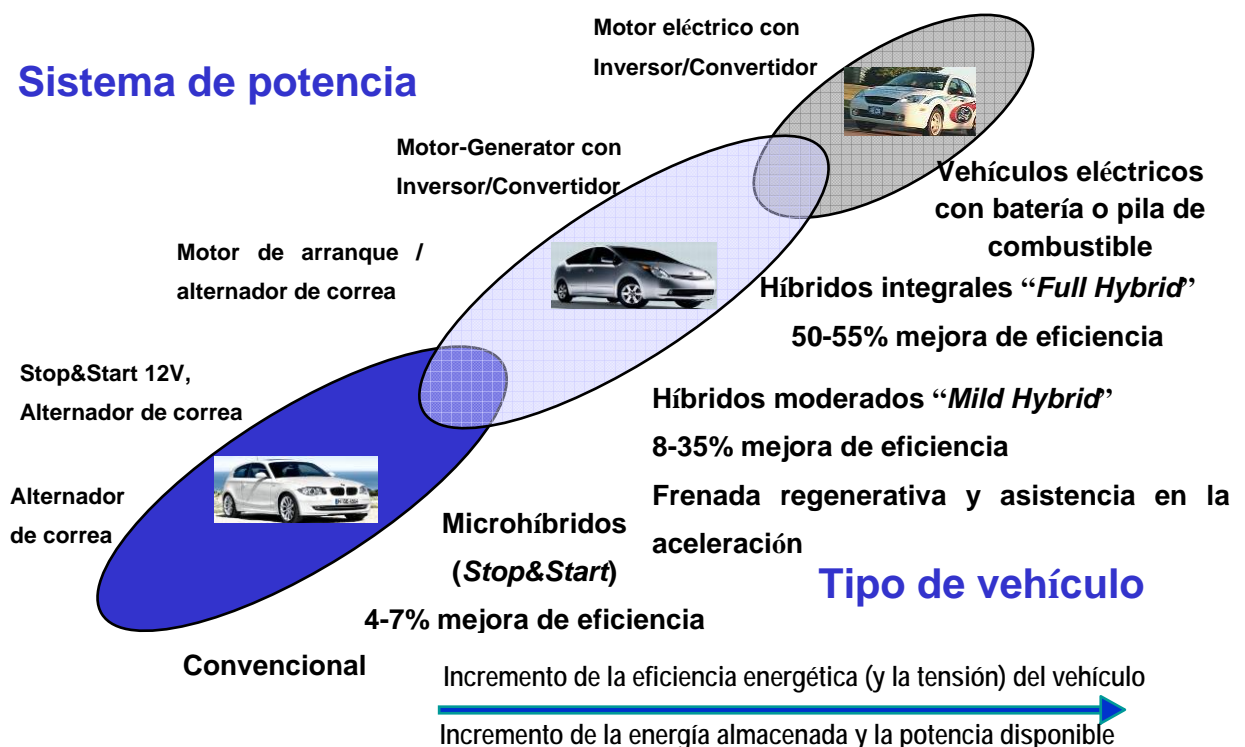


Figura 1.22. Tipos de vehículos híbridos y sistemas de potencia⁵⁹.

Bibliografía del capítulo 1.

- ¹ <http://news.bbc.co.uk/go/pr/fr/-/1/hi/sci/tech/2804257.stm>
- ² R. M. E. Sabbatini. *The Discovery of Bioelectricity*. Brain & Mind, Magazine **2** (1998), 6.
- ³ A. Volta, *On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds*, "Philosophical Transactions" **Vol. 2** (1800) 403-431.
- ⁴ K. Euler, *J. Power Sources* **8** (1982) 133-141.
- ⁵ J. F. Daniell, *Phil. Mag. III* **8** (1836) 421.
- ⁶ G. Planté, *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris*, **50** (1860) 640-642.
- ⁷ J. Mertens, "The theoretical batteries of Georges Leclanché" *Archives Internationales d'Histoire des Sciences* **49 Vol. 142** (1999) 75-102.
- ⁸ K. R. Bullock, *Proc. Symp. History of Battery Technology, The Electrochemical Society. Proc.*, **Vol 87-14** (1987).
- ⁹ O. Jache, U. S. Patent 3,257,237 (1966).
- ¹⁰ D. H. McClelland, J. L. Devitt, U. S. Patent 3,862,861 (1975).
- ¹¹ R. Ramachandran, R. K. Menon, *An overview of industrial uses of hydrogen*, *Int. J. Hydrogen Energy* **23** (1998) 593-598.
- ¹² IPHE (*Internacional Partnership for the Hydrogen Economy*) www.iphe.net
- ¹³ R. Kötz, M. Carlen, *Electrochem. Acta* **45** (2000) 2483-2498.
- ¹⁴ P. Rodatz, O. García, L. Guzzella, F. Buchi, M. Bärtschi, A. Tsukada, P. Dietrich, R. Kötz, G. G. Scherer, A. Wokaun, *First Results of the Hy.Power - A Hybrid Fuel Cell Powertrain with a Supercap Energy Storage Device*, *Proceedings of the VDI-Conference* 24-25 Octubre, Dresden (2002).
- ¹⁵ G. Kortüm, J. Bockris, *Textbook of electrochemistry*, Elsevier Publishing Co, London, UK,(1931).
- ¹⁶ C. M. Shepherd, *J. Electrochem.Soc.* **112** (1965) 657-664.
- ¹⁷ R. Selim, P. Bro, *J. Electrochem.Soc.* **118** (1971) 807-815.
- ¹⁸ J. Ramírez, A. Domingo, *Pilas y acumuladores. Máquinas de corriente continua*, Ediciones CEAC, S.A. (1983).
- ¹⁹ J. Mandel Hyman, U. S. patent 2,941,022 (1960).
- ²⁰ T. B. Vladimirovi, M. V Dmitrievicor, G. B. patent 1,084,962 (1967).
- ²¹ Y. Sato, S. Takeuchi, K. Kobayakawa, *J. Power Sources* **93** (2001) 20-24.
- ²² I. Yoichi, M. Yoshio, U. S. patent 5,962,156 (1999).
- ²³ J. M. Amarilla, "Guía del vehículo eléctrico". Cap. Baterías Recargables Avanzadas para vehículos eléctricos. Publicado por la Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid (2009).
- ²⁴ P. Reasbeck, J. G. Smith, *Batteries for automotive use*, Research Studies Press Ltd., Taunton (1997).
- ²⁵ D. Berndt, *J. Power Sources* **100** (2001) 29-46.
- ²⁶ W. G. Sunu, B. R. Burrows, *J. Electrochem.Soc.* **128** (1981) 1405-1411.
- ²⁷ J. Ritcher, *J. Power Sources* **42** (1993) 231-236.
- ²⁸ M. Shimpo, H. Nakashima, S. Sasabe, Y. Kasia, *Yuasa Jiho* **68** (1990) 26.
- ²⁹ K. Takahashi, T. Sagawa, M. Tsubota, *GS News* **44** (1985) 8.

- ³⁰ J. C. Hernández, M. L. Soria, E. García-Quismondo, A. Muñoz, F. Trinidad., *J. Power Sources* **162** (2006) 851-863.
- ³¹ L. T. Lam, N. P. Haigh, C. G. Phyland, T. D. Huynh, D. A. J. Rand, *ALABC Project C2.0, Novel technique to ensure battery reliability in 42-V PowerNets for new-generation automobiles*, Extended report, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2003.
- ³² C. S. C. Bose, N. A. Hampson, *J. Power Sources* **19** (1987) 261-267.
- ³³ P. T. Moseley y D. A. J. Rand, en: D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker (Eds.), *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier, Ámsterdam (2004) 8.
- ³⁴ D. N. Bernardi, M. K. Carpenter., *A mathematical model of the oxygen – recombination lead – acid cell*, *Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2631-2642.
- ³⁵ F. C. Laman, C. S. C. Bose, S. R. Dasgupta, *Accelerated failure testing of valve regulated lead-acid batteries using gas studies*, IEEE (1998) 74-78.
- ³⁶ J. Burbano, A. C. Simon, E. Willihnganz en P. Delahay y C. W. Tobias (Eds), *Adv. Electrochem.* **8** (1971) 157-251.
- ³⁷ J. P. Carr, N. A. Hampson, *Chem.Rev.* **72** (1972) 679-703.
- ³⁸ K. McGregor, *J. Power Sources* **59** (1996) 31-43.
- ³⁹ P. Ruetschi, B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 406-413.
- ⁴⁰ P. Ruetschi, B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* **105** (1958) 360-363.
- ⁴¹ P. Ruetschi, B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* **105** (1958) 369-377.
- ⁴² W. B. White, F. Dachile, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (1961) 170-174.
- ⁴³ S. Atlung, B. Zachau-Christiansen, *J. Power Sources* **30** (1990) 131-141.
- ⁴⁴ A. F. Hollenkamp, K. K. Constat, A. M. Huey, M. J. Koop, L. Aputeanu, *J. Power Sources* **40** (1992) 125-136.
- ⁴⁵ E. Meissner, H. Rabenstein, *J. Power Sources* **40** (1992) 157-167.
- ⁴⁶ F. Saez, F. Trinidad, B. Martínez, D. Martín, P. Spinelli, *J. Power Sources* **95** (2001), 174-190.
- ⁴⁷ J. J. Lander, *J. Electrochem. Soc.* **103** (1956) 1-8.
- ⁴⁸ J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 369-376.
- ⁴⁹ P. Ruetschi, B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 1079-1081.
- ⁵⁰ D. Pavlov, *Electrochem. Acta* **13** (1968) 2051-2061.
- ⁵¹ D. Pavlov, R. Popova, *Electrochem. Acta* **15** (1970) 1483-1491.
- ⁵² D. Pavlov, N. Iordanov, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 1103-1109.
- ⁵³ P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 331-336.
- ⁵⁴ E. Karden, S. Buller, R. W. De Doncker, *J. Power Sources* **85** (2000), 72-78.
- ⁵⁵ E. Karden, *Tesis Doctoral*, Aachen, 2001.
- ⁵⁶ P. T. Moseley, *J. Power Sources* **127** (2004) 27-32.
- ⁵⁷ P. T. Moseley, D. A. J. Rand., *J. Power Sources* **133** (2004) 104-109.
- ⁵⁸ E. Karden, B. Fricke, *Proc. 7th International Advanced Automotive Battery Conference (AABC-07)*, Long Beach, CA, USA, 14–18 Mayo 2007.
- ⁵⁹ M. L. Soria, *XVII Jornadas Técnicas de Automoción, Ribadeo*, 6 de Septiembre 2007.

2.- Justificación y Objetivos.

2.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

El presente trabajo de Tesis Doctoral se encuadra dentro de la línea de investigación dirigida al desarrollo de baterías de automoción para vehículos de bajo consumo y emisiones reducidas llevado a cabo en el Centro de Investigación y Desarrollo que Exide Technologies-Tudor tiene en Azuqueca de Henares (Guadalajara), siendo parte del proyecto “*Improved energy supply for the integrated starter generator with double layer capacitor and energy battery for cars with 42 V*” (SUPERCAR) (Contrato ENERGIE ENK6-CT-2002-00630) financiado por la Comisión Europea.

El objetivo de dicho proyecto era el desarrollo de un nuevo vehículo híbrido equipado con un dispositivo que integra alternador y motor de arranque (*Integrated Starter Generator*, ISG), y un sistema de almacenamiento de energía formado por un condensador electroquímico de doble capa (supercondensador) y una batería de plomo – ácido regulada mediante válvula de 36 V, así como un dispositivo electrónico de control de todo el sistema para conseguir la máxima eficiencia del mismo.

En los últimos años se ha producido un aumento de la potencia instalada en los nuevos vehículos a causa de la sustitución de funciones mecánicas por eléctricas para incrementar la seguridad y el confort, así como por la introducción de nuevas funciones, como la parada-arranque, asistencia en la aceleración y frenada regenerativa, con el objetivo de reducir el consumo de combustible y las emisiones de los vehículos. Estas nuevas funciones demandan regímenes de trabajo de la batería fundamentalmente en estado parcial de carga, que conducen al fallo prematuro de las baterías inundadas convencionales debido a una sulfatación irreversible provocada por la estratificación del electrolito.

Las baterías de plomo constituyen a corto plazo la mejor opción para vehículos híbridos con redes de potencia de baja tensión (14-42V) a causa de su disponibilidad, coste y prestaciones a baja temperatura. Con el fin de mejorar la vida de las baterías en condiciones de trabajo en estado parcial de carga, se ha llevado a cabo un estudio de las prestaciones de baterías con electrolito gelificado en las condiciones de trabajo de los vehículos. Este tipo de baterías se utilizan actualmente en aplicaciones con ciclado profundo, como tracción de vehículos eléctricos, aunque su potencia está limitada por la mayor resistencia eléctrica derivada del uso de electrolito tipo gel y electrodos más gruesos.

El principal objetivo de este trabajo es, por tanto, desarrollar baterías de plomo – ácido reguladas mediante válvula con tecnología de electrolito gelificado, para vehículos con sistemas de tracción híbridos, caracterizadas por un mejor comportamiento en perfiles de trabajo en estado parcial de carga, con intensidades de descarga moderadas y con una menor exigencia en las prestaciones de arranque en frío, al disponer el sistema de un supercondensador para dicha función.

Para alcanzar este objetivo, el desarrollo de la presente memoria aborda los siguientes aspectos:

1. Caracterización de agentes gelificantes con la intención de estudiar su capacidad para modificar las propiedades reológicas del electrolito mediante la formación de redes tridimensionales.
2. Estudio cinético del proceso de gelificación con objeto de establecer las condiciones de preparación y llenado de baterías así como su viabilidad industrial (determinación de concentraciones de SiO_2 , tiempo y modo de agitación, estabilidad y dureza final del gel, tiempo de gelificación y duración de la misma).
3. Estudio de los procesos electroquímicos de electrodos de plomo en diferentes formulaciones de electrolito gel, con el fin de evaluar la estabilidad del mismo en las condiciones operativas de la batería y determinar sus propiedades difusivas.
4. Montaje de baterías con electrodos previamente formados y llenadas con diferentes formulaciones de electrolito tipo gel, ensayo eléctrico de las mismas y estudio de la degradación de la materia activa positiva y negativa provocada por el ciclado en diferentes condiciones, mediante el análisis físico-químico de las materias activas y su caracterización morfológica y estructural.
5. Ensayos de formación directa de las baterías con diferentes formulaciones de electrolito (ácido sulfúrico y sílice), que permitan completar la formación de los electrodos previa a la gelificación del electrolito, a fin de reducir el número de etapas de fabricación. Ensayos eléctricos y estudio de la degradación de la materia activa positiva y negativa, y análisis del modo de fallo, del mismo modo que en el apartado anterior.

3.- Parte experimental.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo va a ser descrita la preparación tanto del electrolito tipo gel como de los prototipos de batería. Asimismo, se van a detallar las diferentes técnicas empleadas para la caracterización por un lado de las formulaciones que serán usadas en los prototipos de batería, y por otro de las materias activas antes y después de los diferentes ensayos de ciclos de vida.

3.1.- PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO

3.1.1.- Características de las formulaciones de gel

Un electrolito tipo gel presenta una viscosidad elevada por la formación de enlaces siloxano (Si-O-Si), que dan lugar a una estructura tridimensional de partículas sólidas en el interior de un líquido, según se puede ver en la figura 3.1^{1,2}.

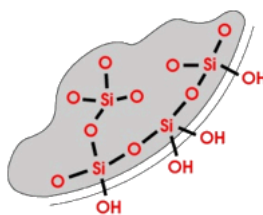


Figura 3.1. Representación esquemática de los enlaces siloxano (Si-O-Si).

En este trabajo se han preparado diferentes formulaciones de gel mezclando ácido sulfúrico con distintos compuestos comerciales de carácter inorgánico, cuyo componente principal es sílice, obtenido por diferentes procedimientos. Alguno de los compuestos estudiados se usa habitualmente en la fabricación de baterías, como algunos tipos de sílice pirogénica, de los que se han estudiado recientemente modificaciones superficiales para mejorar sus propiedades de dispersión³⁻⁷, o dispersiones de sílice coloidal que desde hace algunos años se presentan como alternativa⁸⁻¹¹. Sin embargo, la mayor parte de los materiales considerados en este trabajo no habían sido ensayados en baterías anteriormente.

Como ha sido detallado en el apartado anterior, el ácido sulfúrico utilizado habitualmente como electrolito líquido en las baterías de automoción presenta una densidad de entre 1.28 y 1.30 g/cm³ (medida a 20°C de temperatura). En estas condiciones se añade sílice para transformarlo en una estructura sólida que asegure la inmovilización del electrolito

dentro de la batería¹². Una vez se ha preparado la mezcla es necesario mantener la agitación vigorosa a fin de no permitir el inicio del empaquetamiento de partículas que precede a la gelificación. Por esta razón el llenado con electrolito de las celdas de la batería, que será descrito más adelante, debe efectuarse con el electrolito en frío y llevarse a cabo lo más rápidamente posible, con la intención de conseguir el llenado homogéneo de la batería, así como permitir la adecuada absorción de gel dentro de los poros de los electrodos y del separador.

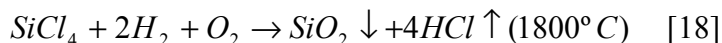
Los geles presentan diferentes características físicas en función del propio proceso de preparación y de las condiciones de fabricación de los materiales de partida. Estas características pueden afectar tanto al proceso de formación del gel, como a su estabilidad a lo largo de la vida de la batería.

Uno de los parámetros clave en la formación del gel es la superficie específica del compuesto de origen, medida mediante el método de *Brunauer-Emmet-Teller*, comúnmente conocido como BET¹³, que está relacionada con el tamaño de partícula, ya que ambos controlan la cinética de gelificación y la fortaleza final del gel resultante⁹. Otro parámetro importante es la presencia de dopantes, ya que iones tri- o tetravalentes como el aluminio o titanio 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.

A continuación se describen los tres grupos de agentes gelificantes utilizados en este estudio así como sus características de gelificación:

- A. Compuestos en polvo derivados de sílice pirogénica, con diferente composición, tamaño de partícula (7-15 nm) y superficie específica (170-380 m²/g).
- B. Dispersiones acuosas de sílice pirogénica, en medio alcalino y con contenidos en sílice entre 12 y 40%, caracterizadas no sólo por el tamaño de partícula y superficie específica de la sílice pirogénica en polvo de partida, sino también por las estructuras de los aglomerados en dispersión.
- C. Dispersiones de sílice coloidal, con tamaño de partícula entre 4 y 15 nm y contenido en sílice entre 15 y 40%.

Las sílices pirogénicas se preparan industrialmente por hidrólisis de clorosilanos mediante llama de oxígeno/hidrógeno según la siguiente reacción¹⁴:



El tamaño de partícula y de agregado y, por tanto, las propiedades del material, pueden ser controladas variando las condiciones de la reacción. El dióxido de silicio obtenido a partir de esta reacción es de color blanco, en polvo y de alta pureza. Está constituido por partículas de forma esférica con tamaño de partícula de 7 a 20 nm, que durante el proceso de gelificación dan lugar a un agregado ramificado tridimensional (estructura irreversible) que más tarde se convierte en un aglomerado en los procesos de enfriamiento y empaquetado (figura 3.2). Esta estructura aglomerada puede ser reversiblemente dispersada mediante dispositivos de agitación de alta cizalla, con el objeto de conseguir los efectos espesantes y tixotrópicos deseados¹⁵.

Estos compuestos tienen la capacidad de modificar las propiedades reológicas de sistemas líquidos por formación de una estructura tridimensional reticulada basada en agregados de ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), mediante enlaces de hidrógeno con grupos hidroxilo (figura 3.3).

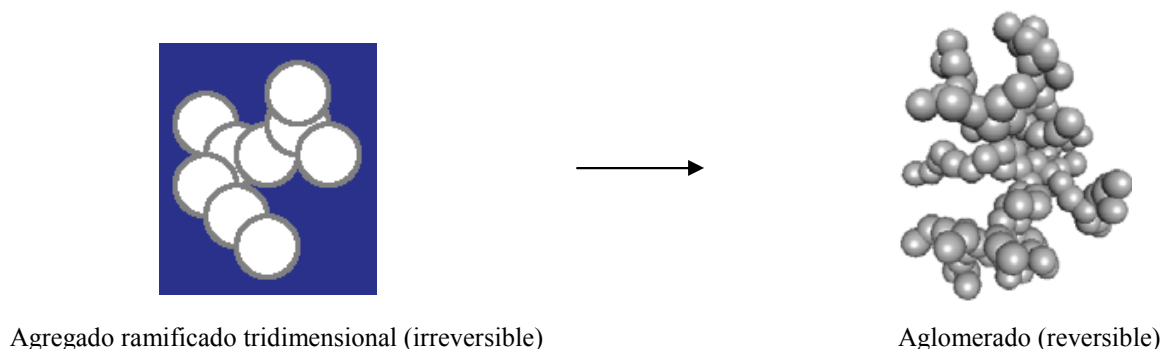


Figura 3.2. Representación esquemática de las estructuras de la sílice pirogénica.

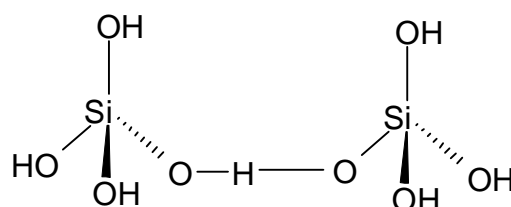


Figura 3.3. Modelo del enlace de hidrógeno que da forma a la estructura tridimensional basada en ácido silícico.

Dispersiones de sílice pirogénica. Se preparan a partir de sus homólogos en polvo, las partículas de sílice son dispersadas y estabilizadas en medio acuoso a través de interacciones entre los grupos hidroxilo dispuestos en la superficie de la partícula y especies catiónicas

adicionadas al compuesto con el fin de inhibir el proceso de agregación de las partículas¹⁶. La dispersión de sílice pirogénica así preparada tiene un pH entre 5 y 10, y éste puede ser ajustado mediante la adición de hidróxido sódico, potásico o amónico¹⁷.

La ventaja más importante que presentan este tipo de compuestos es su fácil manipulación, ya que sólo precisan de un mezclado previo al proceso de llenado de la batería y no requiere, por tanto, una maquinaria más compleja y unas condiciones de trabajo críticas a nivel industrial, comparado con sus homólogos en polvo (agitadores de alta cizalla, refrigeración para evitar que el gel coagule en el interior de los sistemas de llenado, obstruyendo el paso del electrolito, etc....).

Las desventajas son su bajo contenido en sílice (20-40%), así como su menor grado de aglomeración permaneciendo fundamentalmente como agregado ramificado tridimensional, lo cual confiere menor viscosidad a los electrolitos preparados.

Las sílices coloidales están compuestas por partículas de SiO₂ aleatoriamente distribuidas en forma tetraédrica [SiO₄]⁺ (estructura polimérica) en un medio acuoso. Un coloide, también llamado “sol”, es una dispersión estable de partículas lo suficientemente pequeñas como para que no se depositen por gravedad, pero a su vez lo suficientemente grandes como para no atravesar una membrana (generalmente de entre 5 y 100 nm)¹.

Estos compuestos se preparan mediante intercambio catiónico de silicato sódico al pH en que la reacción de polimerización sea más favorable. Entonces, el “sol” es estabilizado y concentrado formando una estructura de red abierta (gel)^{1,18} según se representa en la figura 3.4.

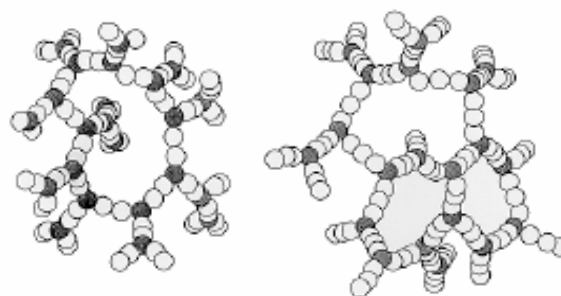


Figura 3.4. Representación esquemática de la estructura de red en la sílice coloidal⁹.

El mecanismo para la formación de gel a partir de sílice coloidal se detalla a continuación y se basa fundamentalmente en dos pasos^{1,9}:

1. La “agregación”, que consiste en que los iones sulfato actúan como puente con las partículas de sílice (SiO_2) positivamente cargadas, a bajo pH. Este enlace determina la fortaleza inicial del gel resultante (figura 3.5).

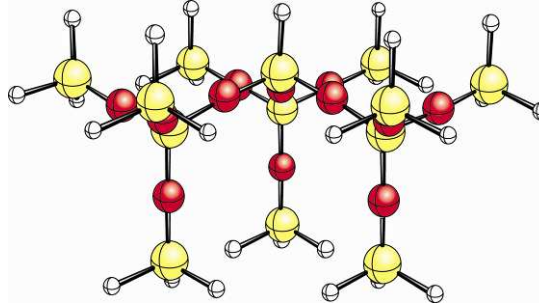


Figura 3.5. Representación esquemática de la agregación de partículas en sílices coloidales¹⁹.

2. La formación de puentes “siloxano” (Si-O-Si) entre las partículas de sílice seguida de un proceso de “coalescencia”, que da lugar a la formación de un enlace intermolecular muy fuerte. Este paso es irreversible y determina la fortaleza del gel a largo plazo (figura 3.6).

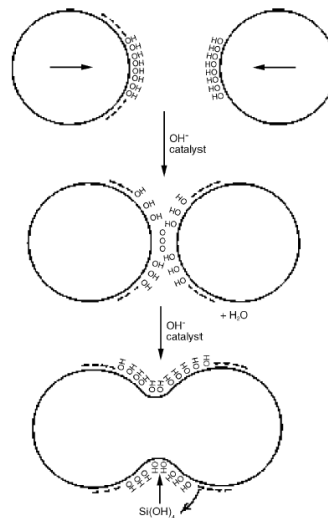


Figura 3.6. Formación de enlace entre partículas de sílice. La colisión da como resultado la formación de una interpartícula con enlace siloxano⁹.

La principal ventaja de las dispersiones de sílice coloidal frente a las dispersiones de sílice pirogénica es su alto contenido en sílice (hasta un 40%) y su bajo precio. Si las comparamos con las sílices pirogénicas en polvo muestran menor pureza así como menor tamaño de agregado, sin embargo presentan mayor fortaleza de gel y una estructura más abierta⁹, además de las ventajas de operación detalladas anteriormente por encontrarse los agregados ya dispersos en un medio líquido.

Las tablas 3.1 (A, B y C) muestran las principales características de los compuestos comerciales empleados en este trabajo.

Tablas 3.1 (A, B, C). Características de los compuestos de sílice comerciales:

A. Compuestos de sílice pirogénica en polvo

	<i>SP1</i>	<i>SP2</i>	<i>SP3</i>	<i>SP4</i>	<i>SP5</i>	<i>SP6</i>
<i>SiO₂</i> (%)	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 98.3	82 - 86	> 99.8
<i>Al₂O₃</i> (%)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.3 – 1.3	14 - 18	< 0.05
<i>Superficie específica (m²/g)</i>	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	170 ± 30	170 ± 30	300
<i>Tamaño de partícula</i>	12 nm	7 nm	7 nm	15 nm	-	30 μm
	Sílice pirogénica	Sílice pirogénica	Sílice pirogénica	Sílice pirogénica con Aluminio	Alumino silicato	Sílice pirogénica microgranulada

B. Dispersiones acuosas de sílice pirogénica

	<i>DSP1</i>	<i>DSP2</i>	<i>DSP3</i>	<i>DSP4</i>	<i>DSP5</i>	<i>DSP6</i>	<i>DSP7</i>
<i>SiO₂</i> (%)	40	30	20	22	12	17	20
<i>Superficie específica (m²/g)</i>	90 ± 15	130 ± 25	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	200 ± 25	200 ± 25
<i>Tamaño de partícula (nm)</i>	20	16	12	7	7	12	12
	Dispersión alcalina con NH ₄ ⁺	Dispersión alcalina con NaOH	Dispersión alcalina con NaOH	Dispersión alcalina con NaOH	Dispersión alcalina con NH ₄ ⁺	Dispersión alcalina con NH ₄ ⁺	Dispersión alcalina con KOH

C. Dispersiones acuosas de sílice coloidal

	<i>DSC1</i>	<i>DSC2</i>	<i>DSC3</i>
<i>SiO₂</i> (%)	15	40	40
<i>Superficie específica (m²/g)</i>	750	250	200
<i>Tamaño de partícula (nm)</i>	4	14	15
	Al 130 (ppm) Ti 35 (ppm)	Al 230 (ppm) Ti 40 (ppm)	-

3.1.2.- Procedimiento de preparación

Para la preparación del electrolito a partir de sílices pirogénicas en polvo, se mezcló ácido sulfúrico frío (entre -19 y 0°C) de densidad 1.285 o 1.300 g/cm^3 (medida a 20°C de temperatura) con la sílice en polvo, se aseguró el correcto empapado de esta última mediante agitación manual con varilla de vidrio y se sometió la disolución a una agitación constante 8000 - 9000 rpm con el equipo de agitación Ultra-Turrax T50 (figura 3.7) durante 10 minutos.

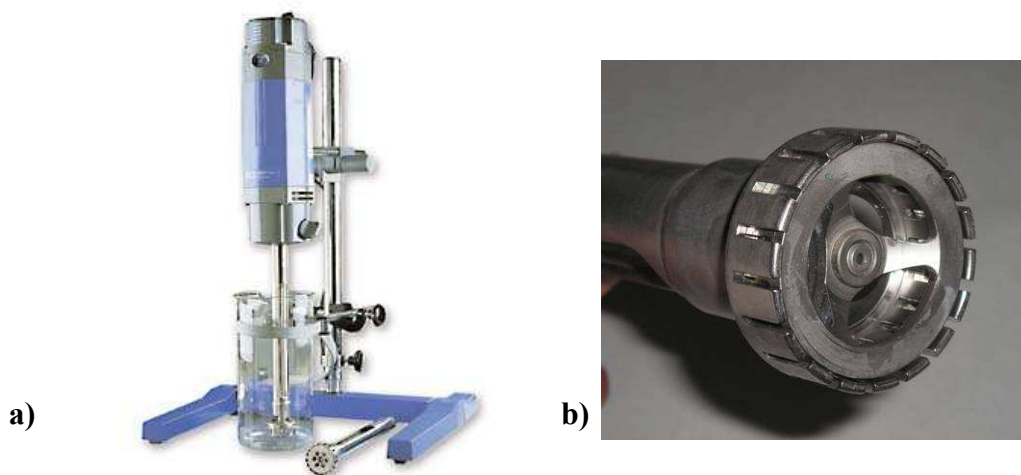


Figura 3.7. Equipo de agitación (IKA LABORTECHNIK) a) Ultra-Turrax T50 b) Cabezal de dispersión (Dispersador de alta cizalla).

En la preparación de electrolitos elaborados a partir de dispersiones acuosas de sílice coloidal o pirogénica solamente fue necesario mezclarlas con ácido sulfúrico frío y aplicar agitación manual con varilla de vidrio durante 2.5 minutos para asegurar la homogeneidad de la disolución.

En el caso de compuestos líquidos, la concentración inicial de ácido sulfúrico fue calculada para que, tras la dilución, la solución llegara a la densidad deseada (1.285 o 1.300 g/cm^3). En esta memoria, cuando se indica un porcentaje de aditivo se refiere al contenido de SiO_2 en el electrolito final, por lo que en el caso de dispersiones acuosas de sílices pirogénicas y coloidales se ajustó la densidad inicial del ácido y el volumen de dispersión acuosa adicionada.

En todos los experimentos se añadieron al electrolito 15 g/l de Na_2SO_4 y 3 g/l de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ como aditivos para evitar la formación de cortocircuitos en caso de descarga profunda. La adición de sulfatos de sodio y magnesio en el electrolito disminuye la solubilidad del sulfato de plomo, de forma que se reduce la posibilidad de que se encuentre disuelto en el electrolito y, de este modo sea capaz de atravesar los poros del separador para

posteriormente, en el proceso de recarga, transformarse en plomo esponjoso y dióxido de plomo, dando lugar a la formación de dendritas que permitirían el contacto entre placas y, por tanto, el cortocircuito^{20,21}.

3.1.3.- Estudio cinético

El estudio cinético del proceso de gelificación tuvo como objetivo profundizar en la evolución del endurecimiento de los formulados en base sílice después de la mezcla con ácido sulfúrico. Se llevó a cabo en 200 ml de electrolito con diferentes formulaciones, e incluyó la determinación del inicio y así como la duración del proceso de gelificación. Estos parámetros se establecieron mediante la medida del aumento de la viscosidad estática. Para ello se dejaron caer bolitas de plomo (3 mm de diámetro) en el electrolito desde una altura determinada a diferentes tiempos (figura 3.8)²² obteniendo como respuesta el grado de penetración de la misma. Por otro lado, la consistencia o dureza relativa del gel se estableció mediante la medida de la penetración de la bolita de plomo 24 horas después de la preparación del formulado, dejándola caer desde una altura de 23 cm.

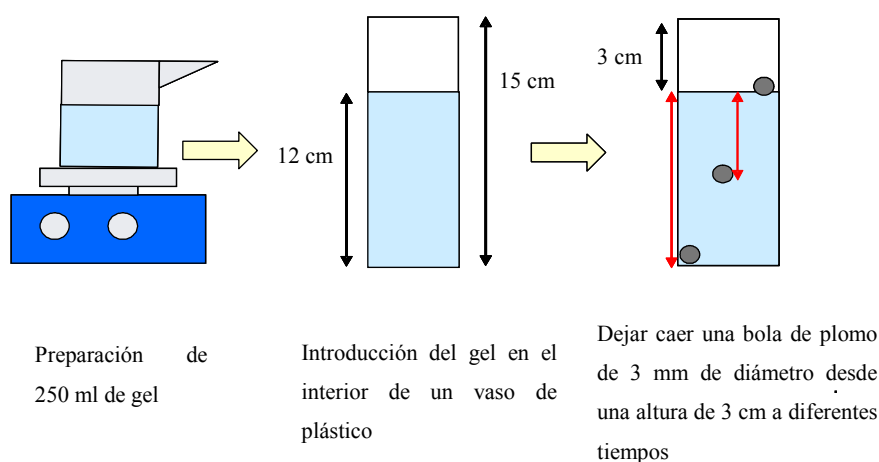


Figura 3.8. Procedimiento experimental para el estudio de la cinética de gelificación.

Las variables consideradas en este estudio fueron la concentración de SiO_2 , la concentración de ácido y la temperatura de adición del ácido sulfúrico.

Es sabido que tanto la velocidad de gelificación como la consistencia del gel, aumentan con la concentración de sílice por lo que se debería llegar a un compromiso entre ambas condiciones con el fin de facilitar el proceso de fabricación de las baterías²³. La propiedad que más afecta al proceso de endurecimiento de un gel es la temperatura. El tiempo de gelificación depende de la temperatura según la ecuación [19] normalizada a 20°C donde

T_{20} es el tiempo de gelificación normalizado a 20°C, T_t el tiempo de gelificación a la temperatura del ensayo y t es la temperatura del ensayo⁹.

$$T_{20} = T_t \times 2^{(t-20)/10} \quad [19]$$

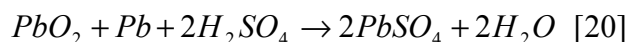
Una formulación óptima de gel debería mantener sus propiedades líquidas durante todo el tiempo de montaje de la batería, incluso para algunas aplicaciones durante el tiempo de formación de sus electrodos, y gelificar una vez terminado el proceso (de montaje o de formación). Con esta intención, las concentraciones de sílice adecuadas que finalmente fueron probadas en prototipos de baterías se eligieron teniendo en cuenta las características finales del gel (estabilidad y dureza) y el tiempo de gelificación.

3.2.- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Con el fin de evaluar el funcionamiento electroquímico de los formulados de sílice en comparación con el ácido sulfúrico, se han llevado a cabo estudios mediante Voltametría Cíclica, Voltametría Lineal y Espectroscopia Electroquímica de Impedancia (EIS) de la interfase formada por un electrodo de plomo y diferentes formulados gelificados. El objetivo era obtener información acerca de todos los procesos que tienen lugar al hacer pasar corriente a través del electrolito – gel, y verificar de este modo que los procesos de oxidación y reducción no sufren modificaciones al añadir sílice al ácido sulfúrico convencional empleado para llenar las baterías, así como que no se produce deterioro del gel. Por otro lado, se han evaluado las propiedades de difusión de diferentes agentes gelificantes en comparación con el ácido sulfúrico.

3.2.1.- Electroquímica del plomo

Los principios electroquímicos de las reacciones que tienen lugar en las baterías de plomo – ácido han sido ampliamente estudiados en términos de las propiedades del sistema agua – ácido sulfúrico, potenciales de electrodo y medidas de coeficientes de actividad²⁴⁻³⁴. Según estos estudios, el mecanismo de carga – descarga se produce según la “teoría del doble sulfato”, que implica la formación de sulfato de plomo a partir de la reducción de la materia activa positiva y la oxidación de la materia activa negativa. Este mecanismo puede ser descrito a partir de las reacciones indicadas en la tabla 1.2³⁵ incluida en el primer capítulo de esta memoria, y da como reacción global la siguiente:



Teniendo en cuenta los voltajes de equilibrio de las dos semireacciones (ver tabla 1.2), la tensión de la celda a circuito abierto es de 2.04 V.

En 1971 *J. P. Carr* y colaboradores³⁶ estudiaron los procesos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo de plomo en ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y con diferentes velocidades de barrido. De esta forma determinaron que la oxidación del plomo a sulfato de plomo implica transporte de masa y que está regulada por dos procesos:

- i. difusión de los iones SO_4^{2-} a través del electrolito.
- ii. difusión de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} a través de la película que cubre la superficie del electrodo de plomo.

Asimismo, determinaron que a bajas concentraciones de ácido sulfúrico y bajas velocidades de barrido el proceso limitante es el primero, la difusión en disolución de los iones SO_4^{2-} , mientras que a altas velocidades de barrido y / o altas concentraciones de ácido sulfúrico el proceso limitante es la difusión de iones en fase sólida.

Por otro lado, es conocido que el dióxido de plomo presenta dos estructuras, la ortorrómbica α - PbO_2 y la tetragonal β - PbO_2 ³⁷. La primera es menos activa electroquímicamente aunque afortunadamente con el tiempo experimenta una modificación estructural en su superficie que da lugar a la forma tetragonal, más estable termodinámicamente³⁸.

Los principales procesos REDOX del electrodo de plomo en ácido sulfúrico son los siguientes:

- Oxidación del Pb^0 a $PbSO_4$, en el rango de -1.0 V a -0.9 V (frente a un electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$, (MSE)), que corresponde al proceso de descarga de la placa negativa y que será objeto de estudio a continuación.
- Oxidación de $PbSO_4$ a PbO_2 a elevados potenciales, aproximadamente 1.8 V (vs. MSE), en competencia con el desprendimiento de oxígeno.
- Reducción del PbO tetragonal a Pb^0 a un potencial de -0.9 V (vs. MSE) en el barrido catódico. La oxidación del Pb^0 en ácido sulfúrico produce condiciones alcalinas en la

superficie del electrodo, que podrían favorecer la formación de una serie de compuestos de carácter básico, entre ellos el PbO tetragonal³⁶.

- Reducción del PbO₂, formado a potenciales positivos para dar PbSO₄³⁹. Este proceso conlleva un notable incremento en el volumen molar (de 25 cm³/mol del β-PbO₂ a 48 cm³/mol del PbSO₄⁴⁰). Tal variación de tamaño podría ser el origen de la formación de fisuras en la capa de sulfato que cubre el plomo exponiendo éste al ácido. Como consecuencia de la exposición de plomo al electrolito ácido, se podría observar un pico en el barrido catódico correspondiente a la oxidación del plomo a sulfato de plomo conocido como “Excursión anódica”⁴¹.
- Reducción de PbSO₄ a Pb⁰ esponjoso a potenciales en torno a -1.1 V (vs. MSE)³⁹, que corresponde al proceso de carga de la placa negativa.

En la figura 3.9 se detallan los picos que resultan al aplicar un barrido de potencial y su correspondencia con los procesos REDOX que se producen sobre el electrodo de plomo en ácido sulfúrico.

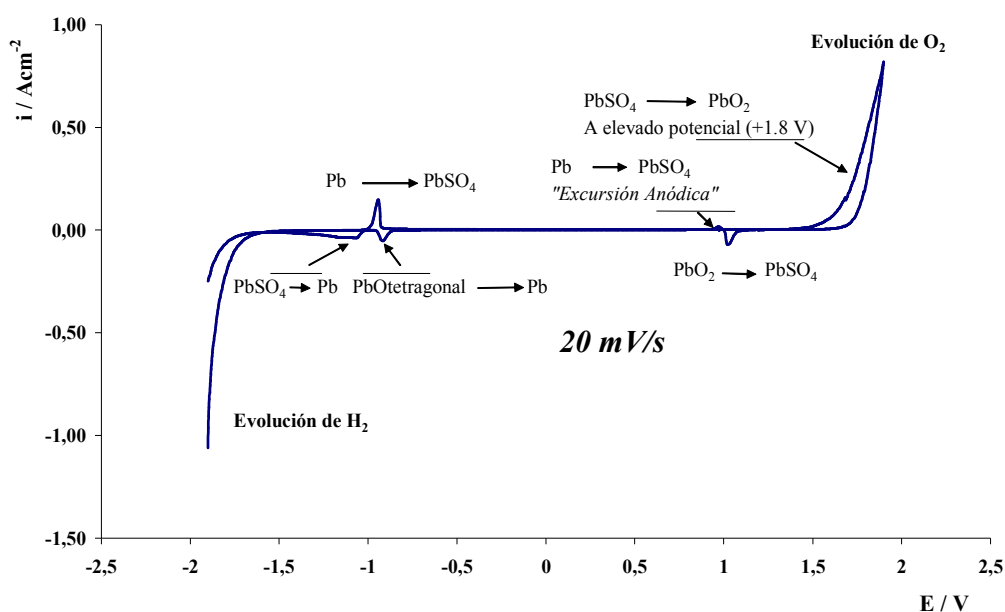


Figura 3.9. Voltagrama de un electrodo de plomo en ácido sulfúrico 5 M a 20 mV/s empleando un electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso (MSE).

3.2.2.- Técnicas electroquímicas para el estudio del electrolito

El siguiente apartado pretende presentar brevemente aquellas técnicas electroquímicas que han servido para evaluar las propiedades del sistema electroquímico del plomo en electrolitos que contienen sílice.

3.2.2.1.- Voltametría Lineal y Voltametría Cíclica⁴²

La Voltametría Lineal consiste en el registro de la intensidad de corriente durante la variación lineal de un potencial con el tiempo, manteniendo la velocidad constante. El barrido empieza a un valor de potencial al cual no existe electrolisis, es decir, se recoge la corriente residual, realizándose dicho barrido en la dirección apropiada (hacia valores positivos o negativos de voltaje de la celda electroquímica) para obtener la respuesta deseada.

En el presente estudio, la Voltametría Lineal permite obtener información acerca de los procesos de evolución de oxígeno en la placa positiva y de hidrógeno en la placa negativa.

La Voltametría Cíclica es un método eficiente y versátil para el estudio de reacciones electroquímicas, ya que permite obtener resultados rápidos sobre el comportamiento de los procesos REDOX que tienen lugar en la superficie del electrodo. Es una variante de la anterior, realizando una inversión en el sentido del barrido de potencial. Es decir, se aplica al electrodo una señal de excitación triangular como la que se muestra en la figura 3.10.

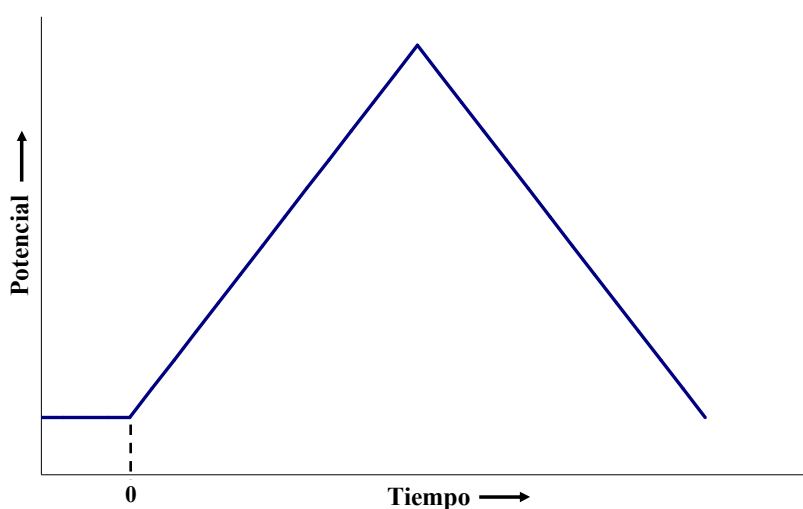


Figura 3.10. Señal de excitación potencial – tiempo triangular usada en Voltametría Cíclica.

Esta herramienta proporciona información acerca de las propiedades de difusión de los diferentes electrolitos de tipo gel comparados con el ácido sulfúrico mediante el estudio del comportamiento del pico anódico (que representa la reacción de descarga del electrodo negativo de la especie Pb^0 a $PbSO_4$, en la batería de plomo – ácido), frente a la variación de la velocidad de barrido. Asimismo, permite evaluar las modificaciones de los procesos de oxidación – reducción al añadir sílice al ácido sulfúrico convencional empleado para llenar las baterías.

Las Voltametrías Cíclicas se llevaron a cabo entre los potenciales de descomposición del agua (-1.9 a 1.9 V vs. MSE), a varias velocidades de barrido con la intención de evaluar el comportamiento del sistema en condiciones de baja, moderada y alta demanda energética y determinar si la gelificación del electrolito podía modificar la generación de hidrógeno y oxígeno. Antes de cada medida el electrodo de trabajo fue polarizado a -1.5 V (vs. MSE) durante 10 minutos para asegurar las mismas condiciones iniciales de Pb^0 estabilizado en cada experimento.

Los experimentos de Voltametría Lineal se realizaron siempre a una velocidad de barrido constante de 20 mV/s, fijando como inicio el estado de equilibrio hasta -2.2 V vs. MSE para el barrido catódico. Igual que en los experimentos anteriores, se aseguraron las mismas condiciones iniciales de Pb^0 , estabilizado antes de cada medida mediante la polarización del electrodo de trabajo (-1.5 V vs. MSE durante 10 minutos). Para el estudio de la corriente anódica se hizo un barrido desde el estado de equilibrio hasta 2.3 V, y antes de cada experimento el electrodo de trabajo fue polarizado a 1.3 V (vs. MSE) durante 3 horas con la intención de asegurar la formación de PbO_2 en la superficie del mismo.

Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados en una celda electrolítica con camisa termostatizada (25°C) con un electrodo de trabajo de plomo puro (99.9%), previamente pulido y lavado con agua destilada, un contra-electrodo de plomo y un electrodo de referencia MSE. La celda fue llenada con el electrolito inmediatamente después de su preparación (en estado líquido), el sistema se desoxigenó con Argon y se estableció un tiempo de reposo de 16 horas con el fin de asegurar la adecuada formación del gel. Los experimentos se llevaron a cabo con un equipo potenciostato / galvanostato *Voltalab 40 Modelo PGZ 301* junto con el programa modelo *VoltaMaster 4 Electrochemical Software Versión 3.02*. El sistema completo se puede ver en la figura 3.11.

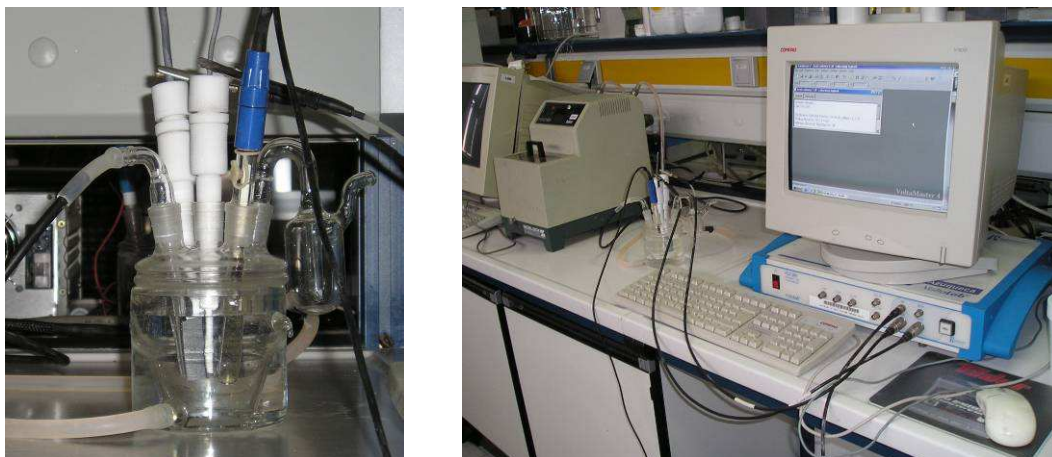


Figura 3.11. Sistema de 3 electrodos (contra-electrodo, trabajo y referencia) en la celda electroquímica y potenciostato / galvanostato *VoltaLab 40 Modelo PGZ 301*.

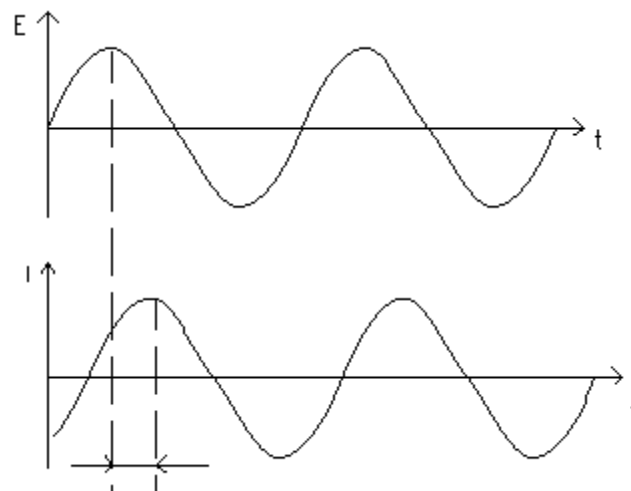
3.2.2.2.- Espectroscopia Electroquímica de Impedancia (EIS)

Los procesos que gobiernan el funcionamiento de una batería son extremadamente complejos, entre ellos se encuentran las diferentes reacciones electroquímicas, los cambios estructurales en los electrodos como consecuencia de las repetidas cargas y descargas, el envejecimiento de los mismos, etc. En este sentido, en comparación con otras técnicas electroquímicas, la espectroscopia electroquímica de impedancia presenta grandes ventajas ya que no sólo puede proporcionar valiosa información sobre la cinética del proceso, sino que puede ser usada para monitorizar los cambios que tienen lugar en el sistema electroquímico bajo diferentes perfiles o condiciones de almacenamiento, por esta razón ha sido ampliamente usada en los últimos años con el fin de mejorar el diseño o el funcionamiento de los sistemas electroquímicos⁴³⁻⁴⁵.

La resistencia eléctrica es la capacidad de un circuito para soportar un flujo de corriente, está definida por la primera *ley de Ohm* [21] y es sólo aplicable a aquellos circuitos en los que el valor de la resistencia es independiente de la frecuencia, y en los que la señal de corriente en alterna y la tensión están en fase. Sin embargo, la impedancia, que también mide la capacidad de un circuito para soportar el paso de corriente, no se encuentra limitada por esos factores.

$$R = \frac{V}{I} \quad [21]$$

La impedancia electroquímica evalúa las propiedades de un circuito eléctrico mediante la aplicación de potencial en alterna obteniendo como respuesta la corriente alterna. Cuando se aplica una señal de potencial de tipo sinusoidal la respuesta es otra señal de corriente en alterna de tipo sinusoidal de la misma frecuencia pero con un desvío en la fase (ϕ) (ver figura 3.12).



Desvío de fase (ϕ)

Figura 3.12. Señal de respuesta sinusoidal en EIS.

La señal de excitación, expresada en función del tiempo, presenta la siguiente forma,

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad [22]$$

donde $E(t)$ es el potencial a tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia. La relación entre la frecuencia radial ω (expresada en rad/s) y la frecuencia f (expresada en Hz) es la siguiente,

$$\omega = 2\pi f \quad [23]$$

mientras que la señal de respuesta $I(t)$ tiene un desvío en la fase (ϕ) y diferente amplitud, tal y como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad [24]$$

De esta forma y mediante la aplicación de la *ley de Ohm* [21] en términos de impedancia, es posible expresar la impedancia en términos de una magnitud Z_0 , y del desvío de fase, ϕ .

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad [25]$$

Del mismo modo es posible expresar la impedancia como un número complejo. Tanto el potencial aplicado como la respuesta en corriente estarían descritos según las siguientes ecuaciones:

$$E(t) = E_0 e^{(j\omega t)} \quad [26]$$

$$I(t) = I_0 e^{(j\omega t - j\phi)} \quad [27]$$

y la impedancia estaría representada por lo tanto, por una parte real y una parte imaginaria, tal y como se puede ver en la siguiente ecuación.

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 e^{(j\phi)} = Z_0 (\cos \phi + j \text{sen} \phi) \quad [28]$$

De esta forma la impedancia electroquímica de una batería es dependiente de la frecuencia tanto por su parte real como por su parte imaginaria. Por esta razón los diagramas de impedancia pueden ser representados en el plano Bode ($\log |Z|$ frente a frecuencia o desvío de fase frente a frecuencia) o en el plano *Nyquist* (parte imaginaria frente a parte real). En este trabajo de investigación se utilizará solamente el plano *Nyquist* para representar gráficamente las lecturas de EIS.

Los datos experimentales de impedancia en un sistema electroquímico particular se pueden analizar utilizando dos vías:

- La deducción de un modelo matemático exacto, basado en una teoría física plausible, que prediga la respuesta del sistema.
- La asimilación a un circuito eléctrico equivalente cuyo diagrama de impedancia coincida con el experimental⁴⁶.

Ninguna de estas dos vías es perfecta. La deducción teórica permite alcanzar un resultado exacto siempre que sea posible resolver las ecuaciones diferenciales parciales que suelen describir estos sistemas.

La asimilación a un circuito equivalente es una alternativa sencilla y muy eficaz si se consigue dar un sentido físico a la disposición de los elementos del circuito. La analogía entre la electroquímica y el comportamiento de un circuito eléctrico no es sorprendente, puesto que las leyes fundamentales que conectan la carga y el potencial, y que definen las propiedades de los sistemas lineales, no cambian al pasar de los materiales electrónicos a los iónicos.

La transición entre los dos mecanismos de transporte de carga que tienen lugar en la interfase implica la transferencia de carga y, como consecuencia de este proceso y el transporte de carga en el electrolito y el electrodo, la formación de la doble capa, siendo *John Edward Brough Randles* en 1948 quien consideró cómo estos dos fenómenos determinaban conjuntamente la impedancia en una celda electroquímica⁴⁷.

El circuito equivalente de *Randles* reproduce los componentes eléctricos de una batería. Consta de una resistencia de transferencia de carga (R_{tc}), en serie con una Impedancia de *Warburg* (W). En paralelo con la resistencia de transferencia de carga y la impedancia de *Warburg* se incluye la capacidad de la doble capa (C_{dc}) y en serie con todo este conjunto la resistencia (R_{el}) atribuida a la resistencia eléctrica que ofrecen las conexiones, los terminales y los electrodos de la celda.

En la figura 3.13 puede verse el circuito equivalente de *Randles* asociado a una batería de plomo – ácido y más adelante puede verse una breve descripción de los componentes eléctricos más relevantes del circuito.

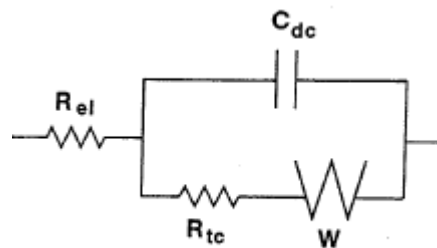


Figura 3.13. Circuito equivalente de *Randles*.

Capacidad de la doble capa; el aporte o la eliminación de los electrones en un electrodo sometido a una diferencia de potencial induce un exceso de iones de signo opuesto en el electrolito inmediatamente contiguo a la interfase, y una pérdida de iones de la misma carga en el interior del mismo. De este modo, se crea la doble capa eléctrica y la

redistribución de cargas se asimila a una capacitancia en el circuito equivalente C_{dc} . El valor de la capacitancia depende del tamaño de los electrodos, de la distancia entre los mismos y de las propiedades dieléctricas según la siguiente relación.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad [29]$$

Donde ϵ_0 y ϵ_r son las permitividades eléctricas absoluta y relativa, respectivamente, A la superficie de un electrodo y d la distancia entre dos electrodos.

Resistencia a la transferencia de carga; la transferencia de electrones a través de la interfase por medio de un proceso faradaico, sirviendo el electrodo como dador o aceptor de los electrones involucrados en la reducción u oxidación de un par REDOX del electrolito, se asimila en el circuito equivalente a una resistencia R_{tc} , en paralelo con la capacitancia de la doble capa, C_{dc} , ya que se trata de fenómenos simultáneos⁴⁸. La velocidad de la transferencia de carga viene determinada por la ecuación de *Butler – Volmer* [30] la cual, si el sobrepotencial ($E-E_0$) es muy pequeño y el sistema está en equilibrio, puede ser descrita como se indica en la ecuación 31,

$$\frac{i}{nFA} = k^0 \left\{ C_{ox} e^{\frac{-\alpha nF}{RT}(E-E_0)} - C_{red} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E_0)} \right\} \quad [30]$$

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFi_0} \quad [31]$$

siendo F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura, i es la densidad de corriente, n es el número de electrones intercambiados, k^0 una constante de velocidad, α es el coeficiente de transferencia catódico y $(1-\alpha)$ es el coeficiente de transferencia anódico.

Impedancia de Warburg, representa los problemas difusivos de las especies electroactivas y se determina mediante la resolución de la segunda *ley de Fick* en la difusión monodimensional de una partícula en un espacio semiinfinito. Esta impedancia depende de la

frecuencia de la perturbación de potencial, a altas frecuencias la impedancia de *Warburg* es pequeña debido a que los reactantes que generan problemas de transferencia de masa no tienen que desplazarse muy lejos. Sin embargo, a bajas frecuencias los reactantes sí deben desplazarse grandes distancias, por lo que la impedancia de *Warburg* será mayor. La ecuación que describe el transporte de masa es la siguiente:

$$W = A(j\omega)^{-1/2} \quad [32]$$

Es necesario recordar que el circuito equivalente es una solución aproximada puesto que la situación en una interfase es siempre más compleja que en el circuito eléctrico, debido a que la doble capa no es exactamente igual a un condensador ya que su capacitancia es una función del voltaje a través de la interfase; y a que la corriente faradaica es una función exponencial del voltaje, de acuerdo con la ecuación de *Butler – Volmer* [30]. Sin embargo, aunque el circuito de *Randles* está deducido a partir de las condiciones más sencillas resulta aplicable a muchos casos prácticos y se puede utilizar como base de estudio de las impedancias electroquímicas.

Por lo tanto, con la intención de estudiar la influencia de la morfología de los diferentes electrolitos en el funcionamiento de los componentes eléctricos de la batería, para este trabajo de investigación se llevaron a cabo medidas de EIS tanto en celda como en batería.

Inicialmente se realizaron medidas de impedancia sobre un electrodo de plomo puro sumergido en diferentes electrolitos (algunos tipos de sílice pirogénica en polvo, dispersión de sílice pirogénica y sílice coloidal) junto con el ácido sulfúrico, en una celda electroquímica.

Posteriormente, se seleccionó uno de los compuestos comerciales para fabricar un prototipo de batería y realizar medidas de impedancia *in situ* durante el proceso de descarga permitiendo, de esta forma, estudiar directamente en batería, los cambios que tienen lugar en el sistema electroquímico a diferentes estados de carga.

Los experimentos de EIS en celda electroquímica realizados para este trabajo de investigación se llevaron a cabo en el equipo potenciostato / galvanostato *Voltalab 40 Modelo PGZ 301* descrito anteriormente, entre 10000 Hz y 1 mHz, manteniendo el potencial a circuito abierto. Antes de cada medida el electrodo de trabajo fue polarizado a -1.5 V (vs. MSE) durante 10 minutos para asegurar las mismas condiciones iniciales de Pb^0 estabilizado en cada experimento.

Las medidas de EIS en batería se llevaron a cabo en el equipo *EISmeter*, versión 1.2 con 14 canales, desarrollado por la Universidad Técnica de *Renania-Westfalia* (RWTH) en *Aquisgrán*, en colaboración con el *Institute for Power Electronics and Electrical Drives* (ISEA). El espectro de adquisición de datos fue llevado a cabo directamente sobre el prototipo de batería a diferentes estados de carga durante el proceso de descarga (a régimen C/10) entre 5000 Hz y 4 mHz.

3.3.- MONTAJE DE PROTOTIPOS

3.3.1.- Preparación de prototipos para ensayo

Los prototipos que se emplearon en este trabajo de investigación fueron preparados en la fábrica de baterías que Exide Technologies tiene en Portugal, y tanto el grosor de los electrodos como las características de la materia activa y las conexiones externas fueron adaptados para aplicaciones de automoción. Los separadores de alta porosidad Darak 2000 (de resina de fenol-formaldehído) fueron fabricados por Daramic, y son similares a los utilizados en las baterías tipo gel para aplicaciones estacionarias y de tracción.

Las rejillas para los electrodos positivo y negativo se prepararon mediante fundición por gravedad a partir de una aleación de plomo-calcio-estaño.

La materia activa se preparó en forma de pasta a partir de agua, ácido sulfúrico y una mezcla de óxido de plomo (*leady oxide, PbO*), que contiene 25-30% de plomo metal, mezclado a una determinada temperatura. Tras la aplicación de la pasta en las rejillas se llevaron a cabo las etapas de “curado” y “secado” en cámaras de alta humedad (95%) a temperatura controlada (35°C) en las que tuvo lugar la formación de una mezcla de sulfatos básicos de plomo teniendo tres variantes (sulfatos mono, tri- y tetrabásicos) así como la oxidación del plomo metálico todavía presente en la materia activa. De este modo se consiguió dotar de una mayor estabilidad mecánica y de una mejor adherencia del material activo al sustrato metálico.

A pesar de que el componente activo de ambos electrodos es el mismo, se prepararon por separado ya que a las placas negativas se le añaden una serie de aditivos para mantener una elevada superficie específica a lo largo de la vida.

Tras la etapa de curado y secado de las placas se llevó a cabo la formación de las mismas en tanques de ácido sulfúrico, mediante la aplicación de corriente a temperatura controlada según un programa de carga especialmente diseñado para baterías de gel en aplicaciones de automoción.

Las placas formadas se lavaron con agua y se secaron, posteriormente fueron ensambladas dentro del recipiente de la batería y finalmente, fueron almacenadas hasta la introducción del electrolito.

3.3.2.- Método de llenado de las baterías

Debido al pequeño espacio existente entre placas (figura 3.14) comparado con las baterías usadas en aplicaciones industriales, la introducción del electrolito en los prototipos de baterías es un proceso complicado, especialmente cuando éste se encuentra en proceso de gelificación.

El sistema de llenado consiste en añadir una cantidad determinada de electrolito en el interior de cada uno de los 6 elementos que componen la batería, sin embargo, como se ha explicado con anterioridad, el electrolito sólo mantiene su estado líquido durante un tiempo que depende de su velocidad de gelificación. Por esta razón es crítico que las propiedades tixotrópicas de los formulados permitan completar el proceso de llenado en estado líquido para poder llegar con facilidad a todas las partes del elemento (electrodos, separador, incluido el espacio presente entre los mismos) con la intención de evitar la presencia de zonas secas que puedan dificultar la conducción de corriente durante el funcionamiento de la batería, ya que eso reduciría las prestaciones eléctricas de la misma.

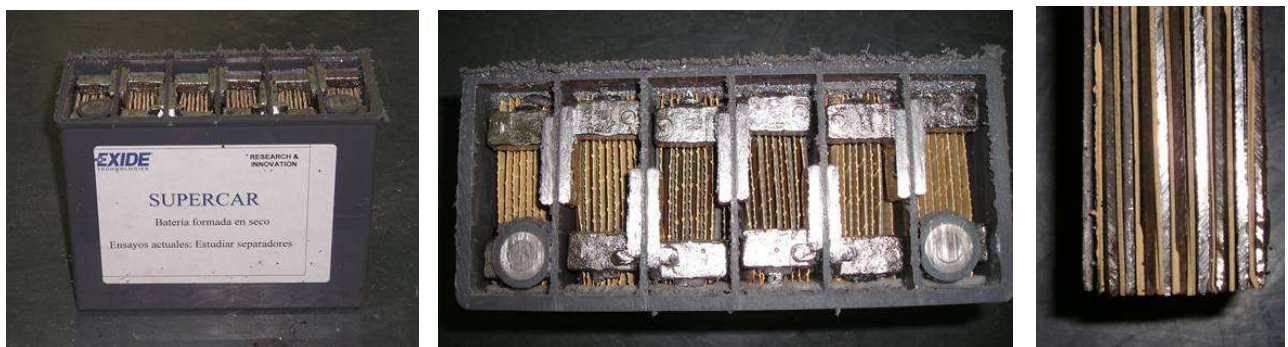


Figura 3.14. Vistas de un prototipo de batería sin ensayar abierto.

A consecuencia de estos factores de diseño, para el llenado de prototipos en el laboratorio se utilizó un sistema con alimentación manual y conectado a una bomba de vacío, para asegurar un alto grado de homogeneidad en la distribución del electrolito en los elementos de la batería.

El dispositivo, representado en la figura 3.15, consta de las siguientes unidades:

- Bomba de vacío
- 6 vasos de llenado
- 6 válvulas manuales
- 6 depósitos de expansión
- Cabezal con boquillas de llenado

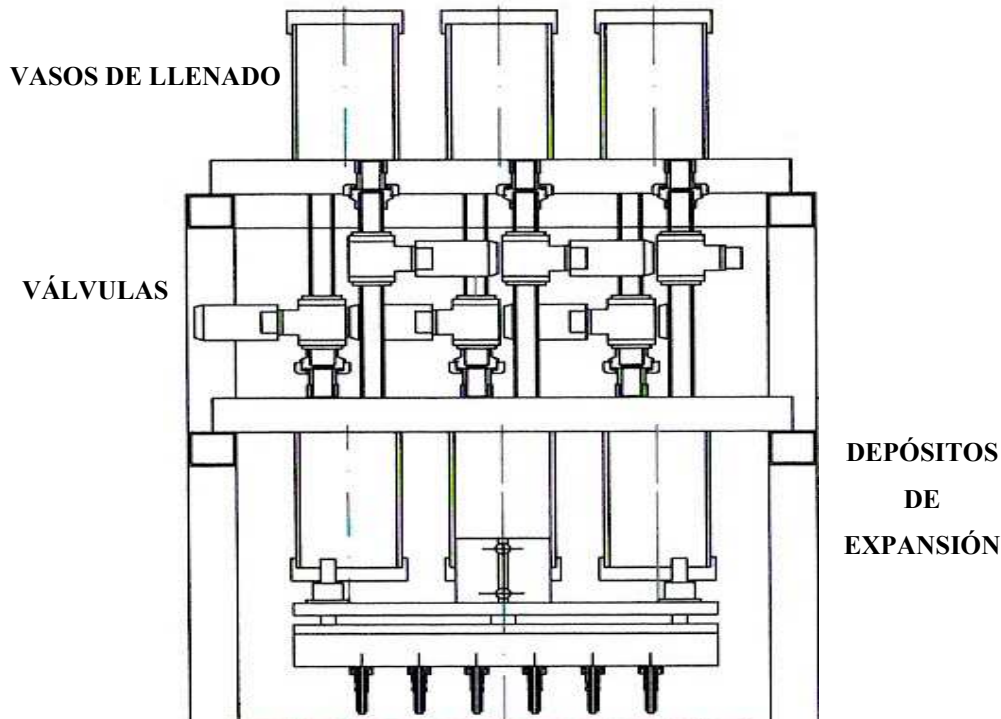


Figura 3.15. Representación esquemática del dispositivo usado para llenar las baterías de electrolito.

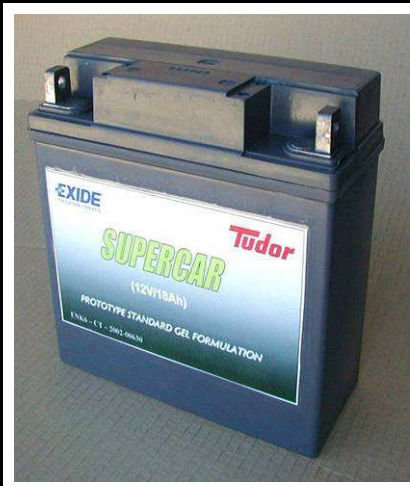
Este método se basa en la aplicación de vacío (aproximadamente 18 mbar de presión) en el interior de un sistema compuesto por la batería y los 6 depósitos de expansión acoplados encima de las celdas. Fuera del circuito de vacío y justo sobre los 6 depósitos de expansión se ubican los 6 vasos de llenado conectados a los depósitos de expansión mediante válvulas manuales. Una vez conseguido el vacío mediante una bomba instalada a tal efecto el sistema se cierra, y a continuación se añade una determinada cantidad de electrolito para cada celda en los vasos de llenado. Finalmente se abren al mismo tiempo las válvulas que unen los vasos con electrolito y los tubos cilíndricos, de esta forma mediante la ruptura del vacío se facilita la entrada del electrolito en el sistema y se asegura el llenado uniforme de las celdas.

Al finalizar el llenado de la batería fue necesario verificar que el electrolito cubría totalmente las placas de cada celda. El prototipo de batería se dejó en reposo 16 horas para asegurar la completa gelificación del electrolito en su interior, entonces se colocaron las

válvulas en cada uno de los elementos, cuya función es permitir la salida de gases en caso de sobrecarga accidental, y finalmente se selló la tapeta que fija las válvulas mediante un generador de ultrasonidos.

En la tabla 3.2 se indican las características de diseño de los prototipos utilizados en este trabajo.

Tabla 3.2. Características del prototipo de batería de 12 V

	Capacidad Nominal (Ah)	18
	Tensión nominal (V)	12
	Dimensiones (mm)	175 x 80 x 174
	Número de electrodos (+/-)	5 / 5
	Grosor de electrodo (+/-, mm)	1.7 / 1.6
	Materia activa (+/-, g/elemento)	200 / 175
	Separador	Darak 2000
	Peso (kg)	6.4
	Volumen (l)	2.44

3.4.- ENSAYO ELÉCTRICO DE PROTOTIPOS

El régimen operativo de una batería plomo – ácido depende fundamentalmente de la aplicación para la que haya sido fabricada. Así, como se ha descrito anteriormente, las baterías de tracción se ven sometidas a un alto grado de descarga, las baterías estacionarias están constantemente siendo cargadas, las baterías de arranque se encuentran trabajando la mayor parte del tiempo en un alto estado de carga, sufriendo descargas poco profundas, y el perfil de trabajo de las baterías en los vehículos híbridos exige regímenes de funcionamiento en estado parcial de carga, siendo sometida a continuas cargas y descargas a intensidades de corriente moderadas – altas, de manera que no alcanza una carga o descarga completa durante su funcionamiento.

Si bien este último perfil de trabajo caracterizado por operar sobre un reducido rango de profundidad de descarga debería conducir a mejores prestaciones en ciclos de vida que en el caso de se aplicaran ciclos de descarga profunda (como requieren los vehículos totalmente eléctricos), en realidad resulta ser un perfil de trabajo más duro que los convencionales debido a los largos periodos de trabajo sin alcanzar el 100% de estado de carga, lo cual dificulta la

reducción de sulfato de plomo a plomo metálico. Por esta razón es bien conocido que en estas condiciones las baterías convencionales con electrolito líquido sufren una pérdida prematura de capacidad debida al proceso de estratificación del electrolito descrito en capítulos previos, lo cual conduce a una reducción importante de su vida útil^{49,50}.

En la tabla 3.3 pueden verse las principales características de operación de los diferentes perfiles de trabajo en automoción descritos anteriormente.

Tabla 3.3. Características de los diferentes perfiles de trabajo en automoción⁵¹.

Perfil de trabajo	Arranque	Descarga profunda	Estado parcial de carga
Ejemplo	Vehículos convencionales 12 V	Vehículo eléctrico	Vehículo eléctrico híbrido 36 / 42 V
Estado de carga	70-80%	20-100%	50-70, 70-90%
Régimen de descarga	10C	4C	15C
Régimen de carga	0.5C	0.5C	8C
Modo de fallo habitual	Corrosión-desprendimiento de la materia activa positiva	Pérdida de capacidad de la materia activa positiva	Sulfatación de la placa negativa

En este trabajo de investigación se evaluaron inicialmente las prestaciones eléctricas de los prototipos de batería preparadas con diferentes agentes gelificantes, y posteriormente se estudió su evolución en ensayos de ciclos de vida según diferentes perfiles de trabajo: al 17.5% DOD y *Stop&Start*. También se prepararon prototipos con electrolito líquido (ácido sulfúrico a 1.285 y 1.300 g/cm³) con la intención de comparar la tecnología de gel con las baterías inundadas estándar bajo las mismas condiciones de ensayo. La descripción detallada de estos ensayos figura más adelante.

3.4.1.- Equipos

Tanto los ensayos eléctricos iniciales como los de ciclos de vida se llevaron a cabo en bancos de ensayo controlados por ordenador de tipo Bitrode LCN-7-100-12 y Digatron UBT 100-20-6BTS (figura 3.16), y para las descargas a alta intensidad se empleó un equipo Digatron UBT BTS-500 mod. HEW 2000-6BTS. Los equipos disponen de programas propios que permiten ejecutar el ensayo y la toma de datos de forma automática de acuerdo con el programa establecido.



Figura 3.16. Equipos Digatron UBT 100-20-6BTS y Bitrode LCN-7-100-12.

3.4.2.- Ensayos de prestaciones eléctricas

La caracterización inicial de las baterías ha sido común para todos los perfiles de trabajo estudiados y ha consistido en:

- Ensayo de capacidad a régimen de 20 horas C_{20} (descarga a 0.9 A hasta 10.5 V a $25\pm 2^\circ\text{C}$).
- Reserva de capacidad (descarga a 25 A hasta 10.5 V a $25\pm 2^\circ\text{C}$).
- Descarga a alta intensidad (régimen 5C, descarga a 90 A hasta 9.0 V a $25\pm 2^\circ\text{C}$).
- Arranque en frío (descarga a 200 A hasta 7.2 V a $-18\pm 2^\circ\text{C}$).
- Condiciones de recarga completa:
 - Carga a 4.5 A y tensión constante de 14.4 V durante 12 horas.
 - Carga a intensidad constante de 0.45 A durante 4 horas sin límite de tensión.

3.4.3.- Ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC

Este ensayo es utilizado por la mayor parte de los fabricantes alemanes de automóviles para simular el comportamiento de baterías de automoción en condiciones de trabajo en estado parcial de carga y se caracteriza por cargas y descargas al 17.5% de profundidad de descarga (DOD), a intensidad de corriente moderada (régimen C/3), y partiendo de 50% de estado de carga (SOC), lo que equivale a ciclar la batería en un estado de carga entre 50 y 67.5% SOC nominal inicial.

Las condiciones del ensayo 17.5% DOD $27\pm 2^\circ\text{C}$, son:

- Descarga inicial a régimen C/5 (3.6 A) durante 2.5 horas para alcanzar el 50% de estado de carga con respecto a la capacidad nominal de la batería.
- 85 Ciclos de carga y descarga a intensidad de corriente moderada.
 - Carga a 6.3 A (aprox. régimen C/3) durante 40 minutos limitando la tensión a 14.4 V.
 - Descarga a 6.3 A (aprox. régimen C/3) durante 30 minutos.

Cada 85 ciclos constituyen una unidad de vida. Al finalizar cada unidad se efectúa un ciclo de control que consiste en recarga y medida de su capacidad real, en las siguientes condiciones:

- Carga a 4.5 A y tensión constante de 14.4 V durante 14 horas.
- Carga a intensidad constante de 0.45 A durante 4 horas sin límite de tensión.
- Descarga a 0.9 A (C_{20}) hasta 10.5 V.

Finalmente, como paso previo a la siguiente unidad, las baterías se recargaron en las siguientes condiciones:

- Carga a 4.5 A y tensión constante de 14.4 V durante 19 horas.
- Carga a intensidad constante de 0.45 A durante 4 horas sin límite de tensión.

Asimismo, después de cada unidad de vida, se determinó la resistencia interna (25°C, 1 kHz) con un miliohmetro *Hewlett Packard 4338A*, así como el peso de la batería.

Una vez completada la secuencia de ensayos descrita, se inició una nueva unidad de 85 ciclos. El ensayo continuó hasta que las baterías alcanzaron 10 V en descarga, momento en el que el ensayo se dio por finalizado.

El perfil de trabajo según el ensayo de ciclos 17.5% DOD se representa gráficamente en la figura 3.17.

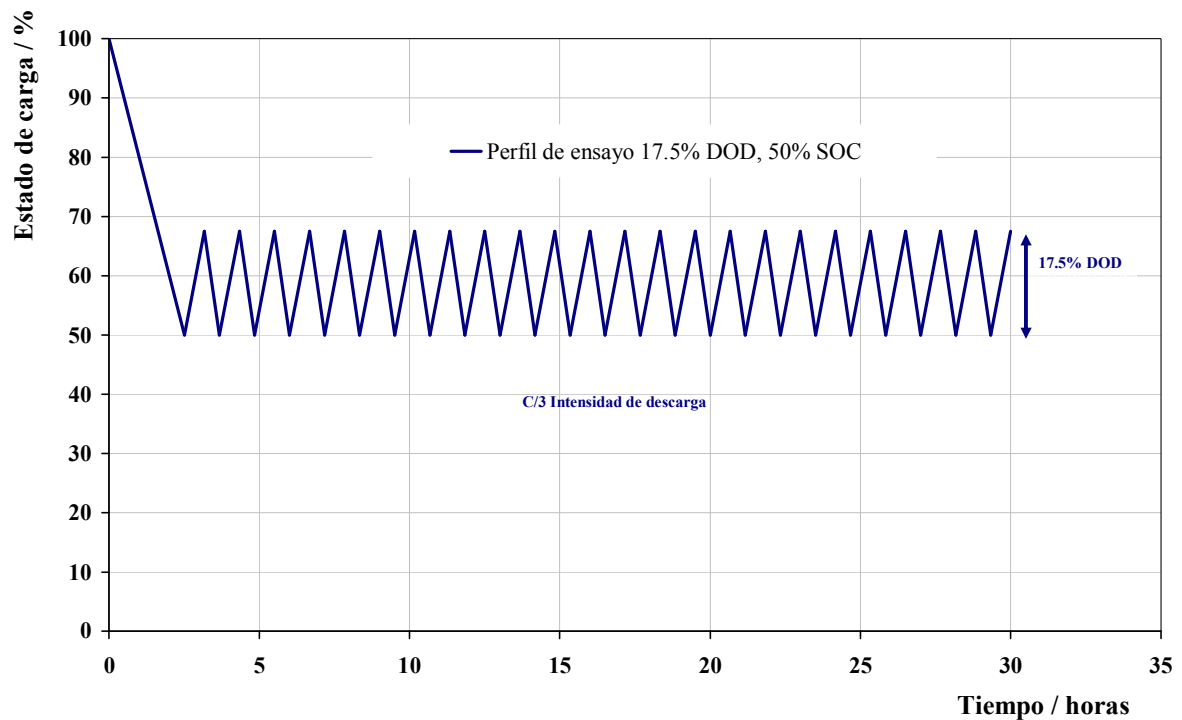


Figura 3.17. Condiciones de ensayo según perfil de trabajo 17.5% DOD, 50% SOC.

3.4.4.- Ensayo de ciclos *Stop&Start* (2+1% DOD, 80% SOC)

Para este estudio se ha diseñado un perfil específico de ensayo de ciclos de vida para simular el comportamiento de las baterías plomo – ácido reguladas mediante válvula, en vehículos con un sistema híbrido de almacenamiento de la energía, equipados con un nuevo componente que sustituye al motor de arranque convencional, denominado generador-motor de arranque integrado (*Integrated Starter Generator, ISG*), y con un sistema de almacenamiento de energía formado por un supercondensador y una batería para proporcionar energía a todos los consumidores eléctricos del automóvil. El vehículo también dispone de un avanzado dispositivo electrónico de control de todo el sistema para poder gestionar las funciones de ahorro energético conocidas como “*frenada regenerativa*”, “*parada – arranque*” y “*asistencia en la aceleración*” y conseguir de este modo la máxima eficiencia en la gestión de la energía.

De acuerdo con esta configuración, durante el funcionamiento del vehículo, éste es propulsado por el motor de combustión en las condiciones donde su rendimiento operativo es alto, y con la energía sobrante el alternador recarga la batería.

Durante la frenada, el supercondensador, capaz de aceptar corrientes de carga elevadas, aprovecha la energía generada para recargarse (“*frenada regenerativa*”).

Cuando el vehículo se encuentra parado, el motor de combustión se detiene y en el momento en que el conductor pisa el acelerador, la energía almacenada en el supercondensador se utiliza para volver a arrancar el motor (“*parada – arranque*”) así como en la aceleración inicial del vehículo (“*asistencia en la aceleración*”).

De esta forma, durante el tiempo que el supercondensador está conectado al ISG para cargarse (en la frenada) o para descargarse (en el arranque y en la asistencia en aceleración inicial) y mientras el vehículo está parado, la batería suministra energía a todos los consumidores eléctricos del vehículo (descarga) y se recarga en los periodos en que el vehículo está en marcha.

El perfil de trabajo de la batería se caracteriza, por lo tanto, por cargas y descargas de segundos a intensidad de corriente relativamente elevada (aprox. régimen 2C con profundidad de descarga pequeña 1-2% DOD), a un estado de carga elevado (80% SOC nominal inicial).

El ensayo de vida en ciclos de trabajo ha sido denominado de manera breve *Stop&Start* y ha consistido de:

- Descarga inicial a régimen C/5 (3.6 A) durante 1 hora para alcanzar el 80% de estado de carga con respecto a la capacidad nominal de la batería.
- Microciclos de carga y descarga a alta intensidad de corriente.
 - Carga a 30.9 A (aprox. régimen 2C) durante 20 segundos sin límite de tensión.
 - Descarga a 30 A (aprox. régimen 2C) durante 40 segundos.
 - Carga a 30.9 A (aprox. régimen 2C) durante 40 segundos sin límite de tensión.
 - Descarga a 30 A (aprox. régimen 2C) durante 20 segundos.

Estos cuatro pasos, cuyo perfil puede verse detallado en la figura 3.18, constituyen un microciclo y se repitieron hasta completar 10000, además con la intención de compensar la pérdida de capacidad debida a las limitadas condiciones de carga, cada 500 microciclos la batería fue recargada a una intensidad de corriente de 30 A durante una hora, continuando posteriormente el ensayo. La potencia de carga y descarga según cálculos de consumo del vehículo es de aproximadamente 1 kW.

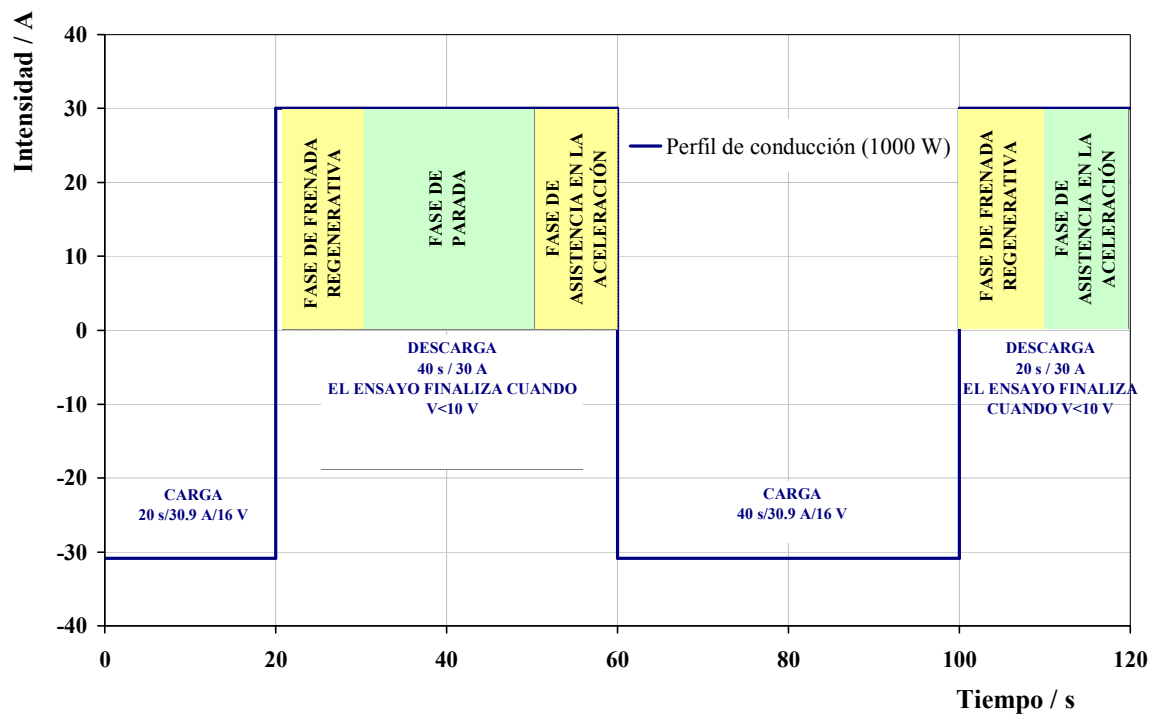


Figura 3.18. Condiciones de ensayo según perfil de trabajo *Stop&Start*.

Después de 10000 microciclos, que constituyen una unidad de vida, se determinó la capacidad real de la batería a lo largo del ensayo y, se recargó para la siguiente unidad:

- Medida de la capacidad mediante una descarga de control a 0.9 A (C_{20}) hasta 10.5 V.
- Carga a 4.5 A y tensión constante de 14.4 V durante 20 horas.
- Carga a intensidad constante de 0.45 A durante 4 horas sin límite de tensión.

La evolución de la temperatura durante el ensayo se registró mediante una sonda de temperatura incorporada al prototipo y además, después de cada unidad de vida, se midió la resistencia interna y el peso de la batería.

Una vez completada la secuencia de ensayos descrita, se inició una nueva unidad de vida de 10000 microciclos. El ensayo continuó hasta que las baterías alcanzaron 10 V en alguna de las etapas de descarga o hasta que la temperatura de los prototipos alcanzó 60°C, momento en el cual se consideró finalizado el ensayo.

Tomando como base este perfil *Stop&Start*, se llevaron a cabo ensayos en diferentes condiciones con la intención de estudiar la influencia de la temperatura (con o sin refrigeración) así como la aplicación de diferentes pausas simulando paradas del vehículo, en las prestaciones en ciclos de vida.

3.4.5.- Procedimientos de formación

El objetivo de los experimentos de formación fue evaluar las propiedades que presentan los formulados de sílice, principalmente aquellos cuya cinética de gelificación es más lenta, para sustituir al ácido sulfúrico en la etapa de formación electroquímica, con la intención de completar el periodo de formación de las placas dentro del recipiente de la batería con el formulado en estado líquido, para después transformarse en un electrolito gelificado, que solo precisaría de la etapa de nivelación y del sellado de la batería para dar por finalizada la fabricación de la misma, eliminando del proceso la etapa de lavado y secado de las placas (en el caso de la formación en tanque) o el vaciado del electrolito y posterior llenado (en el caso de la formación en recipiente). De esta forma sería posible reducir el coste de las baterías reguladas por válvula, mediante la simplificación del proceso de fabricación.

Por esta razón, las placas de algunos prototipos fueron ensambladas en el recipiente justo después del proceso de curado y secado (sin formar), a fin de completar la formación posteriormente en el mismo recipiente de la batería.

En la imagen se puede ver el aspecto de las placas negativa y positiva de los prototipos empleados en este trabajo de investigación después del proceso de curado y secado.

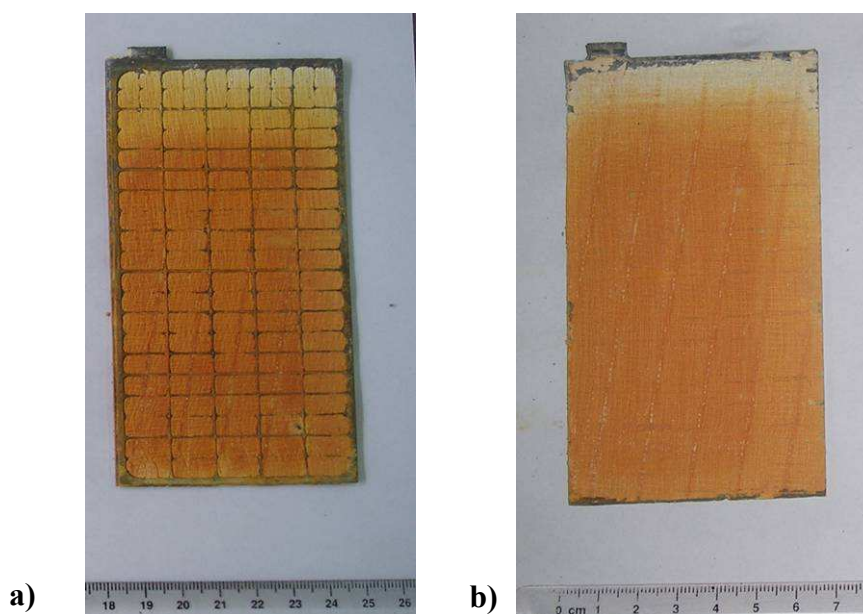


Figura 3.19. Placas después del proceso de curado y secado a) Placa negativa b) Placa positiva.

Para el estudio de la formación de baterías plomo – ácido con electrolito tipo gel, los prototipos de batería con las placas curadas fueron llenados con algunos de los compuestos en base sílice usados en los experimentos previos, mezclados con ácido sulfúrico hasta alcanzar

una densidad final (1.270 g/cm^3) inferior a la empleada para llenar los prototipos formados en seco, a fin de compensar el aumento de concentración de ácido sulfúrico durante el proceso.

Como consecuencia de las características de viscosidad de los formulados seleccionados, para la formación electroquímica de las placas se aplicó un perfil de carga con unas condiciones más suaves que el empleado para fabricar las baterías usadas en los estudios previos. Los ensayos de formación se llevaron a cabo dentro de un baño de agua a 40°C y un detalle del perfil de carga se muestra en la figura 3.20.

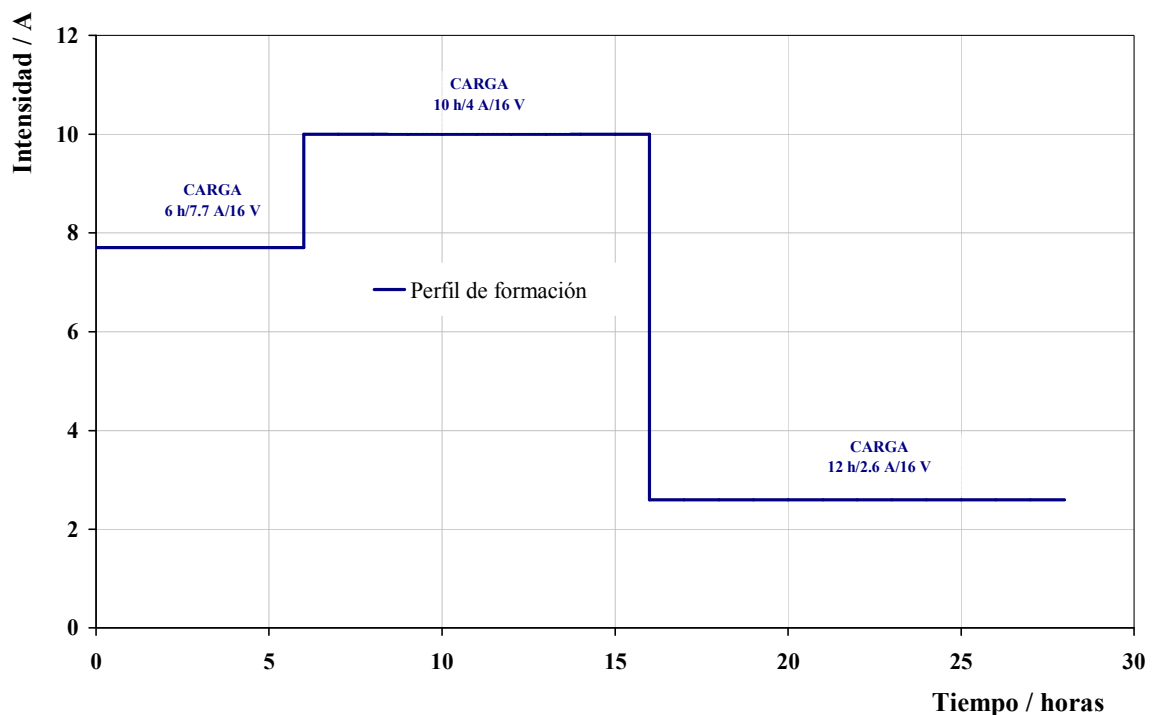


Figura 3.20. Perfil de carga del programa de formación de baterías.

Con la intención de comparar la formación con tecnología de gel con el procedimiento convencional, se preparó un prototipo con electrolito líquido (ácido sulfúrico a 1.270 g/cm^3) y se ensayó en las mismas condiciones que los prototipos preparados con compuestos en base sílice.

Durante la formación, y a consecuencia de la generación de gases, se produjo un violento burbujeo del electrolito dentro de las baterías. Por esta razón y con el objeto de minimizar las pérdidas de electrolito, se instalaron unos tubos en los orificios de la tapa cuya función fue la de aumentar el espacio disponible para el electrolito (aún en estado líquido) durante el proceso de formación. Al reducir la intensidad de carga en la última fase del proceso de formación, el burbujeo remitió y, la mayor parte del electrolito retornó a cada

celda por gravedad. Este dispositivo permitió la salida de aire de las celdas por los tapones agujereados de los mismos, manteniendo el electrolito en el sistema (figura 3.21).



Figura 3.21. Detalle del dispositivo para evitar la pérdida de electrolito durante el proceso de formación.

Finalmente se llevó a cabo el nivelado del electrolito con la intención de asegurar la misma cantidad de electrolito en cada una de las celdas y se realizó el sellado de la tapeta de la misma manera que en los prototipos montados con placas formadas en tanque.

En la siguiente figura pueden verse muestras de placas de los prototipos después de la formación electroquímica, caracterizadas la placa negativa por el color grisáceo del plomo esponjoso, y la placa positiva por el color rojizo oscuro del PbO_2 . Una vez preparados los prototipos, éstos fueron sometidos a ensayos eléctricos y de duración en vida de la misma forma que los prototipos montados con placas formadas en tanque.

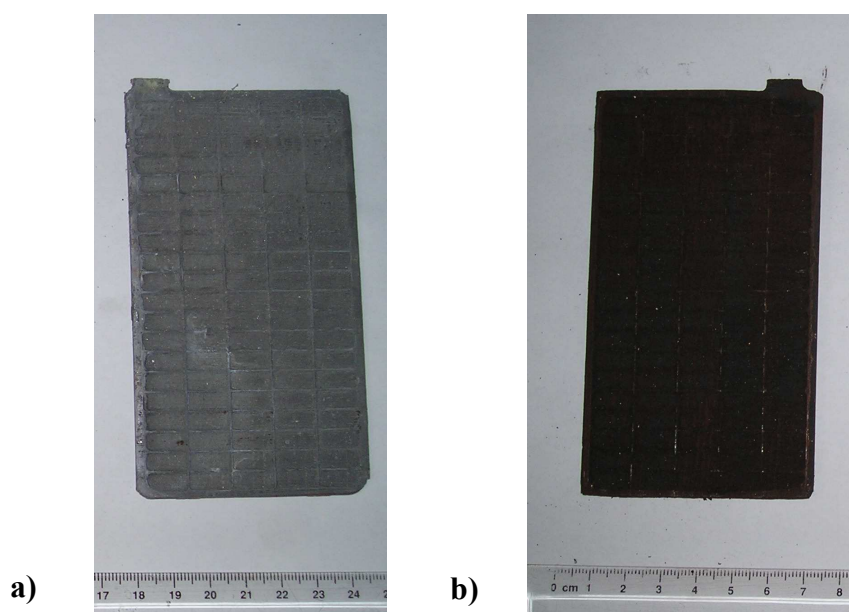


Figura 3.22. Placas después del proceso de formación a) Placa negativa b) Placa positiva.

3.5.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS ACTIVAS

En este apartado se describen las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de las materias activas antes y después de los diferentes ensayos de ciclos de vida.

Una vez finalizado el ensayo de vida por alcanzar el criterio de fallo establecido, la batería se sometió a una recarga completa antes de proceder a su desguace. Se lavaron las placas con abundante agua para eliminar el ácido sulfúrico presente y la placa positiva se secó en estufa y se trituró, mientras que la placa negativa se secó a vacío y no se pulverizó con el objeto de evitar su oxidación. Posteriormente se procedió al análisis de los materiales activos, para poder determinar el mecanismo de degradación de los mismos y las causas de fallo de las baterías.

Con la intención de estudiar el grado de envejecimiento de las placas, se emplearon técnicas de caracterización química (análisis de PbO_2 y PbSO_4), física (BET y porosidad), y estructural-morfológica (SEM, microscopio óptico y Difracción de Rayos X), comparando los valores con los obtenidos de aquellos electrodos que sólo realizaron ensayos eléctricos iniciales como valores de referencia para disponer de información sobre los mecanismos de envejecimiento correspondientes.

3.5.1.- Técnicas de caracterización físico-químicas

3.5.1.1.- Determinación de PbO_2 y PbSO_4

El contenido de PbO_2 en la materia activa positiva se determinó mediante una valoración REDOX iodimétrica con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, mientras que el contenido de PbSO_4 en la materia activa positiva y negativa fue determinado por gravimetría mediante la precipitación de BaSO_4 con BaCl_2 en medio ácido clorhídrico.

3.5.1.2.- Determinación de la superficie específica (BET)

Las medidas de adsorción de gases son ampliamente utilizadas para la determinación del área superficial y de la distribución del tamaño de poro de una gran variedad de sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y materiales de construcción.

La superficie específica o área superficial se define como el número de metros cuadrados que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido. El área superficial de las placas de una batería de plomo-ácido es un parámetro que influye en las

prestaciones de las baterías y que varía a lo largo de la vida según las condiciones de trabajo de los electrodos. Con el objeto de mejorar las prestaciones de una batería convendría disponer de un material con alta superficie específica como electrodo. Esta característica aumenta la capacidad de la materia activa para interactuar electroquímicamente con el electrolito ácido, pero si la superficie específica fuera demasiado elevada, la batería podría deteriorarse muy rápidamente por la pérdida de cohesión de la materia activa en las placas en los sucesivos ciclos de carga – descarga. Por otro lado, si la superficie específica de las placas fuera demasiado baja, no alcanzarían a dar la tensión de trabajo necesaria para operar adecuadamente⁵².

La determinación de la superficie activa en las muestras de electrodos ensayados se llevó a cabo mediante el método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), técnica que determina el área superficial de la muestra en función de su capacidad de adsorción de helio con nitrógeno como gas de transporte^{13,53}. Esta técnica también permite calcular el volumen total de los poros⁵⁴. El equipo empleado fue un sortómetro *MICROMERITICS modelo FlowSorb II 2300*.

A pesar de que la caracterización de sólidos porosos mediante técnicas de adsorción de gases tienen más de medio siglo de existencia, continúan en plena vigencia, como lo demuestra el hecho de existir recomendaciones de la IUPAC para dicha caracterización⁵⁵.

3.5.1.3.- Porosimetría de mercurio

La porosidad de la placa positiva aporta información acerca de la capacidad de almacenar ácido sulfúrico y también del grado de cohesión entre las partículas que forman la placa positiva de las baterías y, por tanto, de su capacidad conductora. El equipo empleado fue el porosímetro por intrusión de mercurio *MICROMERITICS Modelo 9310*.

3.5.2.- Técnicas de caracterización estructurales – morfológicas

3.5.2.1.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)^{56,57}

Esta técnica, que permite conocer la estructura real de las placas en términos de morfología y homogeneidad, consiste en irradiar la muestra mediante un haz de electrones, parte de los cuales se absorben, pero otros producen radiaciones que facilitan información acerca de la microestructura de la superficie estudiada. La muestra se sometió a un recubrimiento con una fina capa de oro con dos objetivos; aumentar su conductividad y reducir el efecto de la carga eléctrica que se crea en la superficie de la muestra cuando se incide con un haz de electrones de alta energía. Para el recubrimiento se necesitó una fuente

de alimentación en corriente continua regulable de 1 a 3 kV, conectada por un lado a la lámina de oro y por otra parte al portamuestras, el conjunto va acoplado a una bomba de vacío. La introducción de un gas inerte como el argón en la campana de vacío provoca que los átomos de argón impacten con la lámina de oro y se desprendan átomos que son atraídos por la muestra sobre la cual quedan depositados.

Las imágenes fueron obtenidas utilizando los Microscopios electrónicos de Barrido *Philips Modelo XL30* e *Hitachi S-3000N modelo INCAx-sight*, del Servicio Interdisciplinar de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

3.5.2.2.- Difracción de Rayos X^{58,59}

El estudio de las distintas líneas que aparecen en un diagrama de difracción de rayos X, es uno de los mejores métodos para obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en el material cristalino. Cabe destacar el carácter no destructivo de esta técnica, lo que permite la recuperación de la muestra analizada.

Para el estudio de la composición de las fases cristalinas en la materia activa positiva se analizó el difractograma de Rayos X mediante el programa *PEAKS*^{®60} que permitió la determinación cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas presentes en la materia activa positiva envejecida (α -PbO₂ y β -PbO₂), antes y después de ser sometidas a ciclos de carga / descarga a intensidad moderada, utilizando un difractómetro de 2 círculos independientes *SIEMENS D5000* junto con un software *DIFFRACT-AT V3.00* para la adquisición y el tratamiento de datos. Las muestras de las placas positivas analizadas fueron molidas previamente hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 20 μ m.

3.5.2.3.- Microscopía óptica

El estudio mediante un microscopio óptico de la estructura del gel envejecido nos permitió observar los diferentes grados de degradación del electrolito según su naturaleza. Las imágenes fueron obtenidas utilizando el Microscopio óptico *LEICA DM4000B* junto con un software *LEICA IM50* de adquisición de imagen, del Instituto Tecnológico de Valencia (ITV-CSIC).

Bibliografía del Capítulo 3

- ¹ R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York (1976).
- ² A. Yoshida, *The Colloidal Chemical Of Silica*, Advance In Chemistry, Series 234, Oxford University Press, Oxford (1994).
- ³ www.degussa.com
- ⁴ Basic Characteristics of Aerosil, *Technical Bulletin Pigments*, Degussa AG, Frankfurt, No 11 (1997).
- ⁵ J. Kwasnik, J. D. Milewski, T. Pukacka, B. Szczesniak., *J. Power Sources* **42** (1993) 165-171.
- ⁶ V. M. Gun'ko, E. F. Voronin, E. M. Pakhlov, V. I. Zarko, V. V. Turov, N. V. Guzenko, R. Leboda, E. Chibowski, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **166** (2000) 187-201.
- ⁷ Patent Degussa, RFN 1 066 52; 1 103 313; 1 156 918.
- ⁸ L. Torcheux, P. Lailler., *J. Power Sources* **95** (2001) 248-254.
- ⁹ D.W.H. Lambert, P.H.J. Greenwood, M.C. Reed, *J. Power Sources* **107** (2002) 173-179.
- ¹⁰ C. Francia, M. Maja, L. Solarino, P. Spinelli, L. Torcheux, P. Lailler, *J. Electrochem. Soc.* **150** (6) A826-A834 (2003).
- ¹¹ Patent Cab-O-Sil, US. 3,086,851; 3,103,495.
- ¹² H. Tuphorn., *J. Power Sources* **31** (1990) 57-67.
- ¹³ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **60** (1938), 309-319.
- ¹⁴ D. Tunison, U. S. patent 5,342,597 (1994).
- ¹⁵ J. Eisenlauer, E. Killmann, *J. Coll. Interface Sci.* **74** (1980) 108-119.
- ¹⁶ K. Loftman, U. S. patent 2,984,629 (1961).
- ¹⁷ G. Miller, U. S. patent 5,246,624 (1993).
- ¹⁸ G. Matthew, D. Elsner, *Metallurgical Transactions*, 8B (1997) 73-83.
- ¹⁹ T. Xu, N. Kob, R. S. Drago, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Amer. Chem. Soc.* **119** (1997), 12231-12239.
- ²⁰ G. W. Mao, A. Sabatino, U. S. patent 3,948,680 (1976).
- ²¹ G. W. Mao, A. Sabatino, U. S. patent 3,988,165 (1976).
- ²² A. Ponton, S. Warlus, P. Griesmar, *J. Colloid. Interf. Sci.* **249** (2002) 209-216.
- ²³ J. Park, S. B. Park, S. Yang, W. H. Hong, C. R. Choi, J. H. Kim, *J. Non-Crystalline Solids* **351** (2005) 2352-2357.
- ²⁴ W. J. Hamer, H. S. Harned, *J. Amer. Chem. Soc.* **57** (1935), 27-33.
- ²⁵ W. C. Vosburgh, D. N. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.* **51** (1929), 2009-2019.
- ²⁶ D. N. Craig, G. W. Vinal, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **22** (1939), 55-70.
- ²⁷ D. N. Craig, G. W. Vinal, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **24** (1940), 475-490.
- ²⁸ A. J. deBethune, T. S. Licht, N. Swendeman. *J. Electroanal. Chem.* **106** (1959) 616-625.
- ²⁹ W. F. Giauque, E. W. Hornung, J. E. Kunzler, T. R. Rubin, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** (1960), 62-70.
- ³⁰ J. A. Duisman, W. F. Giauque, *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 562-573.
- ³¹ W. H. Beck, K. P. Singh, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday. Soc.* **55** (1959) 331-338.
- ³² S. J. Bone, K. P. Singh, W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* **4** (1961) 288-293.
- ³³ A. K. Covington, J. V. Dobson, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday. Soc.* **61** (1965) 2050-2056.
- ³⁴ A. K. Covington, J. V. Dobson, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday. Soc.* **61** (1965) 2057-2062.

- ³⁵ C. Mantell, *Batteries and Energy Systems*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York (1983).
- ³⁶ J. P. Carr, N. A. Hampson, R. Taylor. *J. Electroanal. Chem.* **33** (1971) 109-120.
- ³⁷ J. Burbano, A. C. Simon, E. Willihnganz en P. Delahay y C. W. Tobias (Eds), *Adv. Electrochem.* **8** (1971), 157-251.
- ³⁸ K. McGregor, *J. Power Sources* **59** (1996) 31-43.
- ³⁹ S. S. Abd El Rehim, A. M. Abd El-Halim, E. E. Foad, *Surface Technology* **21** (1984) 161-167.
- ⁴⁰ R. L. Deutscher, S. Fletcher, J. A. Hamilton, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 585-589.
- ⁴¹ A. Czerwinski, M. Zelazowska, M. Grden, K. Kuc, J. D. Milewski, A. Nowacki, G. Wójcik, M. Kopczyk. *J. Power Sources* **85** (2000) 49-55.
- ⁴² J. M. Pingarrón, P. Sánchez, *Química electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones*, ed. Síntesis, (1999).
- ⁴³ P. Mauracher, E. Karden, *J. Power Sources* **67** (1997) 69-84.
- ⁴⁴ F. Huet, *J. Power Sources* **70** (1998) 59-69.
- ⁴⁵ E. Karden, S. Buller, R. W. De Doncker, *J. Power Sources* **85** (2000) 72-78.
- ⁴⁶ J. R. McDonald, W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy*, Ed. J. R. McDonald, John Wiley & Sons, New York (1987).
- ⁴⁷ J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc* **44** (1948) 327-338.
- ⁴⁸ M. Sluyters-Rechbach, J. H. Sluyters, *Electroanal. Chem.* **4** (1970) 1-128.
- ⁴⁹ D. Berndt, *J. Power Sources* **100** (2001) 29-46.
- ⁵⁰ R.H. Newnham, W. G. A. Balasing, *J. Power Sources* **59** (1996) 137-141.
- ⁵¹ P. T. Moseley, D. A. J. Rand, *J. Power Sources* **133** (2004) 104-109.
- ⁵² H. Stanley, T. Thornton. *17th Annual Battery Conference on Applications and Advances*, California, Enero 2002.
- ⁵³ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Applied Chem.* **57** (1985) 603-619.
- ⁵⁴ I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.* **37** (1915) 417.
- ⁵⁵ J. Rouquero, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicore, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1739-1758.
- ⁵⁶ H. R. Went, *Electron Microscopy in Mineralogy*, New York, 1976.
- ⁵⁷ H. Hearle, J. Sparrow, M. Cross, *The use of the scanning electron microscope*, Pergamon Press, 1972.
- ⁵⁸ I. C. Noyan, J. B. Cohen, *Residual stress: Measurement by diffraction and interpretation*, Springer, New York, 1987.
- ⁵⁹ L. V. Azaroff, M. J. Buerger, *The Powder Method in X-Ray crystallography*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- ⁶⁰ R.J. Hill, A.M. Foxworthy, R.J. White; *J. Power Sources* **32** (1990) 315-328.

4.- Resultados y discusión.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se van a mostrar los resultados del trabajo experimental realizado para el desarrollo de baterías de plomo – ácido reguladas mediante válvula con tecnología de electrolito gelificado. El capítulo está estructurado como sigue:

- Inicialmente se estudió la cinética del proceso de gelificación del ácido sulfúrico mezclado con diferentes compuestos en base sílice.
- Posteriormente se evaluó el funcionamiento electroquímico de las formulaciones de sílice en comparación con ácido sulfúrico diluido.
- A continuación se siguieron dos líneas de trabajo:
 - Preparación de prototipos de baterías con placas formadas en seco y llenadas con los electrolitos seleccionados y se ensayaron según diferentes perfiles de trabajo (ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC y ensayo de ciclos *Stop&Start* 2+1% DOD, 80% SOC), simulando su operación en diferentes aplicaciones de automoción.
 - Con aquéllos electrolitos que presentaron cinéticas de gelificación más lentas, se prepararon prototipos de baterías con placas sin formar y se llevó a cabo la formación de las placas dentro de las baterías directamente con la mezcla específica de ácido sulfúrico y sílice (en estado líquido). Finalmente se sellaron los prototipos y se ensayaron sus prestaciones iniciales (capacidad y arranque en frío) y su durabilidad en ciclos de trabajo en estado parcial de carga (ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC).
- Finalmente, se llevó a cabo el desguace de las baterías con la intención de analizar la composición de sus placas y establecer en cada caso los procesos de degradación de los materiales activos y los consiguientes modos de fallo de las baterías.

4.1.- ESTUDIO DEL ELECTROLITO

4.1.1.- Estudio cinético

En este apartado se describe el estudio de las propiedades de gelificación de los electrolitos preparados a partir de compuestos comerciales con base sílice. Este estudio cinético complementa el elaborado previamente con un número más reducido de compuestos en el mismo grupo de trabajo¹.

La preparación del electrolito – gel se ha llevado a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en capítulos previos. Los parámetros estudiados han sido la concentración del ácido sulfúrico y su temperatura inicial en el momento de la mezcla de componentes, así como la concentración de sílice. Así, en el resumen de resultados mostrado en la tabla 4.1, se indica el tiempo en que tarda en iniciarse la gelificación desde la mezcla de componentes, y que corresponde al momento en que el electrolito empieza a presentar resistencia a ser atravesado por la bolita de plomo (comienzo), el momento en que el proceso termina y, por tanto, dicha resistencia se vuelve constante (final) y, a partir de los valores anteriores, la velocidad del proceso de endurecimiento en términos de su duración neta.

Para elaborar las gráficas que se presentan en este apartado se seleccionaron sólo aquéllos experimentos que ilustran mejor el comportamiento de gelificación de los diferentes formulados, por esta razón, solo se incluyen aquéllos cuyos resultados fueron más significativos.

En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se representa la evolución del proceso de gelificación de los diferentes tipos de formulaciones agrupados por la familia del compuesto de origen, como sílices pirogénicas, dispersiones acuosas de las mismas o sílices coloidales, respectivamente.

Tabla 4.1. Parámetros del proceso de gelificación para diferentes agentes gelificantes basados en SiO₂ en medio ácido sulfúrico.

Compuesto	[SiO ₂] (%)	Densidad de ácido (g/cm ³)	T _i (±2°C)	Gelificación		
				Comienzo (min)	Final (min)	Duración (min)
<i>Compuestos de sílice pirogénica en polvo</i>						
SP1	6	1.285	0	56	106	50
	6	1.285	-7	105	165	60
	6	1.300	-7	50	75	25
	6	1.300	-12	115	190	75
SP2	6	1.285	0	13	35	22
	4	1.285	0	78	150	72
	2	1.285	0	-	-	-
SP3	4	1.285	-7	65	170	105
	4	1.300	-7	49	98	49
SP4	5	1.285	-7	184	300	116
SP5	4	1.285	-7	-	-	-
	4	1.300	-7	-	1440	-
	5	1.300	-12	76	180	104
	6	1.285	-7	82	160	78
SP6	6	1.300	-7	112	227	115
<i>Dispersiones acuosas de sílice pirogénica</i>						
DSP1	6	1.300	-7	418	1544	1126
DSP2	6	1.300	-12	282	428	146
DSP3	4	1.300	-7	-	6000	-
	6	1.300	-7	92	318	226
DSP4	4	1.300	-7	302	449	147
DSP5	3.5	1.300	-7	-	1440	-
DSP6	6	1.300	-7	-	-	-
DSP7	6	1.300	-7	94	320	226

Tabla 4.1. (cont.) Parámetros del proceso de gelificación para diferentes agentes gelificantes basados en SiO₂ en medio ácido sulfúrico.

Compuesto	[SiO ₂] (%)	Densidad de ácido (g/cm ³)	T _i (±2°C)	Gelificación		
				Comienzo (min)	Final (min)	Duración (min)
<i>Compuestos de sílice coloidal</i>						
<i>DSC1</i>	1.5	1.300	-7	70	78	8
	2	1.285	-7	48	55	7
	2	1.300	-7	28	33	5
	2	1.300	0	13	18	5
	2.5	1.300	-7	20	32	12
	3	1.285	-7	16	20	4
	3	1.300	-19	12	17	5
	3	1.300	-7	5	7	2
<i>DSC2</i>	4	1.300	-7	249	302	53
	6	1.285	-7	135	157	22
	6	1.300	-7	125	163	38
<i>DSC3</i>	6	1.300	-7	149	196	47

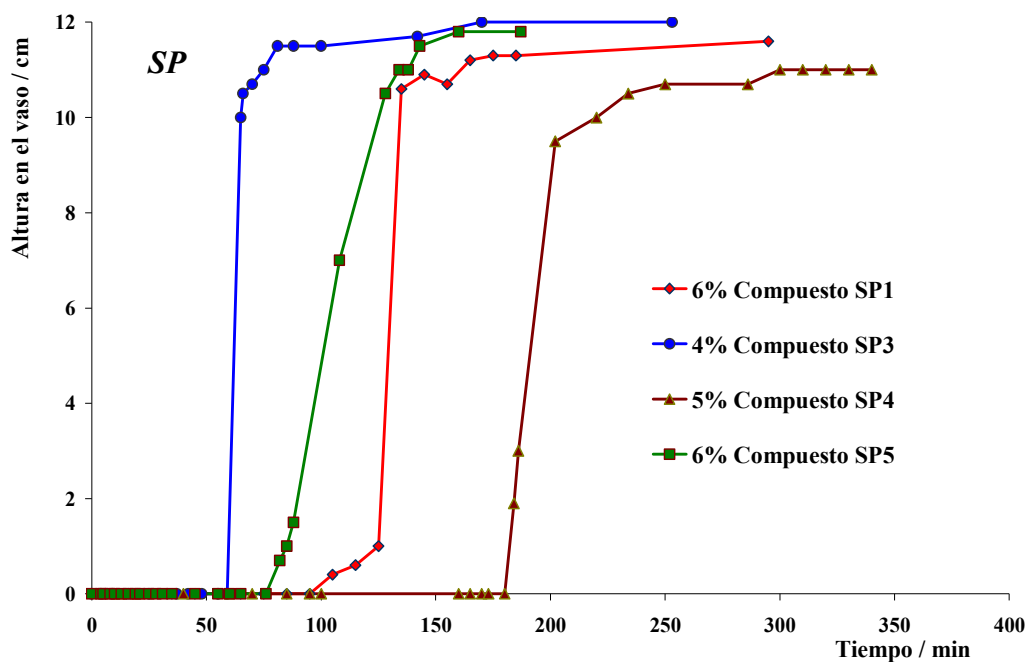


Figura 4.1. Representación gráfica de la evolución de la gelificación de electrolitos preparados con sílice pirogénica en polvo. Temperatura inicial: -7±2°C, y densidad final del ácido sulfúrico: 1.285 g/cm³.

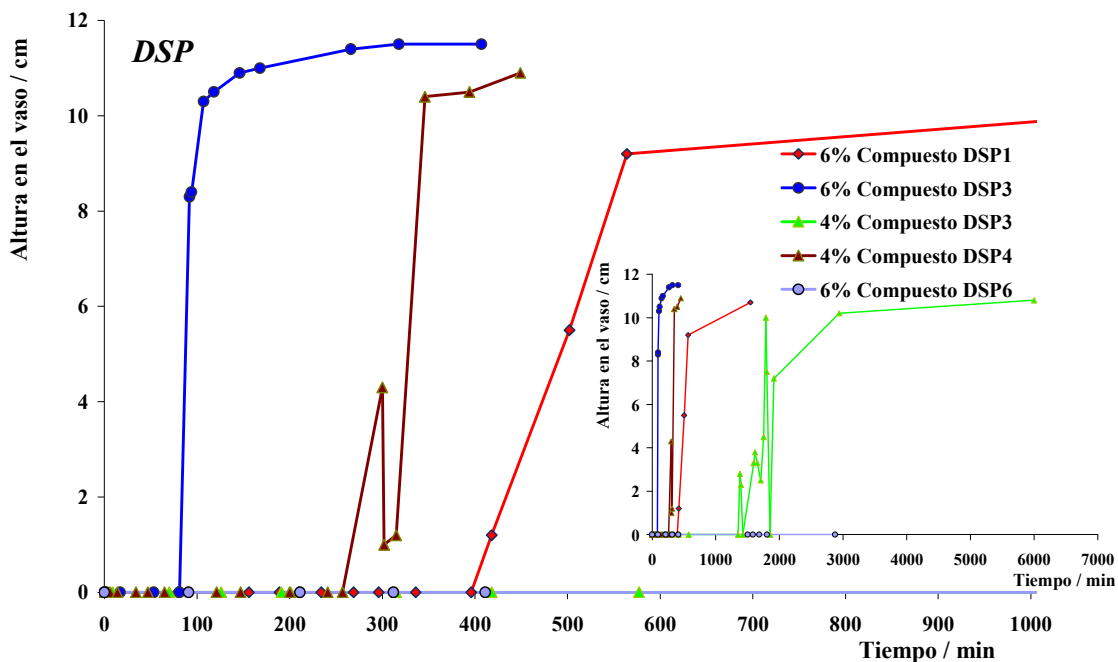


Figura 4.2. Representación gráfica de la evolución de la gelificación de electrolitos preparados con dispersiones acuosas de sílice pirogénica. Temperatura inicial: $-7\pm 2^{\circ}\text{C}$, y densidad final del ácido sulfúrico: 1.300 g/cm^3 .

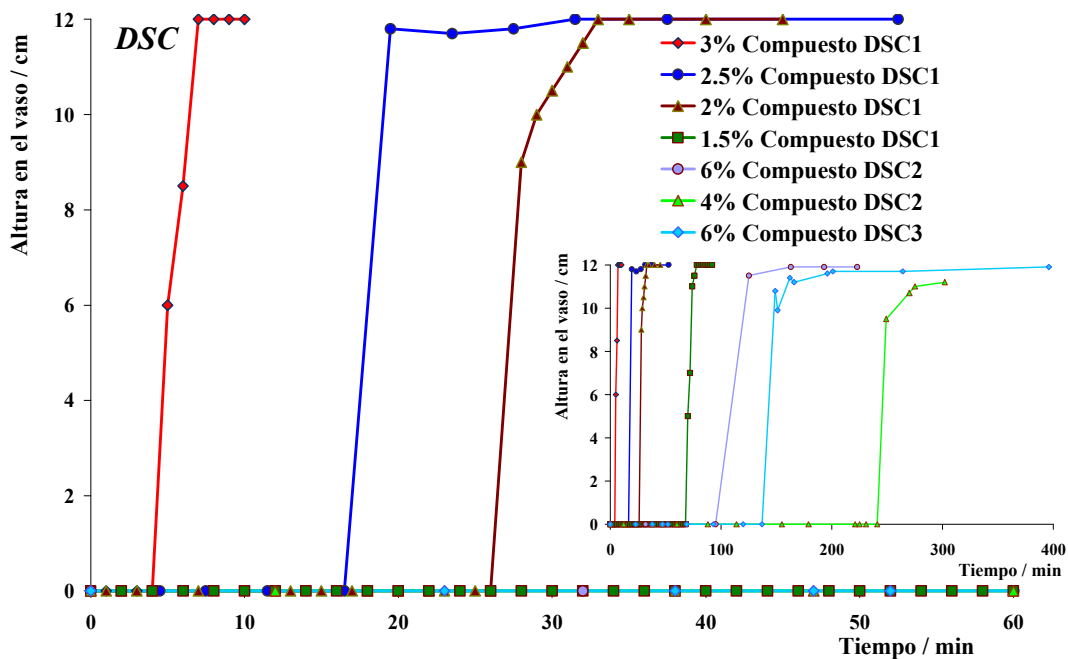


Figura 4.3. Representación gráfica de la evolución de la gelificación de electrolitos preparados con compuestos de sílice coloidal. Temperatura inicial: $-7\pm 2^{\circ}\text{C}$, y densidad final del ácido sulfúrico: 1.285 g/cm^3 .

En términos de duración neta del proceso de endurecimiento del gel resultante, se observan diferencias significativas entre las familias de compuestos estudiados. Así, mientras las dispersiones acuosas de sílice pirogénica fueron las que mostraron procesos de gelificación más lentos, empleando más de 2.5 horas, los formulados preparados a partir de sílice pirogénica en polvo y de sílice coloidal precisaron para gelificar periodos de tiempo inferiores, principalmente estos últimos; las sílices pirogénicas en polvo entre 25 minutos y 2 horas, y las sílices coloidales entre 2 minutos y 1 hora.

Respecto al inicio de la gelificación, las diferencias no son tan acusadas, en general el proceso comenzó antes para las sílices coloidales y las sílices pirogénicas en polvo (a los 5 minutos y a las 2 horas, respectivamente), que para las dispersiones acuosas de estas últimas para las que el proceso comenzó a la hora y media para los formulados más rápidos, y a las 5 horas para los más lentos.

Las diferentes características observadas en las propiedades de gelificación dentro de los compuestos de igual naturaleza sugieren que la cinética depende, en cierta medida, de la concentración del ácido sulfúrico, de su temperatura inicial en el momento de la mezcla de componentes, y de la concentración de sílice. Por esta razón, en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se ha representado la influencia ejercida por las anteriores variables en las propiedades de gelificación de algunos de los formulados en base sílice. De esta forma, la diferencia en la evolución de la gelificación sólo puede ser debida al efecto de la variable modificada.

Como se puede deducir a partir de las figuras, aumentando cualquiera, la concentración de sílice o la densidad del ácido sulfúrico, se adelanta el inicio de la gelificación. No obstante, es necesario un contenido mínimo en sílice para que se produzca dicho proceso.

Asimismo, disminuir la temperatura inicial del ácido (de 0 a $-7\pm 2^\circ\text{C}$) retrasa el inicio de la gelificación y ralentiza sensiblemente el proceso de endurecimiento.

A pesar de que la importancia de las variables estudiadas sobre las propiedades de gelificación de los formulados es notoria, no es posible establecer una relación del tipo; $\% \text{SiO}_2$ vs. tiempo de gelificación o $\% \text{H}_2\text{SO}_4$ vs. tiempo de gelificación, etc. para cada tipo de compuesto. Sin embargo, y aunque no se ha efectuado un estudio exhaustivo de estas variables con todos los compuestos, parece razonable, a la vista de los resultados obtenidos, prever que ejercerán la misma influencia en todos los formulados estudiados.

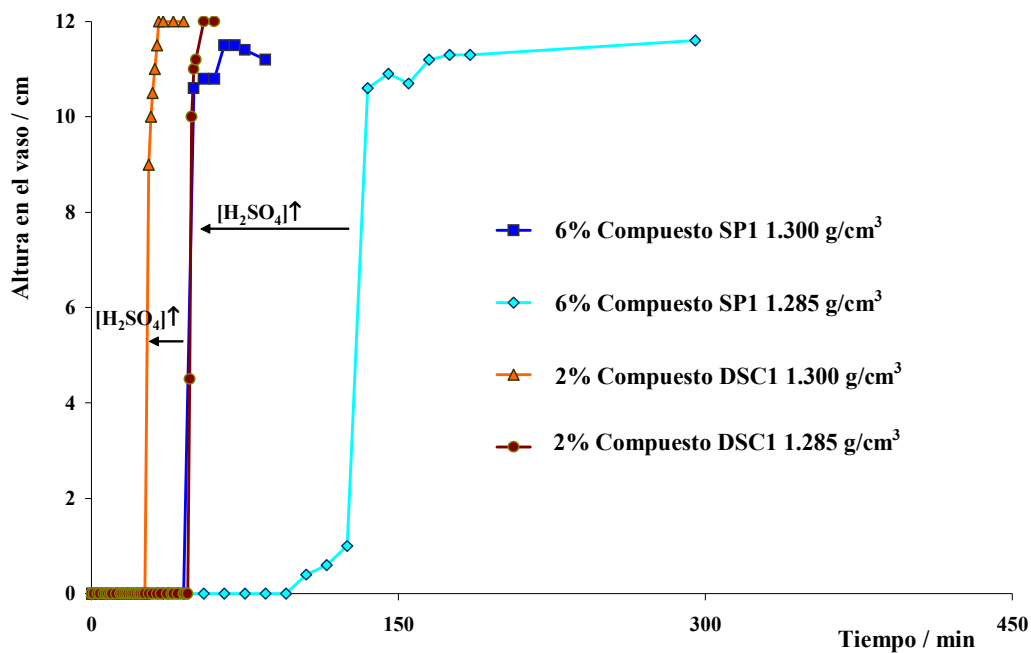


Figura 4.4. Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la gelificación. Temperatura inicial: $-7\pm 2^{\circ}\text{C}$.

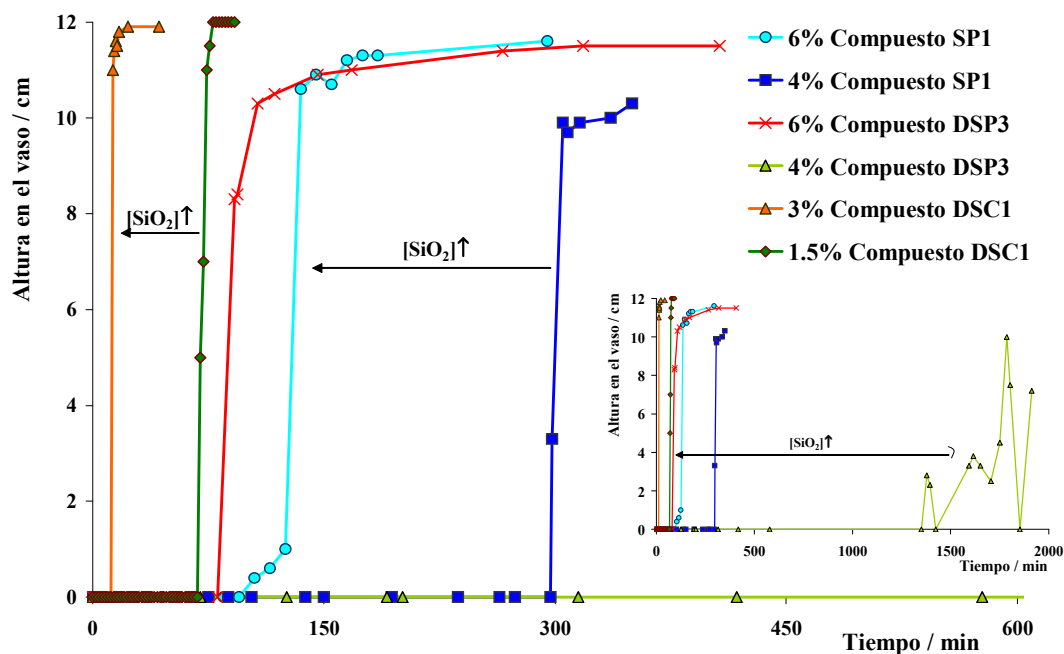


Figura 4.5. Influencia de la concentración de sílice en la gelificación. Temperatura inicial: $-7\pm 2^{\circ}\text{C}$, y densidad final del ácido sulfúrico: 1.300 g/cm^3 .

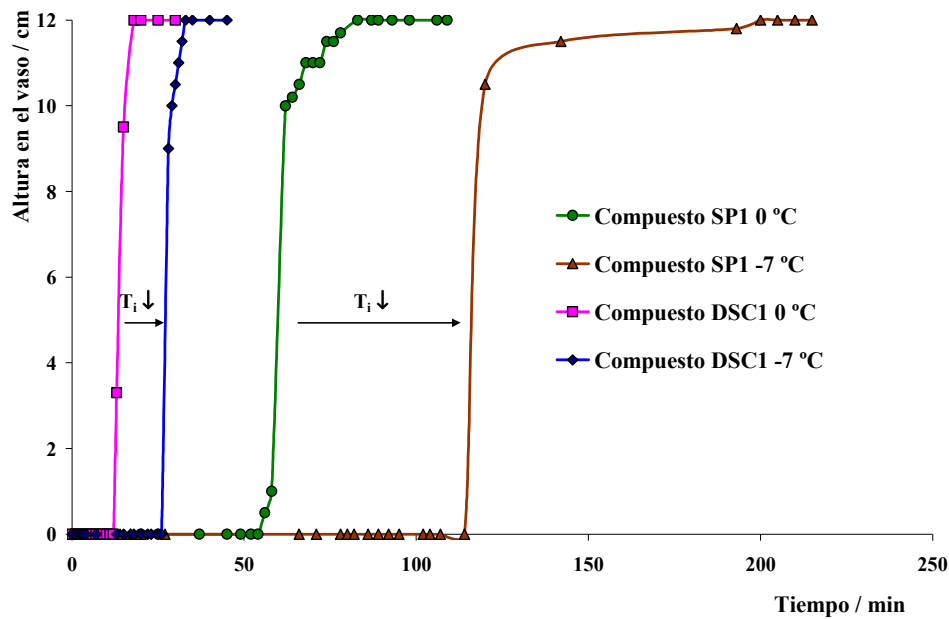


Figura 4.6. Influencia de la temperatura inicial del ácido sulfúrico en la gelificación. Densidad final del ácido sulfúrico: 1.300 g/cm^3 .

Para completar el análisis de las características del proceso de gelificación con los diferentes compuestos estudiados, se han incluido las figuras 4.7 y 4.8 que permiten comparar las propiedades reológicas de aquéllos compuestos de sílice con características nominales similares (en términos de superficie específica y tamaño de partícula) pero con naturaleza diferente.

En este sentido puede destacarse que, en líneas generales, los formulados preparados a partir de compuestos con elevada superficie específica, requieren menor concentración de sílice para desarrollar una adecuada estructura de gel, y lo hacen en menos tiempo (duración e inicio), que los de baja superficie específica.

Llevando a cabo un análisis por categorías, se observa que dentro del grupo de compuestos de baja superficie específica ($90\text{-}250 \text{ m}^2/\text{g}$, figura 4.7), la velocidad de gelificación fue menor para los formulados preparados a partir de sílice coloidal (entre 20 minutos y 1 hora), ligeramente mayor para las sílices pirogénicas en polvo (entre 25 minutos y 2 horas), mientras las dispersiones de sílice pirogénica fueron las que más tiempo emplearon en completar el endurecimiento desde el inicio del mismo (más de 2.5 horas).

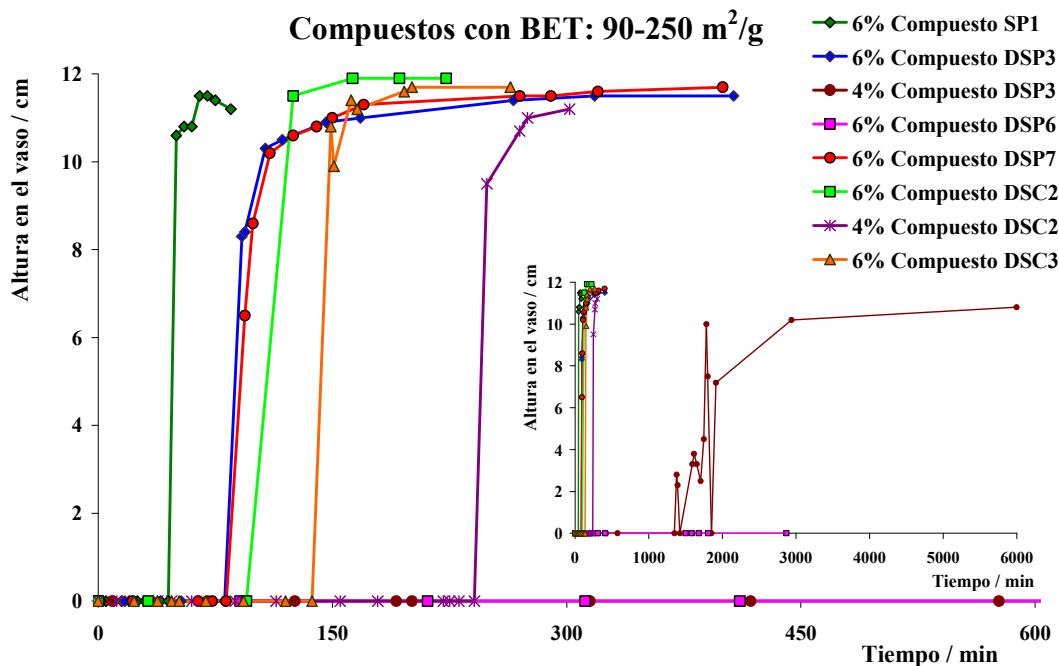


Figura 4.7. Representación gráfica de la evolución de la gelificación de electrolitos preparados con sílice (BET: 90-250 m²/g). Temperatura inicial: $-7\pm 2^{\circ}\text{C}$, y densidad final del ácido sulfúrico: 1.300 g/cm³.

Sin embargo, en términos del tiempo que transcurre desde que se mezclan los componentes hasta el inicio de la gelificación, para el mismo grupo de compuestos (baja superficie específica), los resultados dependieron de la concentración de sílice de cada formulado pero, en líneas generales, el endurecimiento empezó antes para los formulados preparados a partir de sílices pirogénicas en polvo (entre 1 y 3 horas), que para los demás, que tuvieron que esperar entre 2 y 4 horas las sílices coloidales, y entre 1.5 y 7 horas las dispersiones de sílice pirogénica.

Respecto a los compuestos con pequeño tamaño de partícula (mayor superficie específica; 300-750 m²/g, figura 4.8), y en relación con la duración de la gelificación, se observó la misma tendencia que para el anterior grupo. Así, la duración neta de la gelificación fue inferior a 10 minutos para las sílice coloidales, entre 20 y 105 minutos para las sílices pirogénicas en polvo y aproximadamente 2.5 horas para las dispersiones de sílice pirogénica.

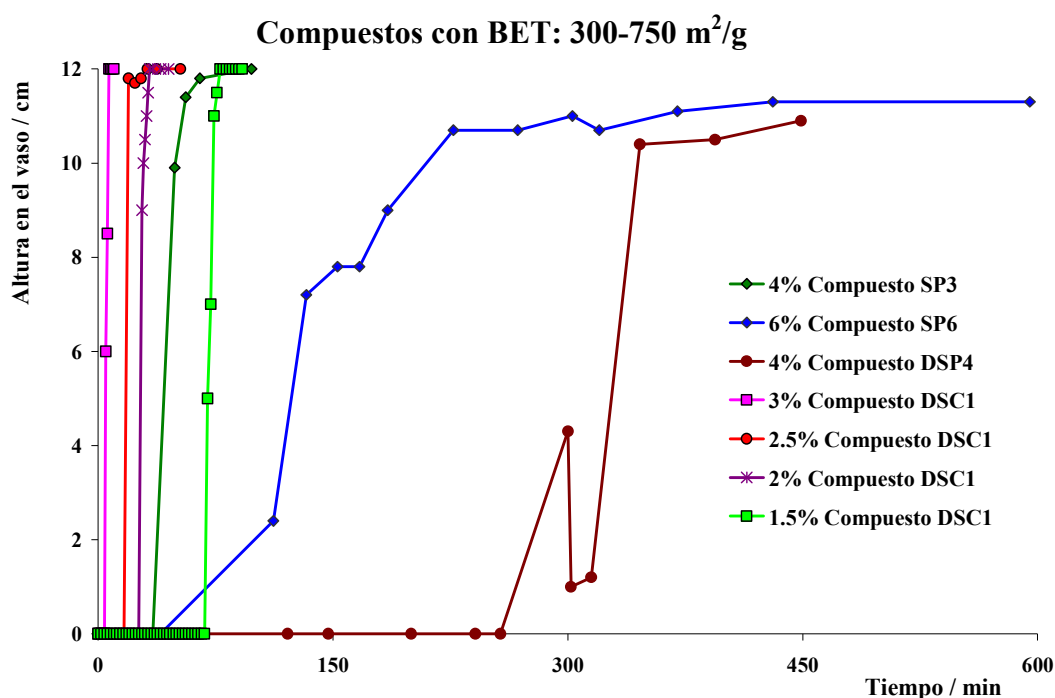


Figura 4.8. Representación gráfica de la evolución de la gelificación de electrolitos preparados con sílice (BET: 300-750 m²/g). Temperatura inicial: $-7\pm 2^{\circ}\text{C}$, y densidad final del ácido sulfúrico: 1.300 g/cm³.

En relación con el inicio de la gelificación en los compuestos con alta superficie específica, se observan claras diferencias entre las sílices coloidales y las sílices pirogénicas en polvo (entre 5 minutos y 2 horas), frente a las dispersiones de sílice pirogénica en las que han de pasar más de 5 horas para que se aprecie un aumento en la viscosidad de la mezcla.

Como consecuencia de la lenta cinética de gelificación mostrada por los preparados de naturaleza dispersión de sílice pirogénica, la determinación experimental tanto del inicio como del final de la gelificación en estos formulados no fue tarea fácil. Este hecho puede estar asociado al menor grado de aglomeración que presentan los compuestos de origen, y que finalmente dan lugar a preparados con menor viscosidad. Sin embargo, esta característica les confiere notables cualidades para su aplicación en los ensayos de formación directa de las baterías.

Por el contrario, los electrolitos preparados a partir de sílices coloidales destacan por la alta velocidad y por el corto tiempo de comienzo de la gelificación mostrados, especialmente el Compuesto DSC1, lo cual se puede explicar por la alta superficie específica del compuesto de partida (750 m²/g), casi el doble que la de los demás compuestos comerciales estudiados. En cualquier caso, si la alta velocidad de gelificación de este formulado causara problemas en el proceso de introducción del electrolito en los prototipos de baterías, la reducción de la

concentración de sílice permitiría retrasar el inicio de la gelificación manteniendo la velocidad, según los resultados observados.

La tabla 4.2 muestra la consistencia de algunos de los formulados preparados, mediante la medida del grado de penetración en el gel después de 24 horas desde la mezcla de componentes, de esta forma 120 mm (la altura del contenido del vaso) corresponde al valor máximo (menor “dureza”) y valores inferiores corresponden a los geles más “duros”.

Los resultados obtenidos permiten establecer que aunque los formulados preparados a partir de compuestos de sílice pirogénica en polvo presentan resistencia a la penetración por la bolita de plomo, indicando que la estructura del gel formado posee cierta consistencia, la mezcla de las sílices coloidales con ácido sulfúrico conduce a formulados cuya dureza relativa es notablemente mayor.

Por otro lado, las sílices pirogénicas en dispersión dan lugar a geles poco consistentes. Este hecho puede ser debido a que, con la intención de disponer del producto en estado líquido, las dispersiones se encuentran estabilizadas en medio acuoso mediante interacciones entre grupos hidroxilo y especies catiónicas, de manera que una vez mezclado con el ácido sulfúrico, estas interacciones podrían dificultar el proceso de agregación de partículas desarrollando una red tridimensional más “débil” que en el caso de sus homólogos en polvo con similares características nominales. Esto podría explicar también la lenta cinética de gelificación de este tipo de compuestos.

Finalmente, es interesante hacer un análisis del efecto de variables tales como la concentración de sílice, la temperatura de adición del ácido sulfúrico y la concentración final de este último, sobre la consistencia del electrolito resultante. De esta forma se puede comprobar que manteniendo fijas, en la preparación del electrolito, el resto de las condiciones experimentales, tanto el incremento de la concentración de sílice como de la densidad del ácido sulfúrico, da como resultado un gel más “duro”, lo cual es coherente con los trabajos realizados por *J. Park* y su grupo de colaboradores en 2005².

Del mismo modo, de los resultados indicados en la tabla 4.2 se puede destacar que, al emplear compuestos con alta superficie específica, manteniendo constante tanto la concentración de sílice, como la temperatura del ácido sulfúrico y su concentración, aumenta la dureza relativa del gel resultante, respecto a los compuestos con baja superficie específica.

Tabla 4.2. Medidas de penetración 24 horas después de la mezcla de componentes para diferentes agentes gelificantes basados en SiO₂ en medio ácido sulfúrico.

Compuesto	[SiO ₂] (%)	Densidad de ácido (g/cm ³)	T _i (±2°C)	Penetración (mm)
<i>Compuestos de sílice pirogénica en polvo</i>				
<i>SP1</i>	6	1.285	-7	18
	6	1.300	-7	4
	6	1.300	-12	13
<i>SP2</i>	2	1.285	0	120
<i>SP5</i>	5	1.300	-12	16
<i>SP6</i>	6	1.300	-7	45
<i>Dispersiones acuosas de sílice pirogénica</i>				
<i>DSP1</i>	6	1.300	-7	76
<i>DSP2</i>	6	1.300	-12	42
<i>DSP3</i>	4	1.300	-7	66
	6	1.300	-7	21
<i>DSP4</i>	4	1.300	-7	52
<i>DSP5</i>	3.5	1.300	-7	120
<i>DSP6</i>	6	1.300	-7	120
<i>DSP7</i>	6	1.300	-7	19
<i>Compuestos de sílice coloidal</i>				
<i>DSC1</i>	2.5	1.300	-7	1
	3	1.300	-19	0
	3	1.300	-7	0
<i>DSC2</i>	4	1.300	-7	26
	6	1.300	-7	12
<i>DSC3</i>	6	1.300	-7	17

A partir de los resultados del estudio cinético de los compuestos inorgánicos comerciales, se puede concluir lo siguiente:

- Las sílices coloidales incluso con menor concentración de SiO_2 , necesitan menos tiempo para desarrollar una adecuada estructura de gel, y lo hacen a mayor velocidad, que las sílices pirogénicas en polvo. Además, el gel resultante es más “duro”.
- Las dispersiones de sílice pirogénica presentan un proceso de gelificación lento, retrasando el inicio de la gelificación y disminuyendo la velocidad del proceso respecto a la sílice pirogénica de origen. Por otro lado, el gel resultante es menos consistente.
- El incremento de la concentración de ácido sulfúrico anticipa el inicio de la gelificación y da como resultado un gel más “duro”.
- El incremento de la concentración de sílice adelanta la gelificación y aumenta la dureza relativa del gel. Sin embargo es necesario un contenido mínimo en SiO_2 para obtener dicho gel con estructura adecuada³.
- Es posible retrasar el inicio de la gelificación disminuyendo la temperatura de adición del ácido sulfúrico.
- Empleando sílices con pequeño tamaño de partícula (mayor superficie específica) el inicio de la gelificación se adelanta y la dureza relativa del gel resultante aumenta.

La información obtenida a partir del estudio cinético resultó imprescindible para conocer las principales propiedades, en términos de lenta cinética de gelificación, de las dispersiones acuosas de sílice pirogénica para su aplicación en los ensayos de formación directa de las baterías. Asimismo, permitió conocer los límites de tiempo necesarios para el llenado de los prototipos de batería con cada formulado en base sílice. De esta forma, se establecieron las condiciones óptimas para la preparación del electrolito, que permitieran desarrollar una estructura de gel consistente sin dificultar el proceso de fabricación. Estas condiciones fueron aplicadas en la preparación del electrolito tanto en el estudio electroquímico, como en la fabricación de los prototipos de batería empleados en los ensayos eléctricos, y pueden verse detalladas a continuación:

- Concentración final de ácido sulfúrico: 1.300 g/cm³.
- Temperatura inicial de ácido sulfúrico: -7±2°C.
- Concentración de sílice en los formulados:
 - o Compuestos de sílice pirogénica en polvo, 4-6% SiO₂.
 - o Compuestos de sílice pirogénica en dispersión, 3.5-6% SiO₂.
 - o Compuestos de sílice coloidal, 1.5-6% SiO₂.

4.1.2.- Estudio electroquímico

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en capítulos previos. Los parámetros estudiados han sido la constante de difusión, la pendiente de *Tafel*, la densidad de corriente y los potenciales de evolución de oxígeno e hidrógeno, para un electrodo de plomo puro sumergido en los diferentes electrolitos gelificados. Asimismo, se realizaron medidas de EIS directamente en batería para evaluar los cambios que tienen lugar en el sistema electroquímico a diferentes estados de carga.

De la misma manera que en el apartado anterior, en las figuras se muestran sólo aquéllos experimentos que resultaron más significativos para el estudio.

4.1.2.1.- Voltametría Lineal y Voltametría Cíclica

La figura 4.9 muestra una comparación de voltagramas cíclicos obtenidos con un electrodo de plomo puro sumergido en algunos de los electrolitos gelificados junto con el obtenido en ácido sulfúrico. Como se puede observar, con la adición de compuestos de sílice no se aprecian cambios en forma de picos adicionales en los voltagramas que pudieran ser debidos a reacciones secundarias que dificultaran los procesos de oxidación y reducción del Pb⁰ en los electrolitos con sílice, solamente se aprecia una corriente constante de adsorción en algunos casos (sílices pirogénicas y dispersiones de sílice pirogénica) a potenciales más positivos que el pico anódico (Pb / PbSO₄). En resumen se puede afirmar que todos los compuestos estudiados basados en sílice son estables en las condiciones operativas de la batería.

Con la intención de conocer con más profundidad los procesos que tienen lugar durante la descarga de las placas negativas de las baterías (regulada por la transición del pico anódico Pb⁰ / PbSO₄), se ha llevado a cabo un estudio más profundo de las intensidades del

pico anódico en los diferentes compuestos de sílice. A continuación, en las figuras 4.10 y 4.11 puede verse una comparativa de las curvas de Voltametría Cíclica de algunos de los compuestos estudiados junto con el ácido sulfúrico, bajo diferentes velocidades de barrido (20 y 100 mV/s).

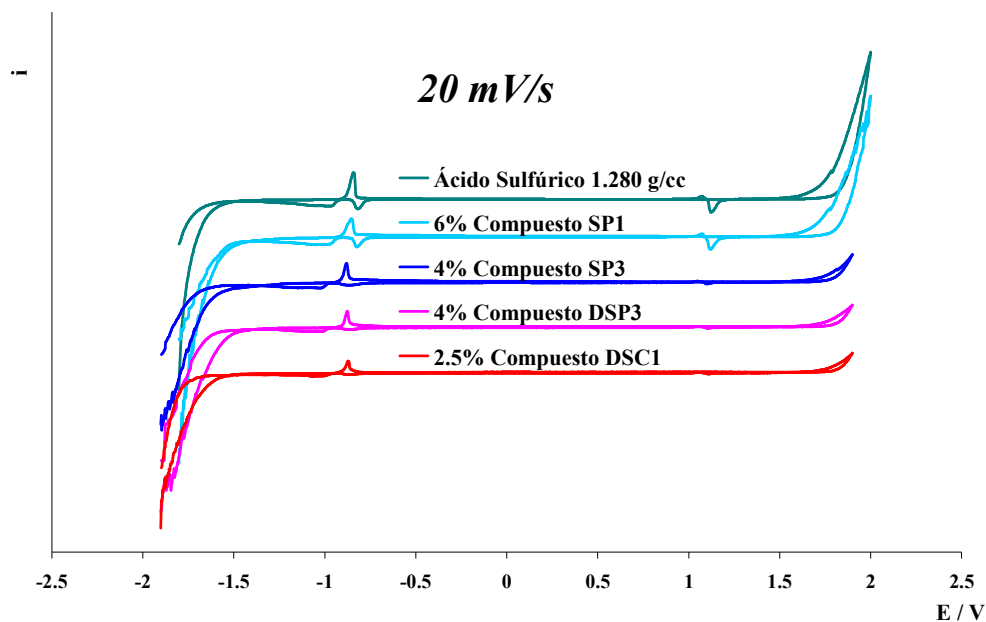


Figura 4.9. Voltagrama de un electrodo de trabajo de plomo en diferentes electrolitos a 20 mV/s empleando un electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso (MSE).

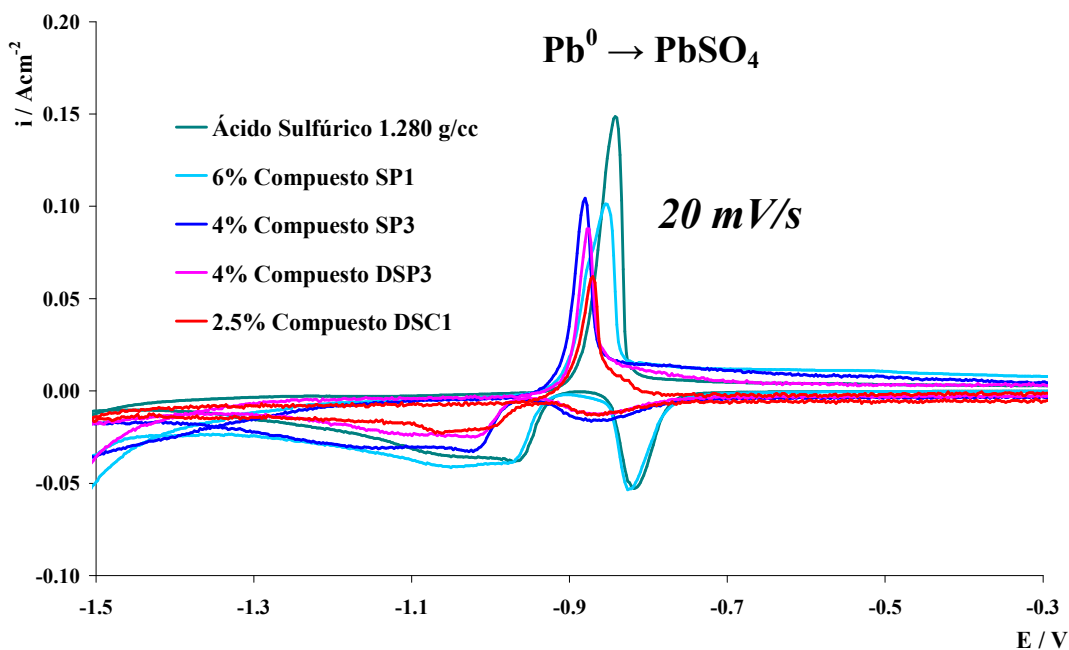


Figura 4.10. Voltagrama de un electrodo de trabajo de plomo en diferentes electrolitos a 20 mV/s empleando un electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso (MSE).

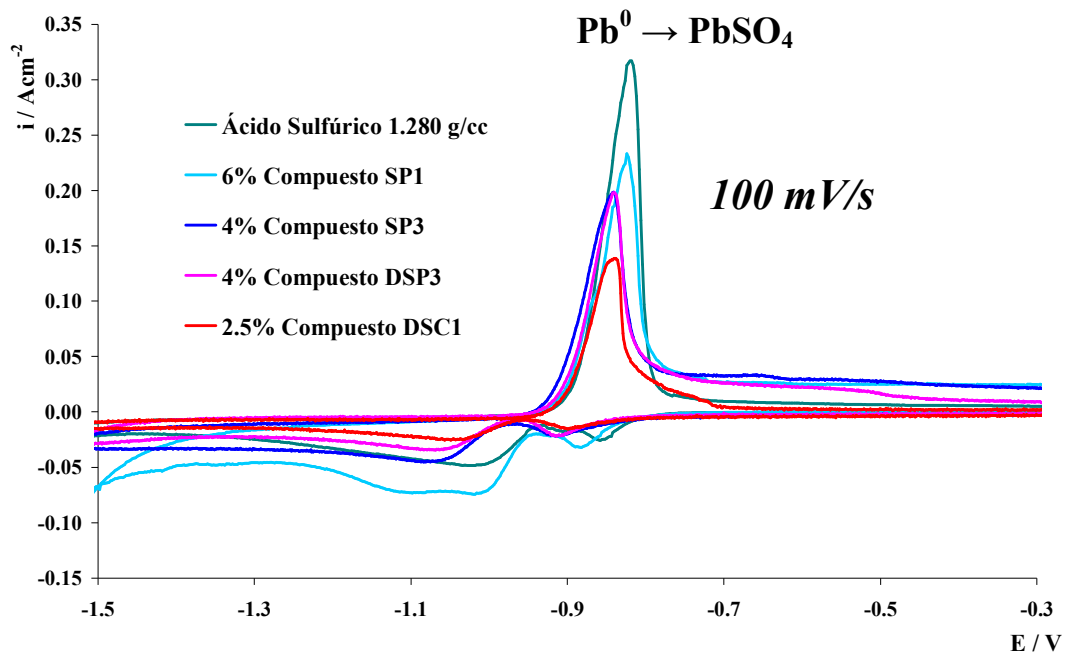


Figura 4.11. Voltagrama de un electrodo de trabajo de plomo en diferentes electrolitos a 100 mV/s empleando un electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso (MSE).

Las curvas registradas evidencian diferencias notables en la intensidad de pico anódico cuando comparamos el ácido sulfúrico con diferentes electrolitos⁴. Este efecto es tanto más significativo cuanto mayor es la velocidad de barrido y se cree que podría ser atribuido a dos factores: por un lado la sílice podría adsorber iones H^+ y SO_4^{2-} que se encuentran en el medio, reduciendo su actividad en las reacciones REDOX que facilitan la transformación de energía química en eléctrica dentro de la batería⁵, y por otro lado la estructura tridimensional más o menos ramificada que forma el gel podría dificultar el proceso de difusión iónica.

Además, se aprecia un ligero desplazamiento del potencial (E_p) del pico anódico cuando añadimos gel al ácido sulfúrico, así como la variación del mismo a diferentes velocidades de barrido. Esto último implica que el proceso de descarga de la batería (Proceso de Pb^0 a $PbSO_4$) no puede ser considerado como una reacción reversible⁶. Por tanto, esta reacción responde a un proceso irreversible que está definido por las siguientes ecuaciones:

$$i_p = (2.99 \cdot 10^5) \cdot n \cdot (\alpha \cdot n_a)^{1/2} \cdot D_o^{1/2} \cdot C_o^* \cdot V^{1/2} \quad [33]$$

$$E_p = E^{o'} - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \cdot \left(0.780 + \ln \left(\frac{D_o^{1/2}}{k^o} \right) + \ln \left(\frac{\alpha \cdot n_a \cdot F \cdot V}{R \cdot T} \right)^{1/2} \right) \quad [34]$$

donde i_p es la densidad de corriente del pico anódico, n es el número de electrones por molécula oxidada o reducida, α es el coeficiente de transferencia, n_a es el número de electrones implicados en la etapa determinante de la velocidad, V es la velocidad de barrido, C_0^* es la concentración de electrolito, D_0 es el coeficiente de difusión, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura, k^0 la constante de velocidad, E^0 el potencial normal del electrodo y E_p el potencial del pico anódico. Por lo tanto, la relación de i_p con $V^{1/2}$ debe ser lineal y proporcional al coeficiente de difusión del sistema electroquímico⁷.

La figura 4.12 muestra la relación lineal entre i_p y $V^{1/2}$ para diferentes geles (ejemplos de sílice pirogénica en polvo, dispersión de sílice pirogénica y sílice coloidal) y para el ácido sulfúrico. Por lo tanto, si en la celda electroquímica sólo cambiamos el electrolito y se fijan las demás condiciones experimentales, la diferencia entre las pendientes de los diferentes compuestos sólo puede ser debida a cambios en el coeficiente de difusión.

Como se puede deducir a partir de la figura, añadiendo sílice al electrolito se crea una estructura tridimensional que dificulta el transporte de iones, reduciendo el coeficiente de difusión del sistema.

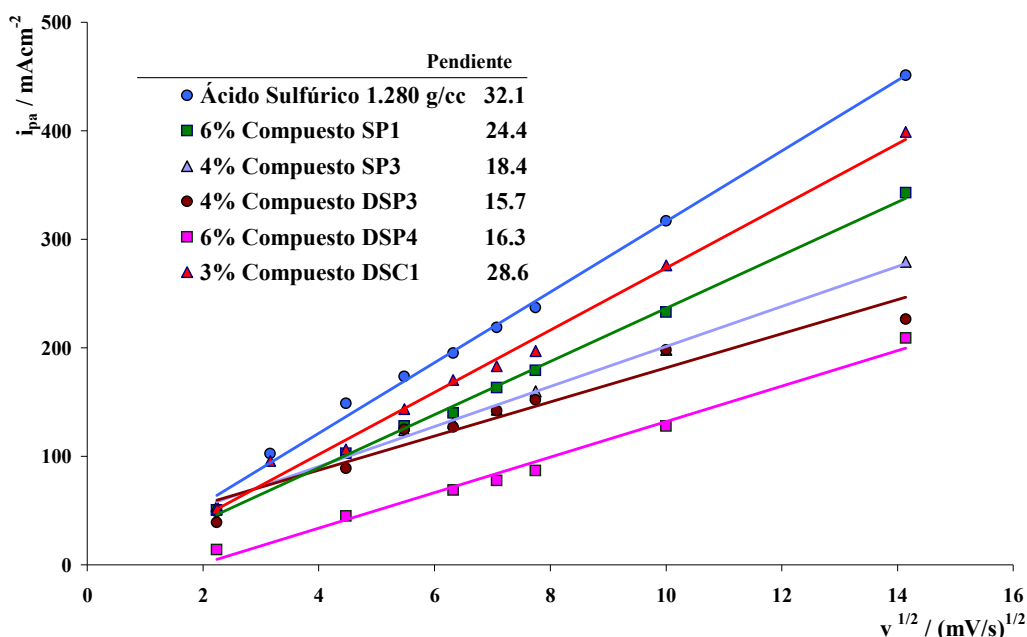


Figura 4.12. Dependencia de la densidad de corriente del pico anódico con la variación de la velocidad de barrido^{1/2} en ácido sulfúrico y diferentes geles.

Las formulaciones de gel con una estructura más abierta, como en los casos de los compuestos SP1 y DSC1, muestran pendientes (proporcionales al coeficiente de difusión) más próximas al ácido sulfúrico. Por otro lado, ya que según el estudio cinético los formulados

preparados a partir de dispersiones de sílice pirogénica dieron lugar a geles menos consistentes, se podía esperar que sus propiedades difusivas fueran parecidas a las del ácido sulfúrico. Sin embargo, estos compuestos se caracterizaron por bajos coeficiente de difusión.

A la vista de estos resultados sería razonable esperar que las prestaciones de las baterías preparadas con geles de naturaleza pirogénica en polvo y coloidal no disminuyeran significativamente tanto en capacidad como en descargas a alta intensidad, respecto a las mismas preparadas con ácido sulfúrico. Por otro lado, cuanto mayor coeficiente de difusión tenga el gel menos eficiente será el ciclo de recombinación del oxígeno⁸. El gel adecuado será aquél que forme una red tridimensional cuya estructura mantenga un compromiso entre facilitar la difusión iónica (estructura abierta) y mantener las microfisuras que evitan la salida de gas de la batería (estructura cerrada) y permitan, de este modo, que tenga lugar el proceso de recombinación del oxígeno generado en la placa positiva.

Además, se ha estudiado el efecto de la gelificación del electrolito en los sobrepotenciales de hidrógeno y oxígeno. Para ello se han llevado a cabo Voltametrías Lineales de los diferentes compuestos de sílice.

La figura 4.13 muestra la representación gráfica de las curvas de *Tafel*, obtenidas a partir de las Voltametrías Lineales catódicas para diferentes formulados en base sílice (ejemplos de sílice pirogénica en polvo, dispersión de sílice pirogénica y sílice coloidal) comparadas con electrolito líquido de ácido sulfúrico, mientras que en la tabla 4.3 están reunidos los valores de la pendiente de *Tafel*, la densidad de corriente de intercambio y el sobrepotencial de evolución de hidrógeno, obtenidas a partir de la figura anterior.

A partir de los resultados de las pendientes de *Tafel* se puede deducir que el mecanismo de evolución de hidrógeno parece ser similar para todos los compuestos estudiados. Por otro lado, los electrolitos preparados a partir de dispersiones acuosas de sílice pirogénica presentan un sobrepotencial de evolución de hidrógeno ligeramente menos negativo y una corriente de intercambio mayor. Este hecho podría provocar un aumento del consumo de agua durante los ensayos de ciclos de vida⁹.

Asimismo, los electrolitos preparados a partir de sílices pirogénicas en polvo y de sílices coloidales presentan un comportamiento similar al del ácido sulfúrico.

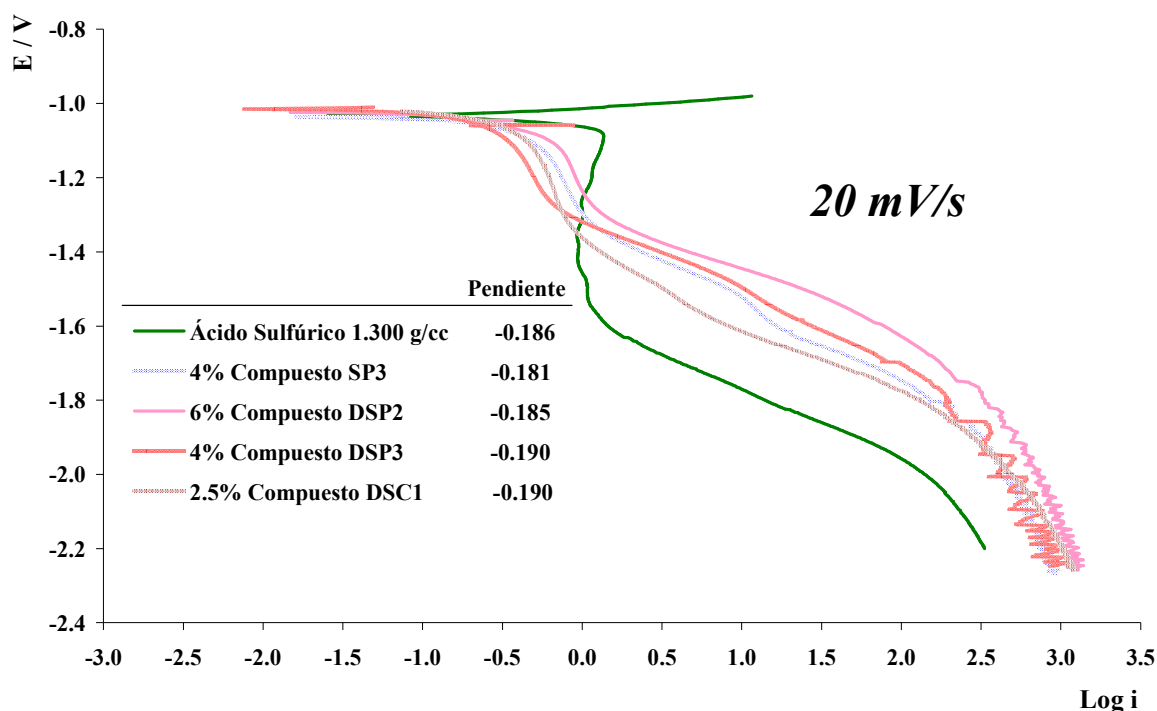


Figura 4.13. Curvas de *Tafel* de un electrodo de trabajo de plomo en diferentes electrolitos a 20 mV/s empleando un electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso (MSE). Barrido catódico.

Tabla 4.3. Potencial inicial de evolución de H₂, pendiente de *Tafel* y densidad de corriente de intercambio para diferentes formulados en base sílice.

Compuesto	[SiO ₂] (%)	Potencial inicial de evolución de H ₂ vs. MSE (V)	Pendiente de <i>Tafel</i>	Corriente de intercambio (mA cm ⁻²)
<i>Ácido sulfúrico</i>				
H ₂ SO ₄ (1.300 g/cm ³)	-	-1.55	-0.186	2.94·10 ⁻⁹
<i>Compuestos de sílice pirogénica en polvo</i>				
SP3	4	-1.40	-0.181	2.36·10 ⁻⁸
<i>Dispersiones acuosas de sílice pirogénica</i>				
DSP2	6	-1.25	-0.185	1.49·10 ⁻⁷
DSP3	4	-1.25	-0.190	1.02·10 ⁻⁷
<i>Compuestos de sílice coloidal</i>				
DSC1	2.5	-1.45	-0.190	3.33·10 ⁻⁸

Finalmente, los resultados de las Voltametrías Lineales anódicas para los diferentes electrolitos muestran que todos presentan un comportamiento similar en los que respecta a la evolución de oxígeno frente al electrodo de plomo (figura 4.14).

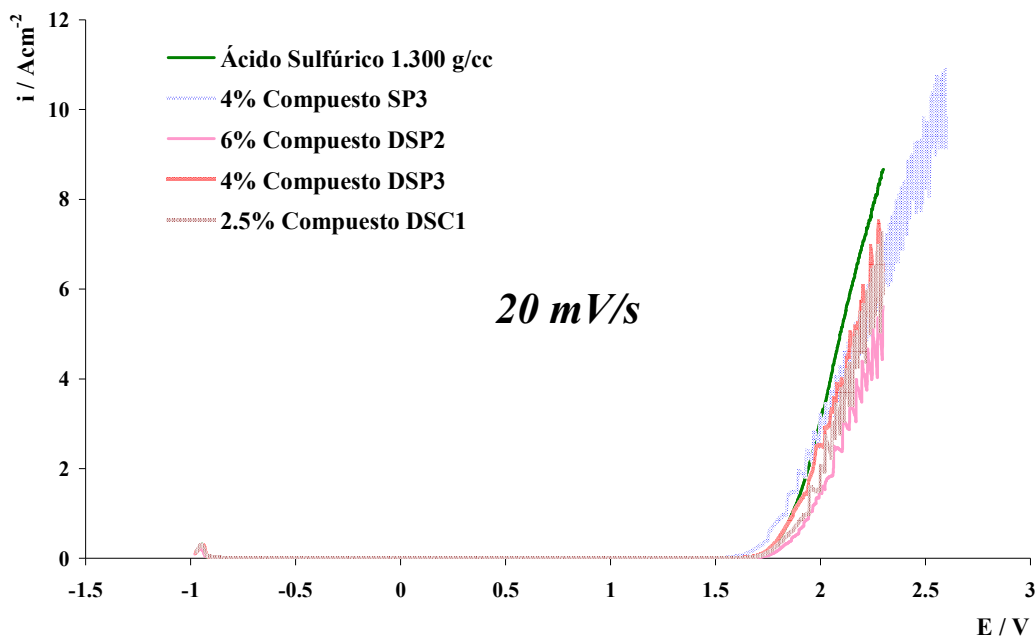


Figura 4.14. Voltametría Lineal anódica de un electrodo de trabajo de plomo en diferentes electrolitos a 20 mV/s empleando un electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso (MSE).

4.1.2.2.- Espectroscopía Electroquímica de Impedancia

Con la intención de estudiar la influencia de la morfología de los diferentes electrolitos en el funcionamiento de la batería se llevaron a cabo medidas de EIS tanto en celda como en batería.

Inicialmente se hicieron medidas de impedancia sobre un electrodo de plomo puro sumergido en ácido sulfúrico y en diferentes electrolitos preparados a partir de compuestos en base sílice, en una celda electroquímica. Los resultados obtenidos, representados en forma de diagrama *Nyquist* en la figura 4.15, indican que todos los electrolitos estudiados pueden asociarse con un circuito equivalente de *Randles* y es posible identificar algunos de los componentes eléctricos más significativos de una batería: la resistencia a la transferencia de carga, la capacidad de la doble capa y el componente de transporte de masa.

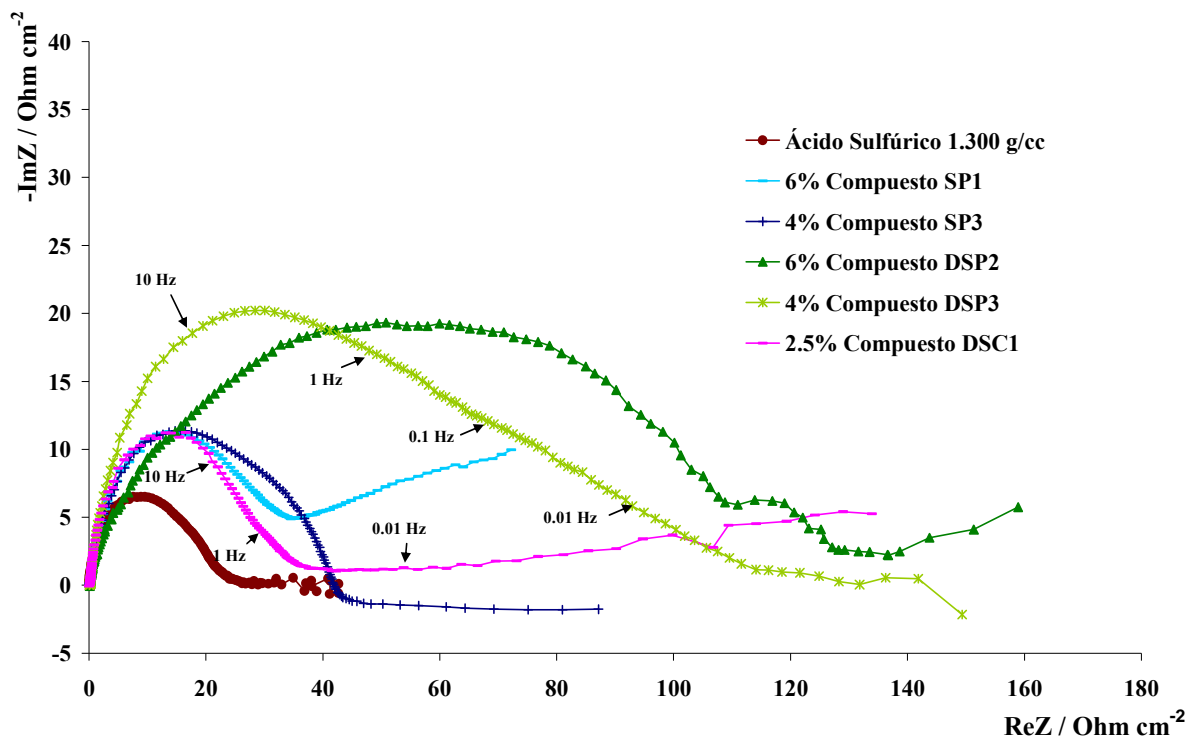


Figura 4.15. Diagrama Nyquist de un electrodo de trabajo de plomo en diferentes electrolitos empleando un electrodo de referencia de mercurio / sulfato mercurioso (MSE), entre 10000 Hz y 1 mHz.

Se puede ver que los formulados gelificados presentan mayor resistencia óhmica, evaluada comparativamente por el diámetro de la primera circunferencia, que el ácido sulfúrico. Entre los compuestos de sílice, las dispersiones acuosas de sílice pirogénica presentan mayor resistencia a la transferencia de carga que los demás tipos de compuestos.

Por otro lado, la parte atribuida a la transferencia de masa y asociada a problemas difusivos, aparece bien definida para los compuestos de sílice pirogénica en polvo y sílice coloidal pero no así para las dispersiones acuosas en las que empieza a ser apreciable sólo a frecuencias bajas. Para el ácido sulfúrico el componente de transporte de masa es prácticamente inapreciable.

Estos resultados no resultan coherentes con el estudio de los coeficientes de difusión mostrado en el anterior apartado, en el cual las sílices pirogénicas en polvo y las sílices coloidales tenían unas propiedades difusivas cercanas al ácido sulfúrico. Esto puede ser debido a que al ser tan alta la resistencia a la transferencia de carga de las dispersiones acuosas comparado con los demás electrolitos estudiados, la detección de los problemas difusivos de las especies electroactivas requieren frecuencias más bajas que las exploradas en estos experimentos. Según esta hipótesis sería de esperar que a frecuencias más bajas se pudiera identificar en los espectros correspondientes a las dispersiones acuosas de sílice

pirogénica la impedancia debida al transporte de materia del mismo modo que en los demás formulados gelificados.

Por otro lado, este comportamiento podría explicarse por la diferente morfología de la estructura de gel a que dan lugar los diferentes compuestos; más consistente y, por tanto, susceptible de sufrir dificultades en términos difusivos para los compuestos de sílice pirogénica en polvo y sílice coloidal, y más “blanda” para las dispersiones acuosas que no registran el componente de transporte de masa en el rango de frecuencias estudiado.

Posteriormente se realizaron medidas de impedancia en prototipos de batería durante el proceso de descarga. En las figuras 4.16 y 4.17 pueden verse representados en plano *Nyquist* las lecturas de EIS a diferentes estados de carga (descarga a régimen C/10) de dos prototipos de batería plomo – ácido regulada mediante válvula de 18 Ah, preparados uno con ácido sulfúrico (1.285 g/cm^3) y el otro con el Compuesto SP1 (6% SiO_2) como electrolito.

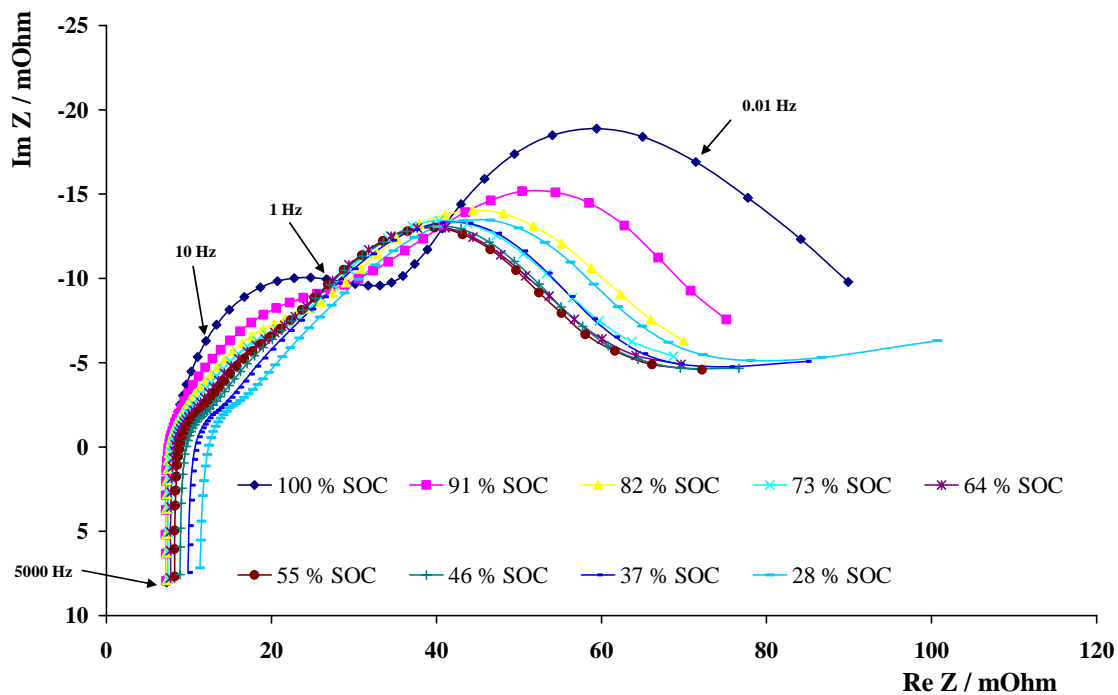


Figura 4.16. Plano Nyquist de una batería de plomo – ácido de 18 Ah con ácido sulfúrico como electrolito, entre 5000 Hz y 4 mHz¹.

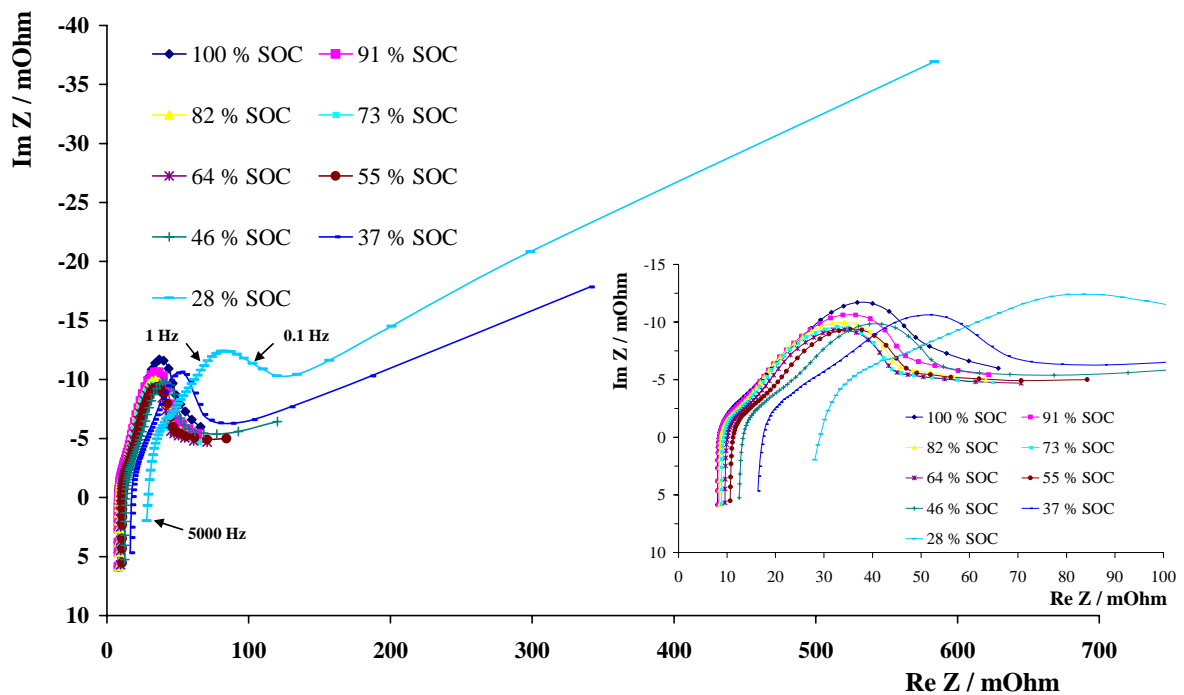


Figura 4.17. Plano Nyquist de una batería de plomo – ácido de 18 Ah con **electrolito gelificado**, Compuesto SP1 (6% SiO₂), entre 5000 Hz y 4 mHz¹.

La batería de gel ensayada presenta mayor resistencia óhmica que la batería inundada para estados de carga bajos. Además, las figuras anteriores indican que los problemas difusivos se manifiestan en mayor grado cuando la batería se encuentra en bajo estado de carga. Este fenómeno se explica por la disminución en la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito durante la etapa de descarga de la batería, en la cual las reacciones que dan lugar a la transformación electroquímica de la materia activa conllevan consumo de ácido sulfúrico tanto en la placa positiva como en la negativa⁶.

Por otro lado, la parte atribuida a efectos de difusión aparece a mayores frecuencias en baterías con gel que en aquellas que fueron preparadas con ácido sulfúrico, es más, en estas últimas la señal correspondiente al transporte de masa solo aparece a muy bajo estado de carga^{1,5,10}.

A partir del estudio del comportamiento electroquímico de los compuestos inorgánicos en las condiciones operativas de una batería, llevado a cabo en este apartado, se pueden destacar los siguientes aspectos:

- La adición de sílice al ácido sulfúrico no provoca reacciones secundarias que dificulten los procesos REDOX, ya que no se observan picos adicionales en los voltogramas.
- Las ecuaciones que describen la reacción de descarga del electrodo de plomo responden a un proceso irreversible⁶ y permiten calcular comparativamente los coeficientes de difusión de los diferentes sistemas electroquímicos⁷. De esta forma, los compuestos gelificados presentan mayores problemas de difusión que el ácido sulfúrico y, entre los primeros, las sílices pirogénicas en polvo y las sílices coloidales presentan propiedades de difusión más próximas al ácido sulfúrico.
- Todos los compuestos en base sílice estudiados dan lugar a resultados de evolución de hidrógeno y evolución de oxígeno muy similares al ácido sulfúrico. Sin embargo, los electrolitos preparados a partir de dispersiones acuosas de sílice pirogénica presentan un sobrepotencial de hidrógeno menos negativo y una corriente de intercambio mayor, lo que podría conducir a mayor evaporación de agua durante los ensayos de ciclos de vida en batería⁹.
- Las experiencias de EIS en celda electroquímica indican que todos los electrolitos estudiados pueden correlacionarse con un circuito equivalente tipo *Randles*, asociado a una batería de plomo – ácido. Así, los formulados en base sílice presentan mayor resistencia a la transferencia de carga que el ácido sulfúrico, especialmente las dispersiones acuosas de sílice pirogénica. Además, la parte atribuida a problemas difusivos aparece bien definida sólo para los compuestos de sílice pirogénica en polvo y sílice coloidal, en el rango de frecuencias estudiado.
- Los experimentos de EIS a escala de prototipos muestran que la batería de gel ensayada presenta mayor resistencia óhmica que la batería inundada y que su operación en bajo estado de carga se ve limitada por la transferencia de masa.

A partir de los resultados del estudio electroquímico presentados en este apartado, parece razonable destacar la importancia que la estructura tridimensional creada por la sílice

del electrolito gelificado tiene en los procesos difusivos de la batería así como en su resistencia a la transferencia de carga.

Como consecuencia, es previsible una reducción de prestaciones tanto en la capacidad como en el funcionamiento en descargas alta intensidad de aquellas baterías que sean preparadas con electrolito gel.

Dentro de los formulados gelificados, a partir de los resultados electroquímicos resulta difícil predecir el comportamiento de las diferentes familias de compuestos en los ensayos de vida en batería. Sin embargo, parece que las sílices pirogénicas en polvo y las sílices coloidales se ajustan más a las condiciones óptimas de operación de la batería. No obstante, las dispersiones acuosas de sílice pirogénica no deberían ser descartadas para la elección final del electrolito ya que han de tenerse en cuenta todos los factores, entre ellos el método de preparación del electrolito, con el fin de adaptar sus características a las prestaciones requeridas.

4.2.- ENSAYO DE PROTOTIPOS CON ELECTROLITO TIPO GEL

La fabricación de los prototipos de batería se ha llevado a cabo según se ha descrito en capítulos anteriores. Los formulados gelificados a ensayar así como su contenido en sílice, se seleccionaron en función de los resultados de la cinética de gelificación y del estudio electroquímico, si bien también fueron preparados prototipos sólo con ácido sulfúrico a fin de comparar la tecnología de gel con las baterías inundadas convencionales. Los parámetros estudiados han sido las prestaciones eléctricas iniciales (capacidad, reserva de capacidad, descarga rápida y arranque en frío), así como la evolución de la resistencia interna, de la tensión, del peso y de la capacidad durante el ensayo de durabilidad según los diferentes perfiles estudiados. Para algunos ensayos (ciclos *Stop&Start*) también se realizó un seguimiento de otros factores como la temperatura y la carga admitida.

4.2.1.- Ensayos eléctricos iniciales

En la tabla 4.4 se muestran los resultados de los ensayos eléctricos iniciales de las baterías llenadas con electrolito tipo gel y con ácido sulfúrico (1.285 y 1.300 g/cm³).

En las baterías con electrolito tipo gel se observa una disminución de la capacidad cuando se comparan con las baterías con ácido sulfúrico, así como prestaciones inferiores en los ensayos eléctricos, sobre todo a baja temperatura, debido a un leve incremento de la

resistencia interna que puede ser atribuido a dificultades de difusión iónica como consecuencia del estado gelificado del electrolito⁵.

Tabla 4.4. Ensayos de prototipos de 12 V llenados con electrolitos con diferentes aditivos comerciales.

Formulación de electrolito	Capacidad C ₂₀ (Ah)	Reserva de capacidad 25 A, 25°C (tiempo / min)	Descarga rápida 90 A, 25°C (tiempo / min)	Arranque en frío 200 A, -18°C (tiempo / s)
<i>H₂SO₄ (1.285 g/cm³)</i>	21.1	28.4	5.0	46
<i>H₂SO₄ (1.300 g/cm³)</i>	21.6	27.0	4.9	43
Compuestos de sílice pirogénica en polvo y derivados				
<i>Compuesto SP1 (6%)</i>	19.3	26.4	4.8	44
<i>Compuesto SP1 (4%)</i>	18.1	24.6	4.4	28
<i>Compuesto SP2 (4%)</i>	17.8	24.5	4.5	42
<i>Compuesto SP3 (4%)</i>	18.5	26.3	4.7	43
<i>Compuesto SP4 (5%)</i>	17.4	23.2	4.1	33
<i>Compuesto SP5 (4%)</i>	18.0	23.4	4.2	23
<i>Compuesto SP6 (6%)</i>	16.9	21.7	4.0	28
Dispersiones acuosas de sílice pirogénica				
<i>Compuesto DSP1 (6%)</i>	18.1	22.3	3.8	15
<i>Compuesto DSP2 (6%)</i>	17.7	21.9	3.7	16
<i>Compuesto DSP3 (6%)</i>	17.6	22.0	3.9	16
<i>Compuesto DSP3 (4%)</i>	16.8	19.6	3.3	18
<i>Compuesto DSP4 (4%)</i>	17.2	21.6	4.0	24
<i>Compuesto DSP5 (3.5%)</i>	17.6	21.7	3.7	18
<i>Compuesto DSP6 (6%)</i>	17.9	20.4	3.3	17
<i>Compuesto DSP7 (6%)</i>	17.4	21.1	4.2	16
Compuestos de sílice coloidal				
<i>Compuesto DSC1 (1.5%)</i>	19.8	24.5	4.2	39
<i>Compuesto DSC1 (2%)</i>	18.6	25.2	4.4	38
<i>Compuesto DSC1 (3%)</i>	18.6	24.1	3.9	17
<i>Compuesto DSC2 (3%)</i>	19.0	21.8	3.7	0
<i>Compuesto DSC2 (6%)</i>	18.7	24.3	4.1	24
<i>Compuesto DSC3 (6%)</i>	17.1	19.9	3.6	2

Dentro del grupo de las baterías preparadas a partir de compuestos en base sílice, se observan claras diferencias entre las familias de compuestos de sílice estudiados; los compuestos pirogénicos en polvo muestran, en general, mejores resultados que los demás, especialmente en cuanto a arranque en frío. Estos buenos resultados pueden ser asociados a las diferencias observadas mediante microscopio óptico en la estructura del electrolito tipo gel envejecido (ver más adelante en la figura 4.29), pues los compuestos de sílice pirogénica en polvo dan lugar a estructuras más homogéneas, y por otra parte, a que sufren solamente un ligero aumento en la resistencia interna comparado con las baterías con electrolito líquido.

Al comparar los resultados eléctricos de las baterías que contienen como electrolito un formulado de sílice pirogénica preparado a partir del producto en polvo o a partir de su dispersión acuosa comercial pueden observarse grandes diferencias. Estos últimos prototipos presentaron resultados eléctricos iniciales inferiores, especialmente en los ensayos de arranque en frío (15-24 segundos para las dispersiones vs. 23-44 segundos para los productos en polvo).

Las baterías con electrolitos basados en sílices coloidales dieron resultados intermedios en términos de capacidad y arranque en frío.

En las próximas secciones se describen los resultados de los ensayos de vida de los prototipos de baterías con electrodos previamente formados, según diferentes perfiles de trabajo (ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC y ensayo de ciclos *Stop&Start* 2+1% DOD, 80% SOC).

4.2.2.- Ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC – Resultados y análisis

Las figuras 4.18, 4.19 y 4.20 muestran la evolución de la capacidad a lo largo del envejecimiento según el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD en estado parcial de carga para los diferentes tipos de formulaciones ensayadas agrupadas como sílices pirogénicas, dispersiones acuosas de las mismas o sílices coloidales, respectivamente.

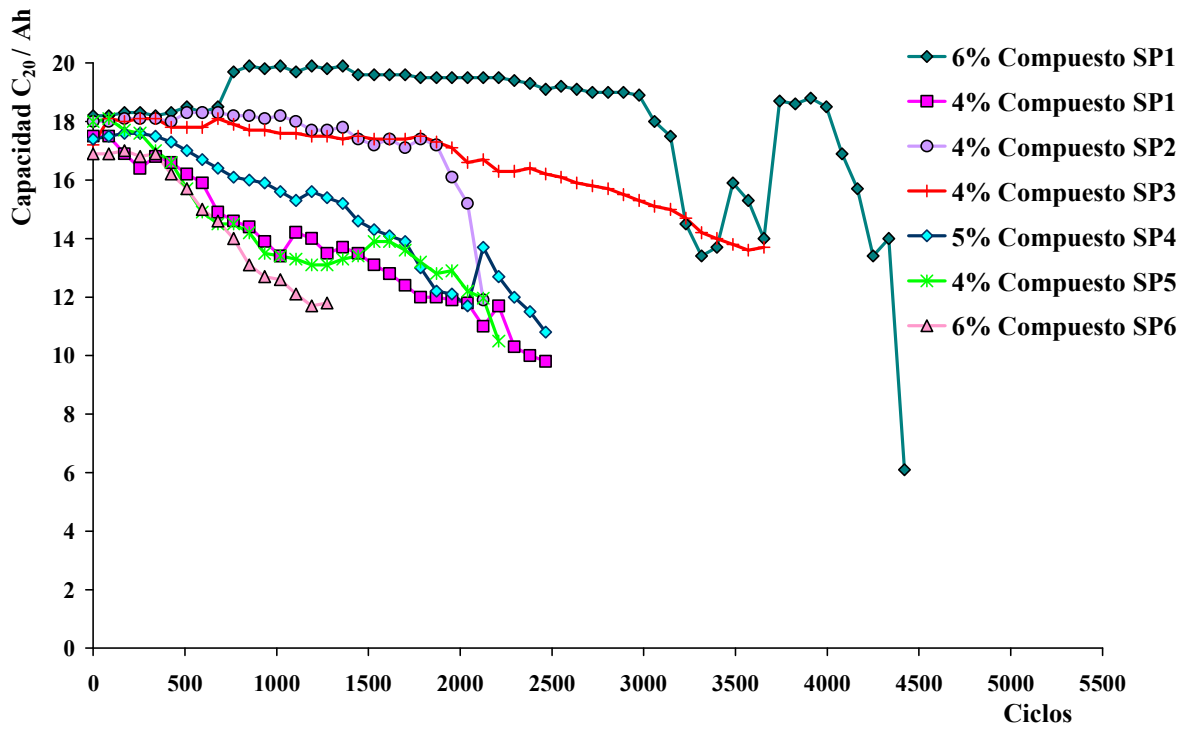


Figura 4.18. Evolución de la capacidad de baterías preparadas con sílices pirogénicas en polvo durante el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

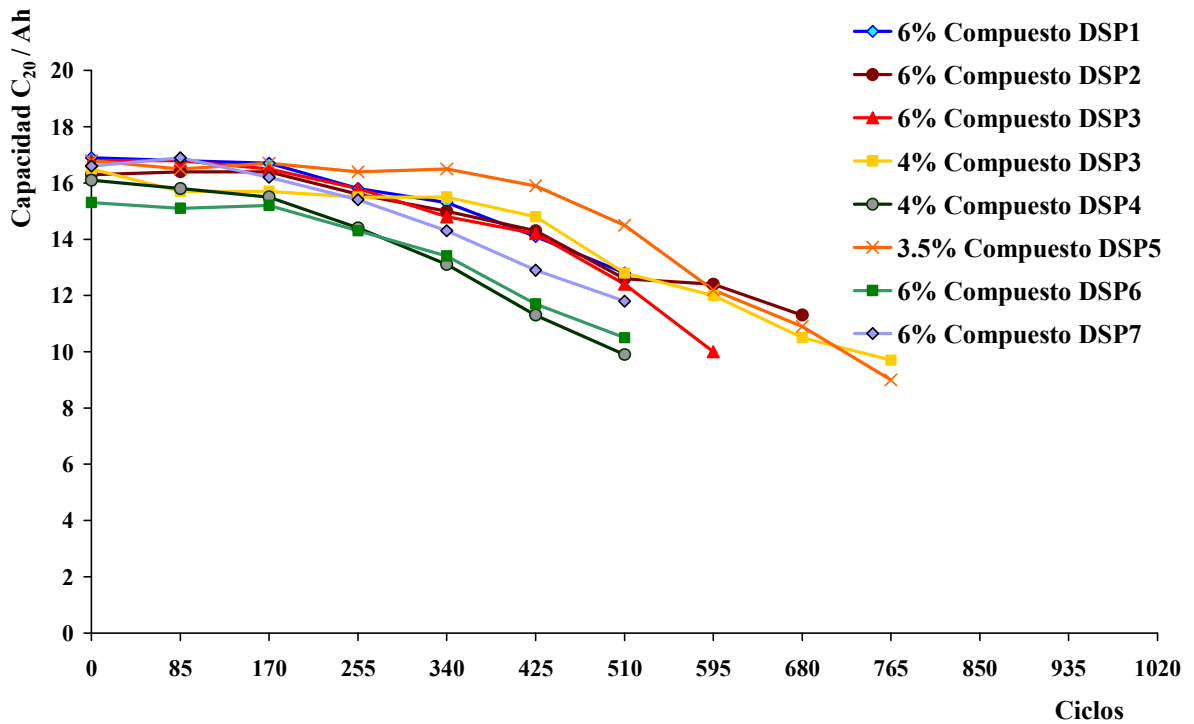


Figura 4.19. Evolución de la capacidad de baterías preparadas con sílices pirogénicas en dispersión acuosa durante el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

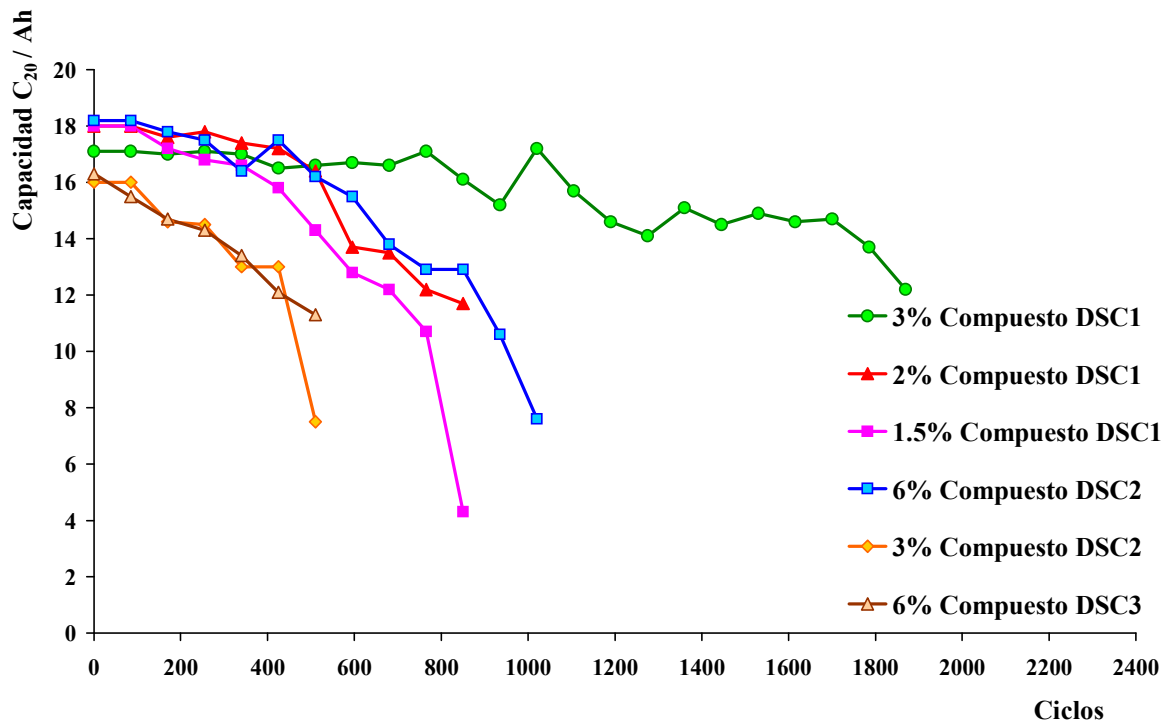


Figura 4.20. Evolución de la capacidad de baterías preparadas con sílices coloidales durante el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Se observan claras diferencias entre los compuestos en términos de ciclos de vida y evolución de la capacidad. Los resultados más significativos se resumen a continuación:

- Sílices pirogénicas en polvo: 1200-4505 ciclos con ligera pérdida de capacidad a lo largo del ensayo.
- Sílices pirogénicas en dispersión acuosa: 510-765 ciclos con pérdida pronunciada de capacidad a partir de 250 ciclos de vida.
- Sílices coloidales: 510-1870 ciclos con pérdida significativa de capacidad en la mayor parte de los compuestos estudiados.

En las figuras 4.21 y 4.22 se compara la evolución de la capacidad de los prototipos que contienen compuestos de sílice con características nominales similares (superficie específica) pero naturaleza diferente. En estas figuras se incluyen como referencia los requerimientos mínimos en ciclos de vida de los fabricantes de automóviles para baterías reguladas por válvula, que se sitúan en los 1530 ciclos (18 unidades de vida).

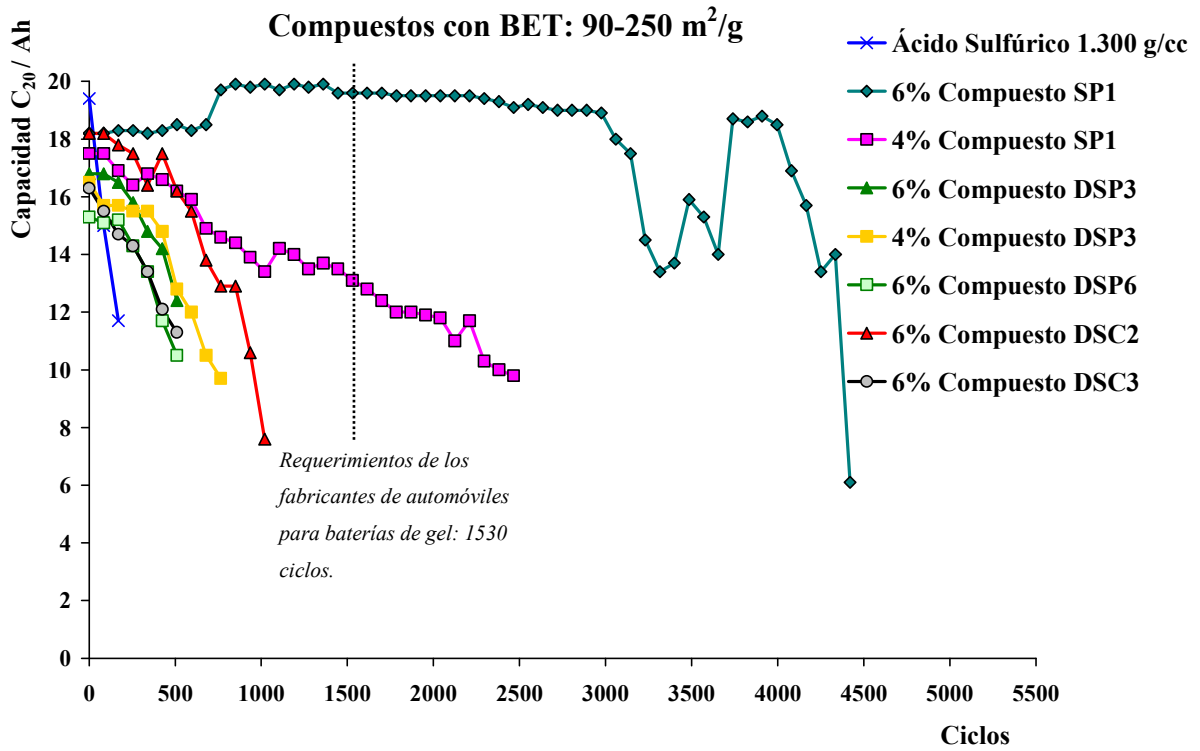


Figura 4.21. Evolución de la capacidad de baterías preparadas con sílice (BET: 90-250 m²/g) durante el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

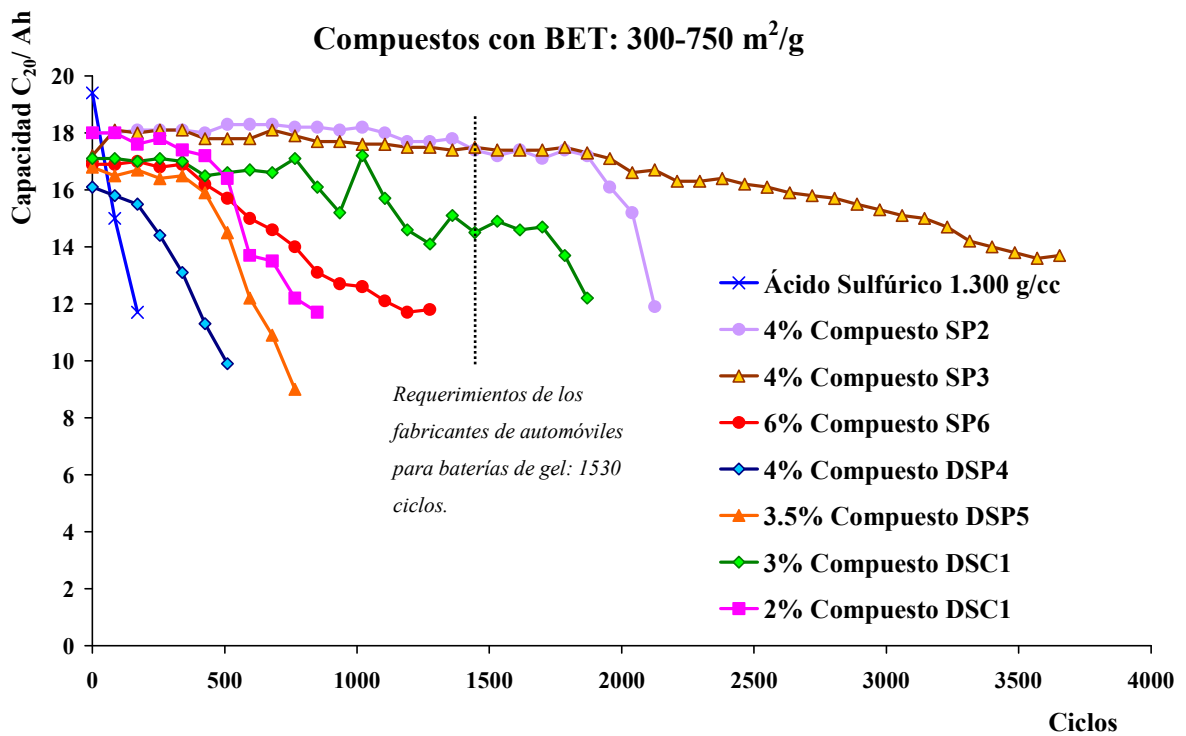


Figura 4.22. Evolución de la capacidad de baterías preparadas con sílice (BET: 300-750 m²/g) durante el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

En las figuras anteriores se puede observar que sólo las baterías preparadas con formulados de naturaleza pirogénica en polvo y la que se llenó con uno de los compuestos de sílice coloidal (Compuesto DSC1, 3% SiO₂) superaron los requerimientos de los fabricantes de automóviles para baterías de gel.

En la figura 4.23 se encuentran registradas las medidas de resistencia para los diferentes tipos de formulaciones ensayadas. Éstas fueron realizadas inmediatamente antes de cada unidad de vida, y permiten comparar la evolución de la resistencia interna a lo largo del ensayo de vida de las baterías.

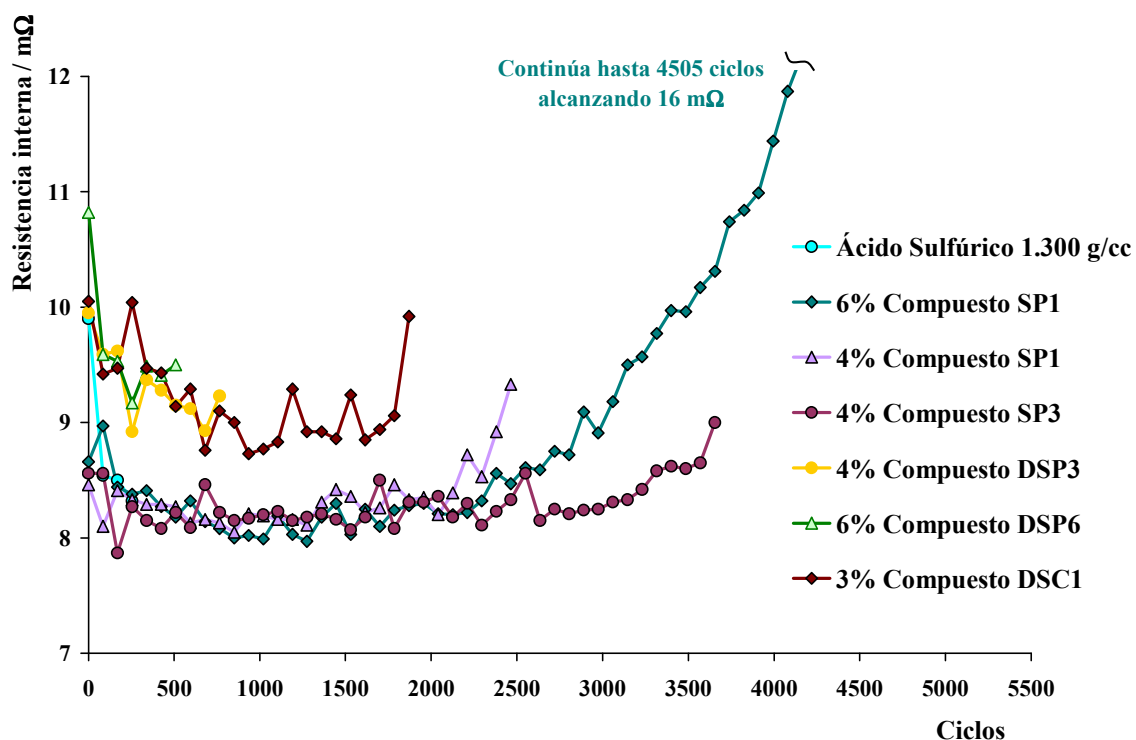


Figura 4.23. Evolución de la resistencia interna de las baterías (25°C, 1 kHz) durante el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Los prototipos preparados con electrolito – gel mostraron valores de resistencia más altos que la batería inundada convencional¹¹, y dentro de los compuestos gelificados, las sílices pirogénicas en polvo dieron valores más bajos y más estables a lo largo del ciclado que las demás, observándose un crecimiento exponencial en aquellas baterías que superaron los 3000 ciclos, hecho que puede atribuirse a fenómenos de corrosión producidos en la rejilla positiva.

Además del control de la resistencia interna antes de cada unidad de vida se llevó a cabo la medida del peso total de la batería. La figura 4.24 muestra la evolución de la pérdida de peso de los prototipos a lo largo del ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD.

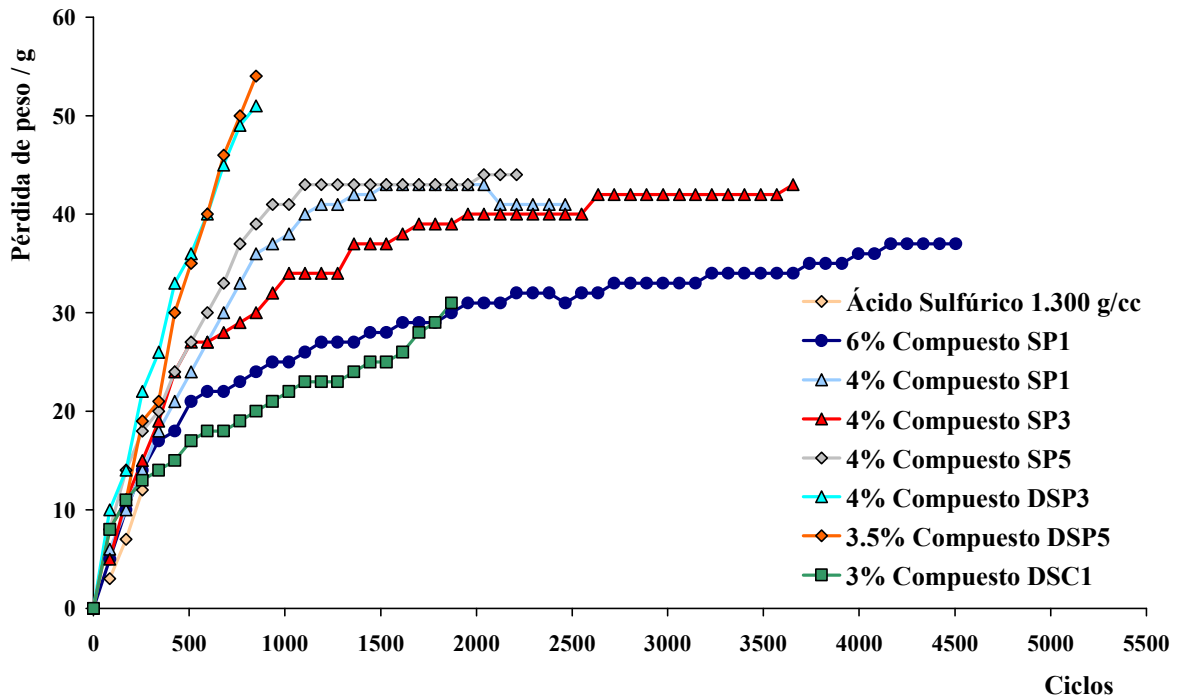


Figura 4.24. Evolución de la pérdida de peso de las baterías durante el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Hasta los 400 ciclos todas las baterías pierden peso en igual medida, lo cual sugiere que durante este periodo de tiempo las cargas y descargas no han permitido desarrollar suficientemente las microfisuras en la estructura de gel que posibilitan el “ciclo interno del oxígeno”. Sin embargo, al superar los 400 ciclos se aprecian diferencias significativas entre las diferentes familias de compuestos estudiados, por ejemplo, los geles preparados a partir de dispersiones de sílice pirogénica no desarrollaron una estructura de gel lo suficientemente consistente como para mantener constante la pérdida de peso a lo largo del ensayo, señal indicativa de que la recombinación de oxígeno no fue efectiva.

Además, el bajo sobrepotencial de hidrógeno obtenido en el estudio electroquímico previo resulta coherente con la mayor pérdida de peso de este tipo de compuestos.

Por otro lado, los geles que menor pérdida de peso sufrieron fueron aquéllos con base sílice pirogénica en polvo y muy especialmente los que se prepararon a partir de sílice coloidal, confirmando las óptimas características de gelificación, en términos de dureza relativa, observadas en el estudio cinético previo.

Una vez finalizados los ensayos, los prototipos se sometieron a una recarga completa antes de proceder a su desguace, a fin de evaluar el envejecimiento de las placas y el electrolito. Mediante la inspección visual se pudo apreciar corrosión de las rejillas positivas así como reblandecimiento de la materia activa positiva, especialmente en aquellas baterías que completaron más de 1500 ciclos de vida. Este último fenómeno se traduce en pérdida de contacto entre las partículas de dióxido de plomo y podría ser causa de pérdida de capacidad en las baterías con electrolito – gel. En la siguiente figura pueden verse tres placas positivas de prototipos preparados con sílices pirogénicas en polvo SP1; una sin envejecer, otra después de 1500 ciclos y otra, muy degradada, después de completar 4505 ciclos.

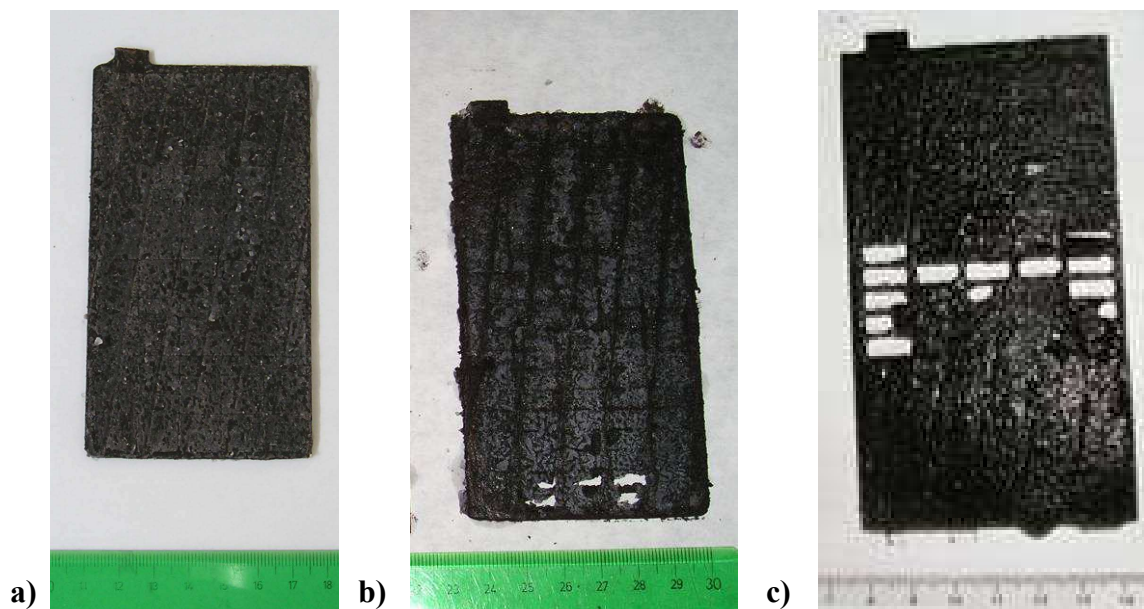


Figura 4.25. Placa positiva a) después de los ensayos eléctricos iniciales b) después de 1500 ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC y c) después de 4505 ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Por otro lado, en algunos prototipos se detectaron cortocircuitos debido al crecimiento lateral de la materia activa positiva que dio lugar a contacto entre placas (ver figura 4.26). Este modo de fallo pudo ser consecuencia del diseño de la batería con separadores de hoja y máximo tamaño de placa dirigido a mejorar su capacidad nominal. Este hecho facilitó el contacto lateral entre los electrodos especialmente en aquellas baterías preparadas sólo con ácido sulfúrico o con compuestos de sílice que no condujeron a un gel consistente o bien, en las que éste perdió su dureza relativa inicial a lo largo del ciclado. Estos cortocircuitos fueron confirmados por los contenidos altos de sulfato de plomo en las placas positivas (ver análisis de los electrodos en la tabla 4.5).

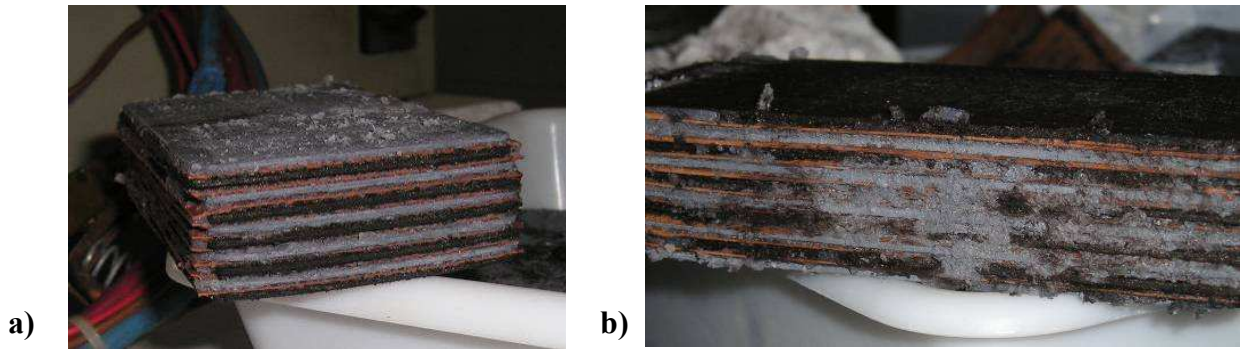


Figura 4.26. Paquete de placas a) No envejecidas y b) Envejecidas (contacto por crecimiento lateral).

Respecto a la inspección visual de los electrodos negativos, en algunos prototipos se apreciaron zonas blanquecinas en la parte inferior de las placas debido a la acumulación de sulfato de plomo irreversible, como consecuencia de la estratificación del electrolito durante el ensayo de vida en estado parcial de carga. En la figura 4.27 se pueden ver dos placas negativas, una sin envejecer y otra después de 600 ciclos. El detalle ampliado muestra el sulfato de plomo irreversible.

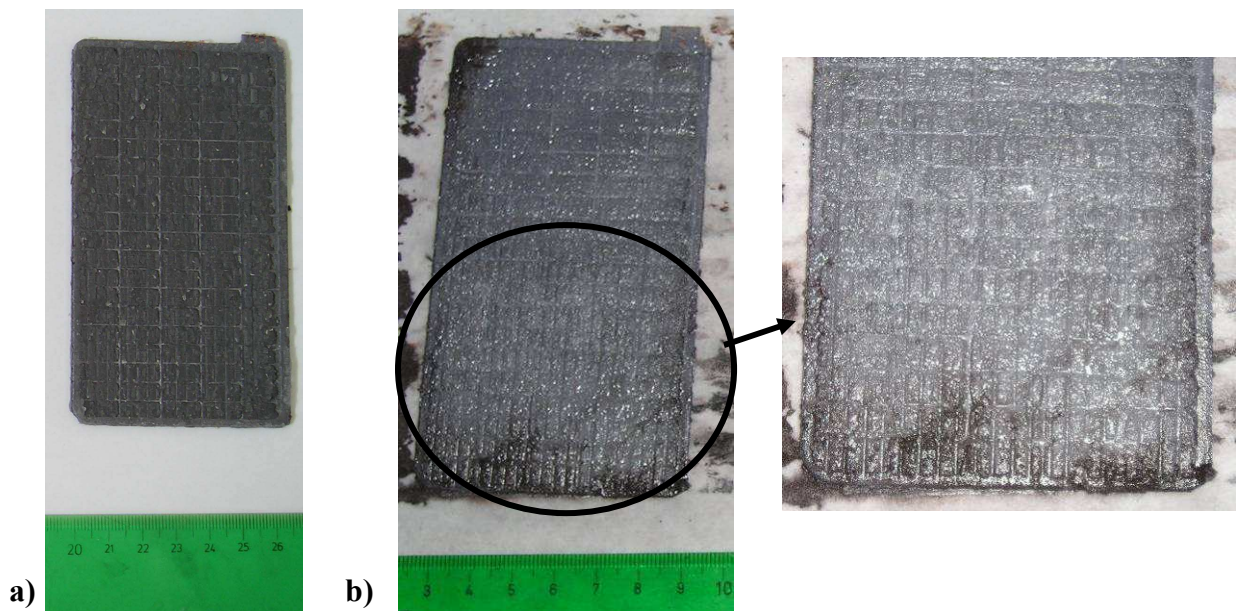


Figura 4.27. Placa negativa a) no envejecida b) después de 600 ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Por último, mediante la inspección visual del electrolito envejecido se pudo observar que los geles preparados a partir de sílices pirogénicas en polvo mantuvieron su consistencia y el gel permaneció entre los electrodos a lo largo del experimento. Mientras que aquéllos

formulados preparados a partir de sílices coloidales, a pesar de mantener su dureza relativa, el gel fue desplazado desde el interior de la celda a la parte superior de las placas.

Por otra parte, las baterías con electrolitos preparados a partir de sílices pirogénicas en dispersión acuosa presentaron un líquido viscoso en la parte superior de las placas (sobre el vaso y las conexiones) y entre las mismas, demostrando que el proceso de gelificación no se completó correctamente dentro de la batería (ver figura 4.28).

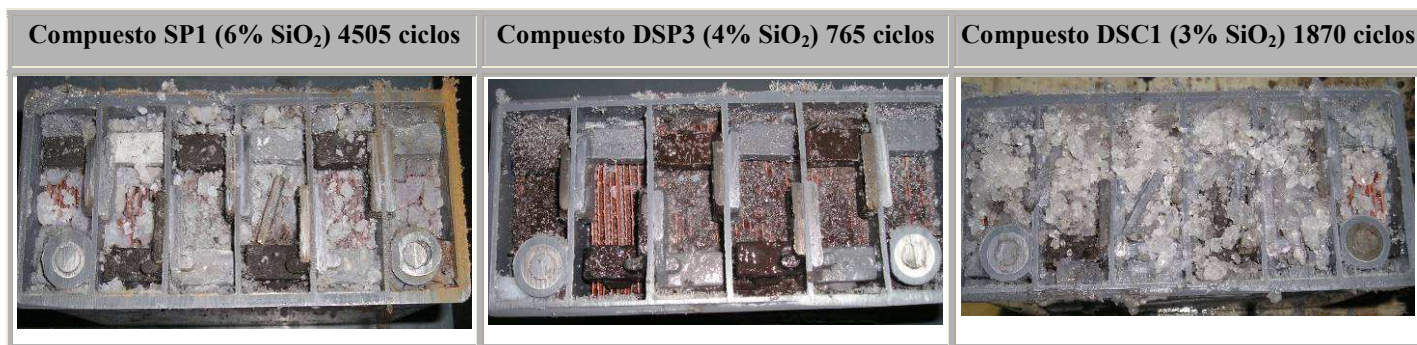


Figura 4.28. Inspección visual del electrolito después del envejecimiento según el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Finalmente y con la intención de poder determinar el modo de fallo, se procedió al análisis de los materiales activos. La tabla 4.5 muestra un resumen de los resultados físico-químicos y de Rayos X de las placas de las baterías con gel y con ácido sulfúrico, envejecidas según el ensayo de ciclos descrito.

Además, como referencia, se preparó un prototipo con el Compuesto SP1 (6% SiO₂) que en los ensayos eléctricos previos dio las mejores prestaciones entre las baterías de gel. Este prototipo fue sometido a los mismos ensayos iniciales que los anteriores pero se procedió al desguace y análisis de los materiales activos sin ser sometido al ensayo de vida.

Tabla 4.5. Análisis de los electrodos de prototipos preparados con diferentes composiciones de electrolito gelificado después del envejecimiento según el ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

	Formulación del electrolito	Condiciones de ensayo	Electrodos negativos		Electrodos positivos					
			PbSO ₄ (%)	BET (m ² /g)	PbO ₂ (%)	PbSO ₄ (%)	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)	BET (m ² /g)	DRX (%) α-/β- PbO ₂
<i>Compuestos de sílice pirogénica en polvo</i>	<i>Compuesto SP1 6%</i>	Ensayos iniciales	3.5	0.52	94.6	<0.3	51.5	0.48	2.72	12 / 88
		4505 ciclos	8.0 (S) 35.9 (I)	0.36 (S) 0.32 (I)	92.8	3.2	62.6	0.97	1.39	3 / 97
		3485 ciclos	1.2 (S) 19.7 (I)	0.36 (S) 0.34 (I)	90.0	4.4	62.2	1.85	1.64	2 / 98
	<i>Compuesto SP1 4%</i>	2805 ciclos	22.1 (S) 26.5 (I)	0.25 (S) 0.27 (I)	91.4	3.1	63.2	0.91	1.92	2 / 98
	<i>Compuesto SP2 4%</i>	2040 ciclos	1.4 (S) 8.1 (I)	0.48 (S) 0.49 (I)	94.2	1.0	60.6	0.88	2.56	6 / 94
	<i>Compuesto SP4 5%</i>	2380 ciclos	1.7 (S) 17.2 (I)	0.43 (S) 0.45 (I)	95.2	0.5	60.1	1.12	2.37	1 / 99
	<i>Compuesto SP5 4%</i>	2125 ciclos	1.8 (S) 15.8 (I)	0.53 (S) 0.49 (I)	93.4	2.2	58.4	0.81	2.89	2 / 98
	<i>Compuesto SP6 6%</i>	1275 ciclos	1.3 (S) 5.7 (I)	0.59 (S) 0.71 (I)	95.2	0.3	56.9	0.48	3.19	4 / 96
<i>Ácido sulfúrico</i>	<i>1.285 g/cm³</i>	425 ciclos	8.8 (S) 56.8 (I)	0.53 (S) 0.41 (I)	61.9	35.4	48.0	0.78	1.13	N. A.
	<i>1.300 g/cm³</i>	230 ciclos	0.9 (S) 74.9 (I)	0.44 (S) 0.38 (I)	66.5	24.5	51.3	0.42	2.15	5 / 95

S: Parte superior del electrodo; I: Parte inferior del electrodo

N.A. No analizado

	Formulación del electrolito	Condiciones de ensayo	Electrodos negativos		Electrodos positivos					
			PbSO ₄ (%)	BET (m ² /g)	PbO ₂ (%)	PbSO ₄ (%)	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)	BET (m ² /g)	DRX (%) α-/β- PbO ₂
<i>Compuestos de sílice pirogénica en dispersión acuosa</i>	<i>Compuesto DSP1 6%</i>	510 ciclos	0.5 (S) 20.6 (I)	0.74 (S) 0.57 (I)	92.0	2.4	56.7	0.47	2.56	3 / 97
	<i>Compuesto DSP2 6%</i>	680 ciclos	1.4 (S) 10.2 (I)	0.78 (S) 0.84 (I)	92.4	0.7	57.5	0.53	2.97	5 / 95
	<i>Compuesto DSP3 6%</i>	510 ciclos	0.4 (S) 15.0 (I)	0.94 (S) 1.03 (I)	92.5	1.9	57.8	0.39	3.44	2 / 98
	<i>Compuesto DSP3 4%</i>	765 ciclos	0.9 (S) 14.1 (I)	0.97 (S) 1.01 (I)	94.8	0.3	58.3	0.53	2.90	3 / 97
	<i>Compuesto DSP4 4%</i>	510 ciclos	1.6 (S) 19.8 (I)	1.09 (S) 1.03 (I)	92.2	2.4	57.4	0.40	3.23	4 / 96
	<i>Compuesto DSP5 3.5%</i>	765 ciclos	0.5 (S) 12.1 (I)	0.90 (S) 0.99 (I)	92.9	2.2	58.1	0.62	2.55	0 / 100
	<i>Compuesto DSP6 6%</i>	510 ciclos	4.9 (S) 24.8(I)	0.49 (S) 0.54 (I)	92.7	1.8	58.5	0.54	2.74	2 / 98
<i>Compuestos de sílice coloidal</i>	<i>Compuesto DSC1 3%</i>	1870 ciclos	9.7 (S) 24.6 (I)	0.49 (S) 0.58 (I)	83.3	12.7	59.5	1.15	2.15	2 / 98
		1360 ciclos	3.2 (S) 14.4 (I)	0.77 (S) 0.92 (I)	89.7	4.5	61.5	0.62	3.19	2 / 98
	<i>Compuesto DSC1 2%</i>	850 ciclos	2.0 (S) 5.9 (I)	0.39 (S) 0.48 (I)	93.9	0.5	59.2	0.61	2.55	4 / 96
	<i>Compuesto DSC1 1.5%</i>	510 ciclos	0.6 (S) 14.8 (I)	0.55 (S) 0.50 (I)	77.8	18.0	58.3	0.73	2.37	2 / 98
	<i>Compuesto DSC2 6%</i>	765 ciclos	2.5 (S) 18.9 (I)	1.38 (S) 1.38 (I)	88.2	7.2	57.5	0.51	3.40	1 / 99
		510 ciclos	0.6 (S) 5.9 (I)	0.99 (S) 0.92 (I)	92.6	1.4	58.9	0.69	3.67	5 / 95
	<i>Compuesto DSC2 3%</i>	510 ciclos	0.5 (S) 6.8 (I)	0.99 (S) 0.92 (I)	85.7	9.6	54.1	0.49	2.74	3 / 97
	<i>Compuesto DSC3 6%</i>	568 ciclos	0.3 (S) 10.2 (I)	1.19 (S) 1.29 (I)	94.1	0.8	59.9	0.44	3.30	3 / 97

S: Parte superior del electrodo; I: Parte inferior del electrodo

N.A. No analizado

El análisis de los electrodos confirma que las baterías fallaron debido a una progresiva degradación de la materia activa positiva durante el ciclado, ligado a la sulfatación irreversible de las placas negativas, especialmente en la parte inferior de las mismas. El primer fenómeno se aprecia claramente en el incremento de la porosidad de la placa positiva, que pasa de 51.5% en placas no ensayadas, a valores entre 54-61% en los prototipos con valores intermedios de ciclos de vida (aprox. 500-1900 ciclos) dependiendo del electrolito, y entre 58-63% en aquéllos que completaron más ciclos (aprox. 1900-4500). El incremento de la porosidad en la placa positiva, aunque inicialmente permite una mayor utilización de la materia activa, en el ensayo de vida representa un debilitamiento de la estructura de la materia activa dando lugar a una pérdida irreversible de capacidad en los ciclos de carga y descarga¹². En general, se puede concluir que para duraciones equivalentes en ciclos de vida, las baterías con geles más duros presentaron menor degradación de la materia activa positiva.

Respecto a la placa negativa se encontraron valores muy altos de sulfato de plomo en la parte inferior de las mismas (entre 6-36% en los prototipos con sílice y más del 50% en aquéllos que fueron llenados con ácido sulfúrico). Los casos más graves de sulfatación irreversible corresponden a las placas de las baterías que dieron más ciclos de vida. Sin embargo, no es posible establecer una relación lineal entre la sulfatación y los ciclos de vida debido a que la dureza relativa del gel dificulta el proceso de estratificación del electrolito retrasando por tanto la sulfatación irreversible a lo largo del ciclado en estado parcial de carga.

Aunque existe cierta dispersión en los datos analíticos entre las diferentes formulaciones de gel se aprecian algunas tendencias que convendría reseñar:

- El alto contenido en PbSO_4 en la placa negativa va ligado a bajos valores de superficie específica (BET). La superficie específica de la materia activa negativa para los formulados de sílice pirogénica, es inferior a los valores iniciales ($0.25\text{-}0.49\text{ m}^2/\text{g}$ vs. $0.52\text{ m}^2/\text{g}$). Esta tendencia es similar en el caso de los prototipos con ácido sulfúrico ($0.38\text{-}0.53\text{ m}^2/\text{g}$). En cambio en las placas negativas de las baterías llenadas con electrolito con sílices pirogénicas en dispersión o sílices coloidales dan valores de BET más altos que los iniciales, $0.49\text{-}1.09\text{ m}^2/\text{g}$ para las sílices pirogénicas en dispersión y $0.39\text{-}1.38\text{ m}^2/\text{g}$ para las sílices coloidales.
- La porosidad de la materia activa positiva aumenta a lo largo del ensayo de vida y está relacionada con el reblandecimiento de la materia activa observado durante la

inspección visual. En cambio, los valores más altos de porosidad se encontraron en los prototipos que dieron más ciclos de vida, es decir, aquéllos que fueron preparados con las sílices pirogénicas en polvo. Es razonable pensar que los geles más duros protegen la estructura de la placa positiva, manteniendo la cohesión de las partículas que forman la materia activa, e impidiendo la pérdida prematura de capacidad de las placas positivas, y retrasando, por tanto, el fallo de los prototipos. Pero después de muchos ciclos la degradación de la materia activa por pérdida de cohesión es inexorable y la batería falla, alcanzándose en las baterías con geles más “duros” valores de porosidad muy superiores a las baterías con geles “blandos” al alcanzar el criterio de fallo.

- Los valores de BET de la placa positiva en los formulados con electrolitos preparados a partir de sílice pirogénica en polvo y con electrolito ácido sulfúrico, en líneas generales, disminuyen durante su envejecimiento, desde los valores iniciales de 2.72 m²/g hasta 1.40 m²/g después de 4505 ciclos. Sin embargo, en el caso de la sílice pirogénica en dispersión o la sílice coloidal parece que los valores de BET aumentan hasta valores de 3.4 y 3.6 m²/g.

El análisis de la difracción de Rayos X de la estructura cristalina de las placas positivas muestra que el contenido en fase α -PbO₂ en la materia activa positiva, que tras los ensayos eléctricos iniciales era de 12%, después del envejecimiento de la batería en estado parcial de carga, se transforma casi en su totalidad en la fase β -PbO₂, que es más estable termodinámicamente pero que, según algunos estudios podría facilitar la pérdida de cohesión entre las partículas de la placa positiva dando lugar a su reblandecimiento¹³. Además, en las baterías que completaron más ciclos de vida el contenido en α -PbO₂ resultó menor.

En la figura 4.29, se pueden observar las fotografías mediante microscopio óptico de muestras de algunos de los electrolitos envejecidos, obtenidas durante el desguace de las baterías. De las mismas se puede concluir que los geles elaborados a partir de sílice pirogénica en polvo mantienen una estructura más homogénea después del ciclado en estado parcial de carga que los preparados con sílice pirogénica en dispersión acuosa o con sílice coloidal.

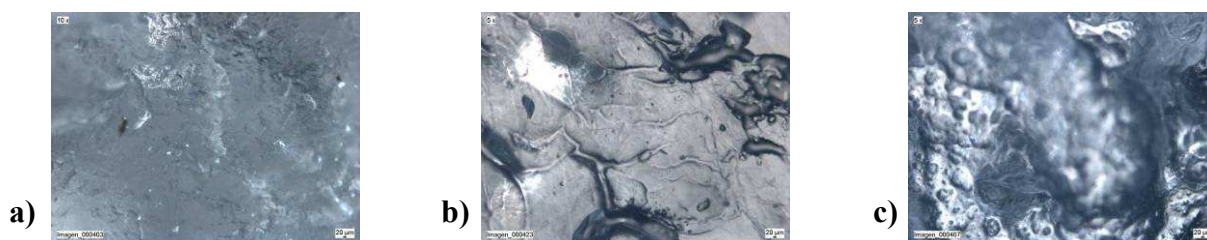
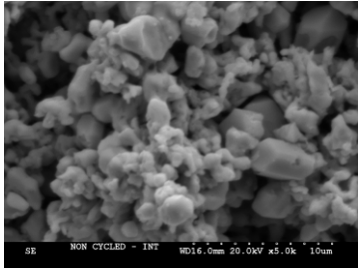
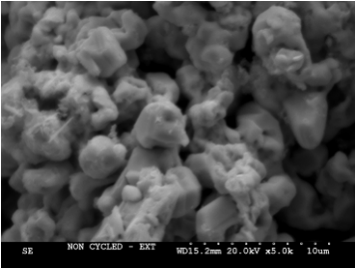
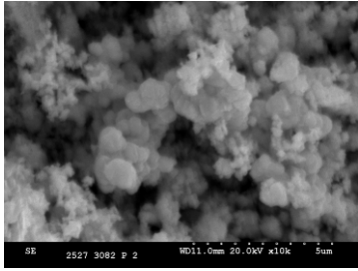
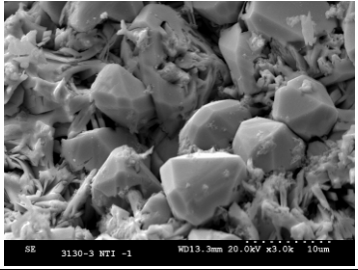
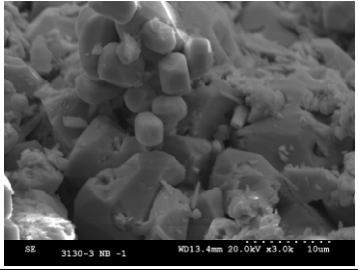
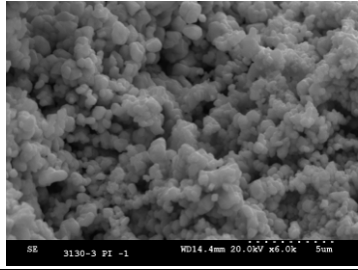


Figura 4.29. Vista al microscopio de diferentes muestras de electrolito (6% SiO₂) después del ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC. a) Compuesto SP1; b) Compuesto DSP3; c) Compuesto DSC2

Por último, el estudio de la morfología de los materiales activos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) ha permitido estimar el tamaño de partícula de los materiales activos de los electrodos antes y después del ensayo de vida en estado parcial de carga con las diferentes formulaciones de electrolito gel. Una selección de las imágenes obtenidas se encuentra reunida en la tabla 4.6. En el caso de muestras de materia activa envejecida, se incluyen las micrografías del interior de los electrodos negativos, en la parte superior e inferior de los mismos.

Tabla 4.6. Micrografía de las placas de los prototipos preparados con diferentes electrolitos después del ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Formulación de electrolito y n° ciclos	Materia activa negativa		Materia activa positiva
	Interior	Superficie	
Compuesto SP1 6% SiO ₂ Ensayos iniciales			
	1-3 μm	2-4 μm	0.5 μm
H ₂ SO ₄ 1.285 g/cm ³ 425 ciclos	Parte superior	Parte inferior	
			
	6-9 μm	4-13 μm	1 μm

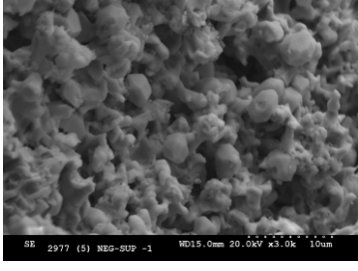
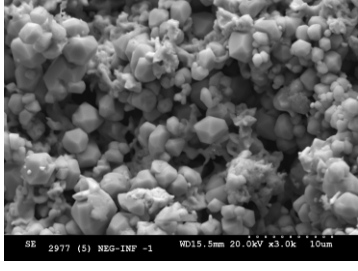
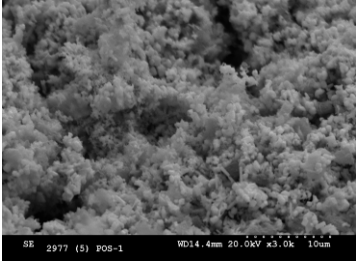
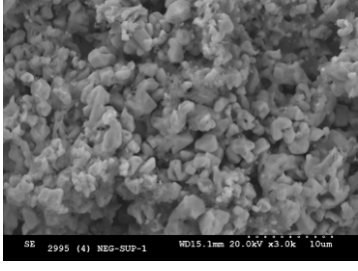
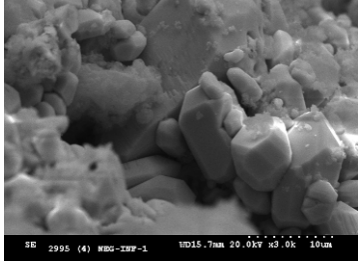
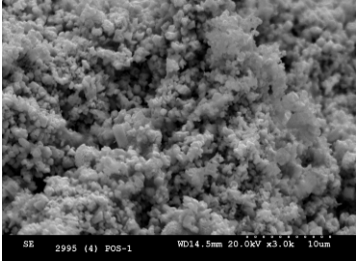
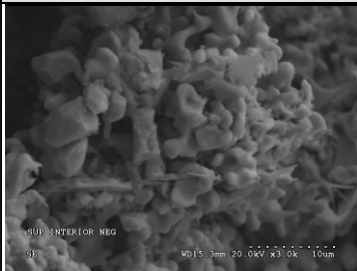
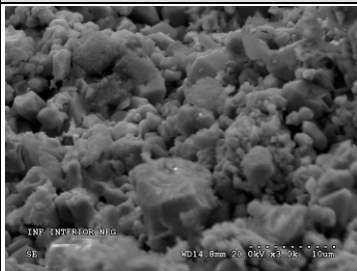
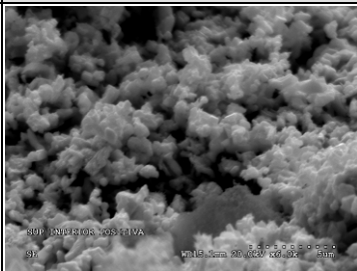
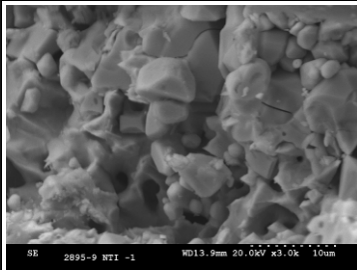
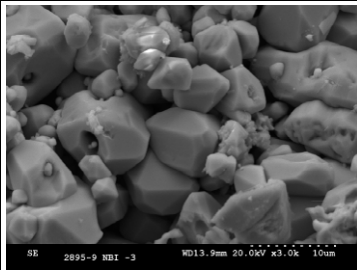
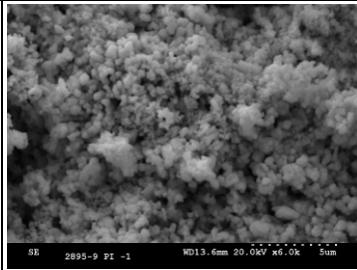
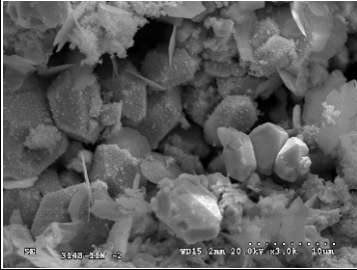
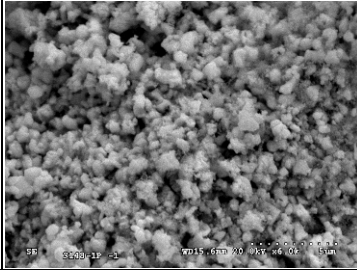
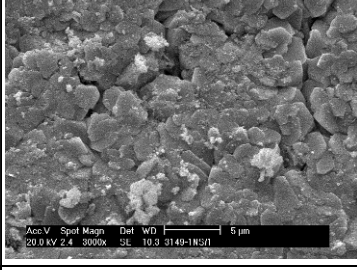

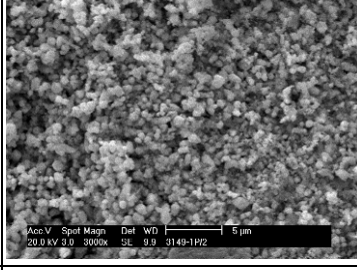
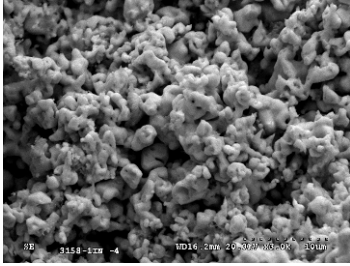

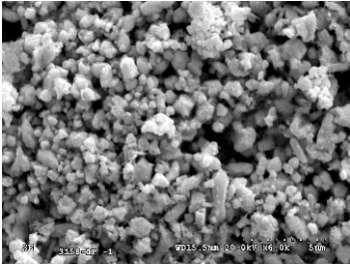
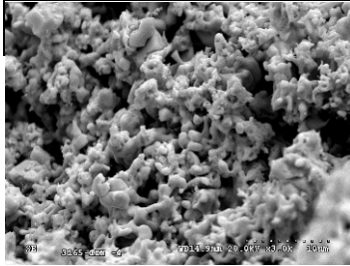
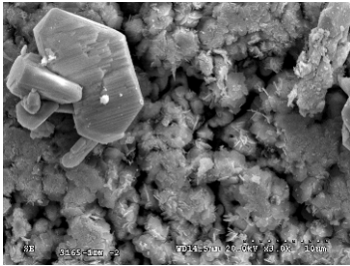
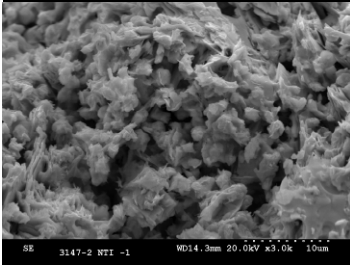
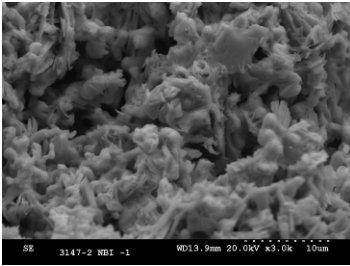
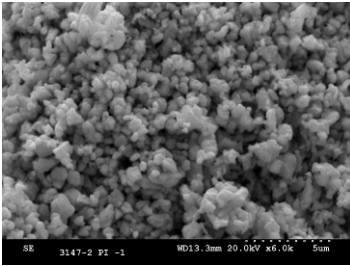
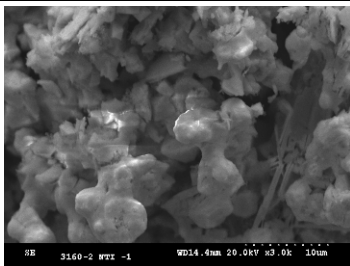
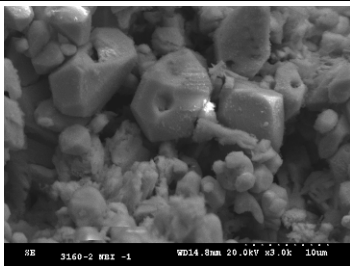
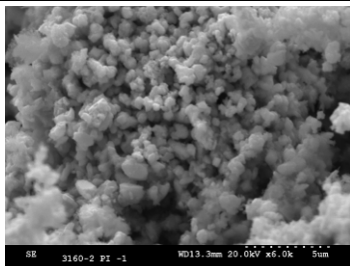
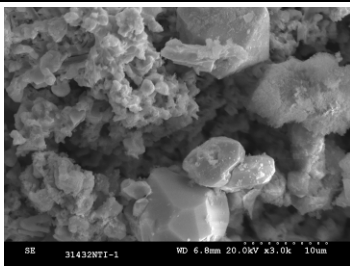
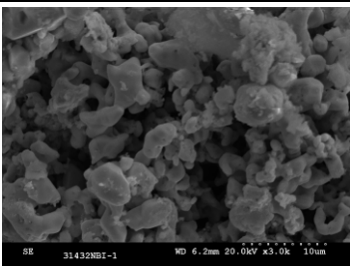
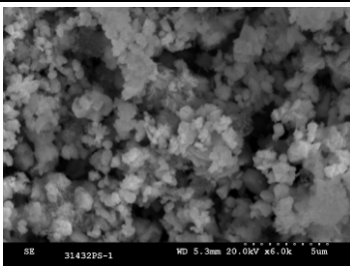
Formulación de electrolito y n° de ciclos	Materia activa negativa		Materia activa positiva	
	Parte superior	Parte inferior		
Compuestos de sílice coloidal	Compuesto DSC1 3% SiO ₂ 1870 ciclos			
		2-4 μm, estructura fundida	2-4 μm	0.5-1 μm
Compuestos de sílice coloidal	Compuesto DSC2 6% SiO ₂ 765 ciclos			
		2-3 μm	6-15 μm	0.5-1 μm

Tabla 4.6. (cont.) Micrografía de las placas de los prototipos preparados con diferentes electrolitos después del ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Formulación de electrolito y n° de ciclos		Materia activa negativa		Materia activa positiva
		Parte superior	Parte inferior	
Compuestos de sílice pirogénica en polvo	Compuesto SP1 6% SiO ₂ 4505 ciclos			
		4-7 μm	3-8 μm	1 μm
	Compuesto SP1 4% SiO ₂ 2805 ciclos			
		2-8 μm	4-12 μm	0.5 μm
	Compuesto SP2 4% SiO ₂ 2040 ciclos	N. A.		
			4-8 μm	0.5-1 μm
	Compuesto SP3 4% SiO ₂ 3655 ciclos			
		3-4 μm	4-5 μm	0.5 μm

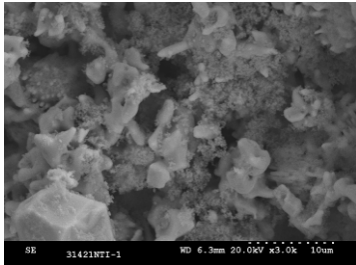
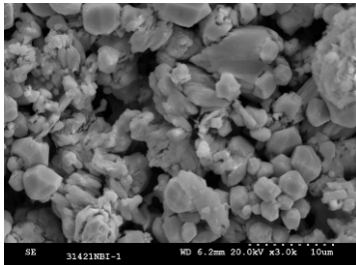
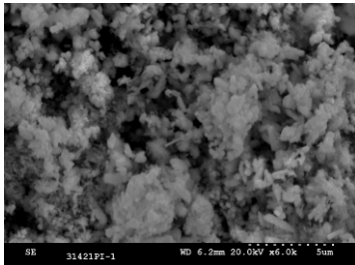
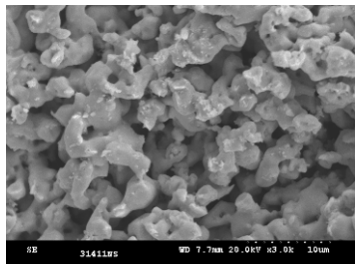
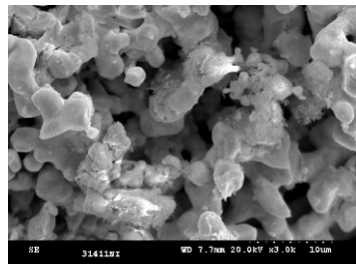
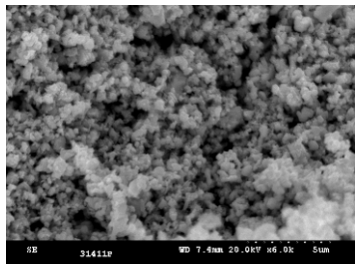
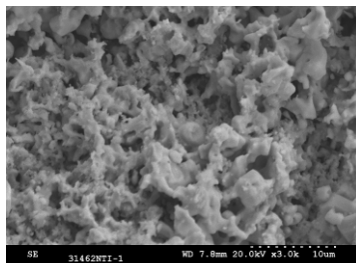
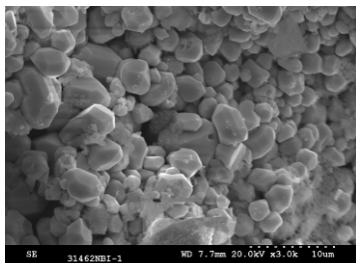
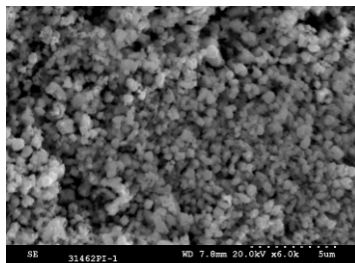
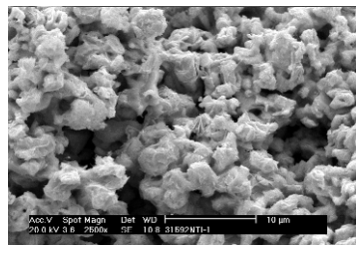
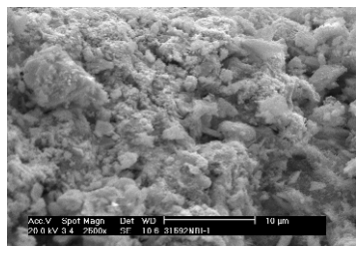
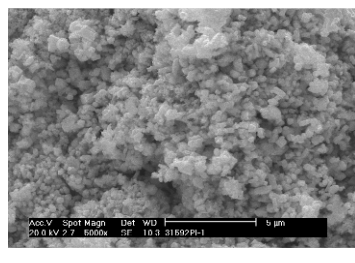
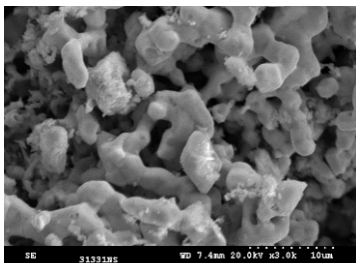
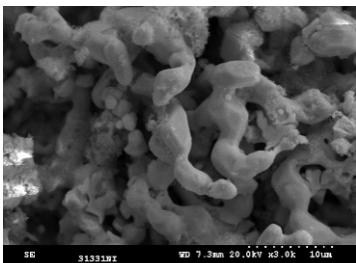
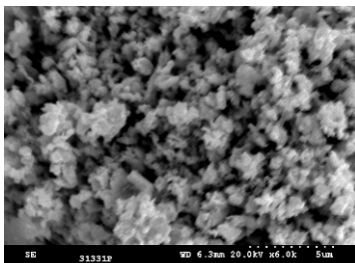
N.A. No analizado

Tabla 4.6. (cont.) Micrografía de las placas de los prototipos preparados con diferentes electrolitos después del ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Formulación de electrolito y n° de ciclos		Materia activa negativa		Materia activa positiva
		Parte superior	Parte inferior	
Compuestos de sílice pirogénica en polvo	Compuesto SP4 5% SiO ₂ 2380 ciclos			
		1-4 µm fundida	4-18 µm	0.5-1 µm
	Compuesto SP5 4% SiO ₂ 2125 ciclos			N. A.
	1-2 µm fundida	4-15 µm		
	Compuesto SP6 6% SiO ₂ 1275 ciclos			
	2 µm fundida	2 µm fundida	0.5 µm	
Compuestos de sílice pirogénica en dispersión acuosa	Compuesto DSP5 3.4% SiO ₂ 765 ciclos			
		3-5 µm fundida	4-12 µm	0.5-1 µm
	Compuesto DSP6 6% SiO ₂ 510 ciclos			
	1-10 µm	2-8 µm	0.5-1 µm	

N.A. No analizado

Tabla 4.6. (cont.) Micrografía de las placas de los prototipos preparados con diferentes electrolitos después del ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Formulación de electrolito y n° de ciclos		Materia activa negativa		Materia activa positiva
		Parte superior	Parte inferior	
Compuestos de sílice pirogénica en dispersión acuosa	Compuesto DSP1 6% SiO ₂ 510 ciclos	 2-10 µm	 2-10 µm	 0.5-1 µm
	Compuesto DSP2 6% SiO ₂ 680 ciclos	 2-6 µm aglomerados	 2-8 µm	 0.3-0.5 µm
	Compuesto DSP3 6% SiO ₂ 510 ciclos	 Estructura fundida del Pb	 2-6 µm	 0.5 µm
	Compuesto DSP3 4% SiO ₂ 765 ciclos	 3 µm	 3-8 µm	 0.5 µm
	Compuesto DSP4 4% SiO ₂ 510 ciclos	 3-5 µm, aglomerados	 4-6 µm, aglomerados	 0.3-0.5 µm

Respecto a la materia activa positiva, se observan claramente las partículas de PbO_2 con forma esférica en todas las muestras, con tamaño de partícula de $0.5 \mu\text{m}$ para las baterías no envejecidas y ligeramente mayor ($0.5\text{-}1 \mu\text{m}$) para las placas positivas de los prototipos con electrolitos preparados con sílice pirogénica en polvo. Este hecho es coherente con la disminución de la superficie específica BET observada en la materia activa positiva de los prototipos preparados con este tipo de compuestos.

Por otro lado, en las imágenes de SEM se observa que el tamaño de partícula es ligeramente más pequeño ($0.3\text{-}0.5 \mu\text{m}$) para los prototipos preparados con sílice pirogénica en dispersión y sílice coloidal. Esto explica los valores altos de superficie específica BET obtenidos en los materiales activos de prototipos preparados con dichas formulaciones de electrolito.

La morfología de los electrodos negativos es bastante diferente de una muestra a otra según las características del electrolito, el grado de envejecimiento y la parte del electrodo de donde se tomó la muestra (parte superior, inferior, interior o superficie del electrodo). Los cristales de plomo que componen en su mayor parte el electrodo negativo presentan una forma globular o fundida. En cambio, los cristales de sulfato de plomo tiene forma poliédrica y tamaños entre 2 y $15 \mu\text{m}$ dependiendo del tipo de electrolito y del grado de envejecimiento.

Las baterías con mayor grado de envejecimiento (Compuesto SP1 $6\% \text{SiO}_2$, 4505 ciclos y Compuesto SP3 $4\% \text{SiO}_2$, 3655 ciclos) presentaron en su placa negativa cristales de sulfato con un tamaño entre 3 y $8 \mu\text{m}$, mientras que las muestras que presentaron tamaños grandes ($6\text{-}15 \mu\text{m}$) o pequeños ($2\text{-}4 \mu\text{m}$) fueron las placas negativas correspondientes a prototipos formados con sílice coloidal: electrolitos con DSC2 al $6\% \text{SiO}_2$, 765 ciclos y DSC1 al $3\% \text{SiO}_2$, 1870 ciclos, respectivamente.

En las placas negativas de las baterías llenadas con sílice pirogénica en dispersión se observó una particular estructura fundida: electrolitos con DSP4 al $6\% \text{SiO}_2$ y DSP3 al $6\% \text{SiO}_2$, ambos después de 510 ciclos.

4.2.3.- Ensayo de ciclos *Stop&Start* (2+1% DOD, 80% SOC) – Resultados y análisis

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos de ciclos de vida según diferentes perfiles *Stop&Start*. Este régimen de operación se caracteriza por cargas y descargas de segundos a intensidad de corriente relativamente elevada (aprox. régimen 2C con profundidad de descarga pequeña 1-2% DOD), a un estado de carga elevado (80% SOC nominal inicial).

Las figuras 4.30, 4.31 y 4.32 muestran la evolución de la temperatura, de la carga admitida por las baterías cada 500 microciclos, y de la tensión, a lo largo de los ciclos de vida para los diferentes tipos de formulaciones ensayadas, según el perfil de ensayo estándar *Stop&Start* cuya configuración fue descrita en el capítulo 3 de esta memoria y puede verse más adelante detallada en la tabla 4.9.

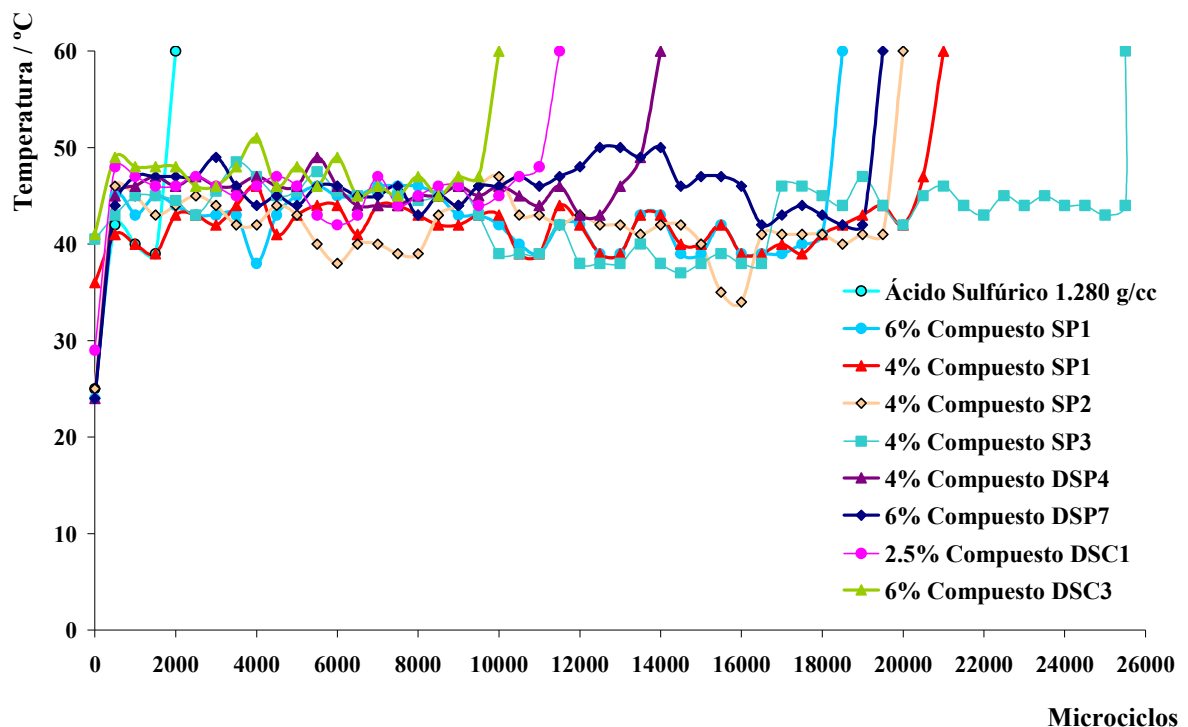


Figura 4.30. Evolución de la temperatura durante el ensayo de ciclos de vida según el perfil *Stop&Start*.

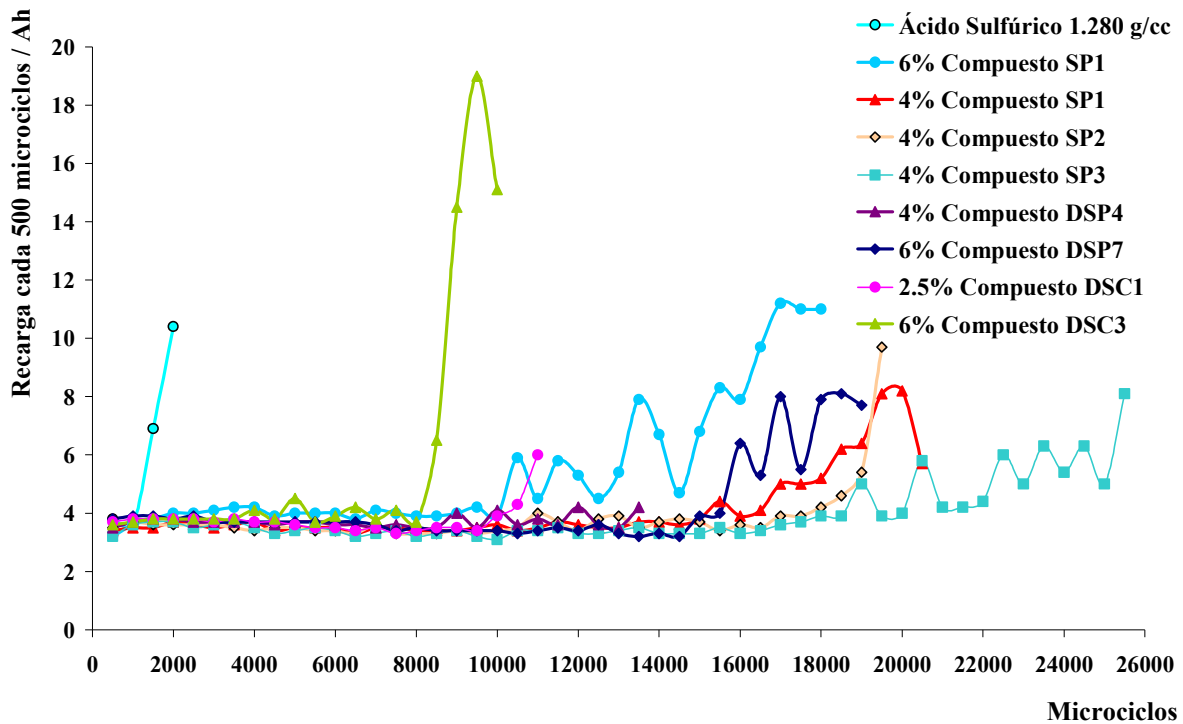


Figura 4.31. Evolución de la carga admitida cada 500 microciclos durante el ensayo de ciclos de vida según el perfil *Stop&Start*.

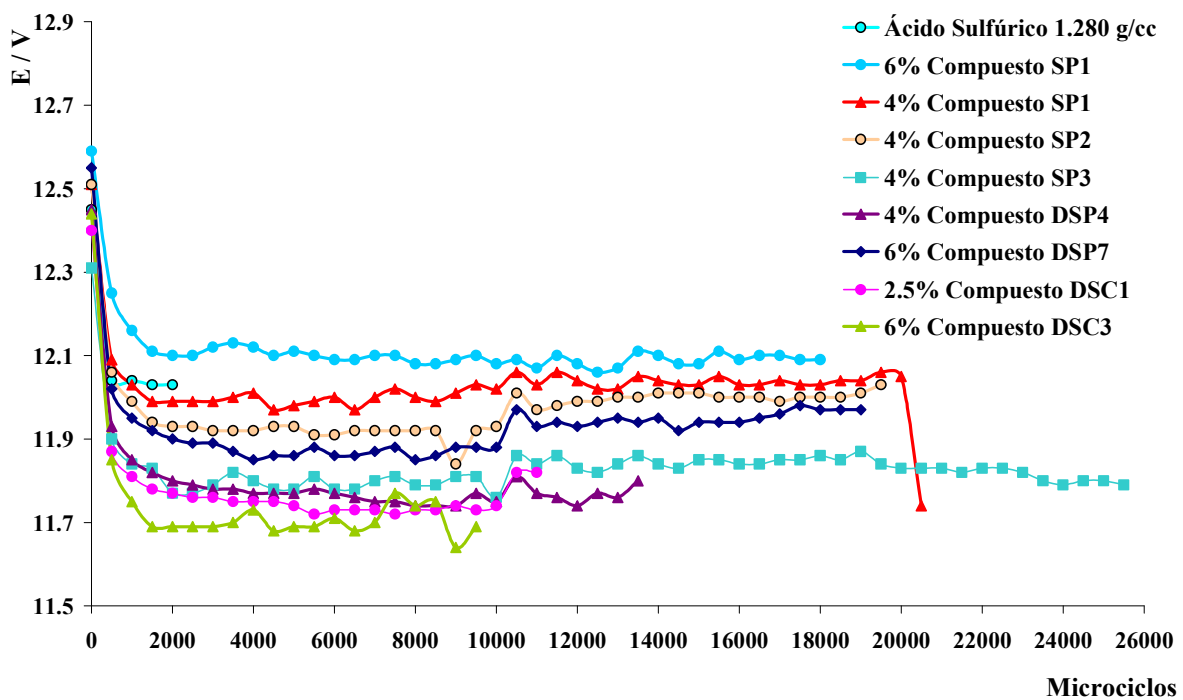


Figura 4.32. Evolución de la tensión cada 500 microciclos durante el ensayo de ciclos de vida según el perfil *Stop&Start*.

Todos los ensayos finalizaron como consecuencia del calentamiento excesivo de la batería debido al calor generado en la misma durante el periodo de recarga de 1 hora, configurado cada 500 microciclos (ver figura 4.30).

Este calentamiento podría explicarse según el siguiente mecanismo: en la superficie de las placas negativas se desarrollan cristales de sulfato de plomo de gran tamaño debido a los microciclos de carga y descarga a alta intensidad de corriente. La transformación de estos cristales de sulfato en plomo metálico en la etapa de recarga de 1 hora es difícil y requiere la aplicación de un elevado amperaje del cual, una parte se utiliza en la generación de calor entre las placas. En esas condiciones de temperatura, la materia activa es capaz de admitir mayor carga de la habitual provocando nuevamente un aumento de la temperatura.

En la figura 4.31 se puede observar que la aceptación de carga se mantuvo constante (en torno a 4 Ah) durante el ciclado para todos los formulados estudiados, pero en los últimos microciclos creció hasta más del doble en algunos casos, sin verse acompañado de aumento en la tensión de trabajo (ver figura 4.32), esto resulta coherente con una eventual sobrecarga de la batería en la que la energía suministrada es utilizada en aumentar la temperatura entre los electrodos.

Este fenómeno es conocido como embalamiento térmico, conduce a un proceso de recarga poco eficiente y si se produce de forma prolongada puede alcanzar elevadas temperaturas, provocar el escape de gases y, en caso extremo, hacer explotar la batería. Para evitarlo, el ensayo fue interrumpido cuando la temperatura alcanzó 60°C.

En cualquier caso, a partir de los resultados del envejecimiento de las baterías, es posible extraer las pautas de comportamiento de los diferentes formulados en base sílice bajo la configuración *Stop&Start*:

- Las baterías con electrolito tipo gel dan mejor resultado en ciclos de vida que el prototipo preparado con ácido sulfúrico, que no superó los 2000 microciclos.
- Los prototipos que dieron mayor vida en ciclaje fueron aquéllos cuyo electrolito fue preparado a partir de sílices pirogénicas en polvo y a partir de la formulación de sílice pirogénica en dispersión acuosa DSP7 (6% SiO₂), superando en todos los casos los 18000 microciclos.

- Las baterías que fueron preparadas con el formulado de dispersión de sílice pirogénica DSP4 (4% SiO₂) y con el resto de las sílices coloidales no superaron los 14000 microciclos.

En la figura 4.33 se pueden ver representadas las medidas de resistencia de algunos de los prototipos ensayados, a lo largo del ensayo de vida de las baterías.

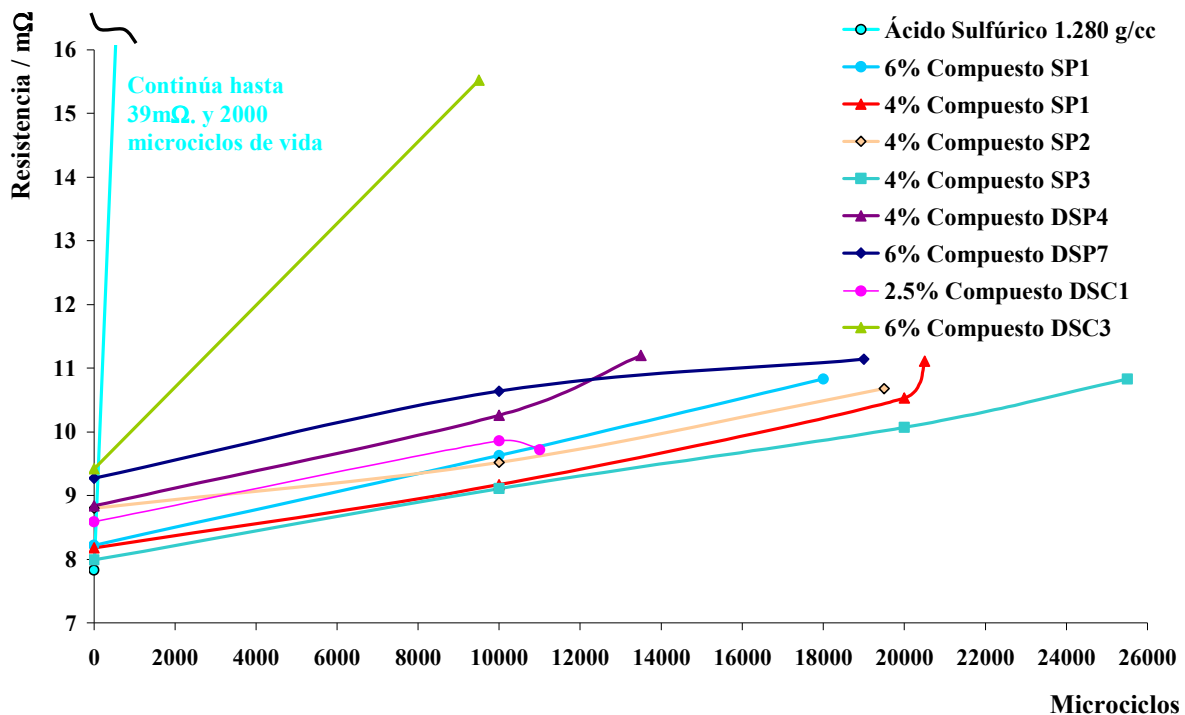


Figura 4.33. Evolución de la resistencia interna de las baterías (25°C, 1 kHz) durante el ensayo de ciclos de vida *Stop&Start*.

Los valores de resistencia no muestran grandes diferencias en aquellos electrolitos que superaron los 10000 microciclos. Si bien, en líneas generales, los formulados preparados a partir de sílice coloidal o dispersiones acuosas de sílice pirogénica muestran valores ligeramente más altos que los preparados a partir de sílice pirogénica en polvo, tendencia ya observada en los anteriores ensayos de ciclos de vida al 17.5% DOD.

Por otro lado, en las baterías que no alcanzaron 10000 microciclos, es decir las que fueron preparadas con ácido sulfúrico y con el compuesto DSC3 (6% SiO₂) como electrolito, se detectan valores muy altos de resistencia interna después del fallo.

La figura 4.34 muestra la evolución del peso de los prototipos después de cada unidad de vida y al final del ensayo.

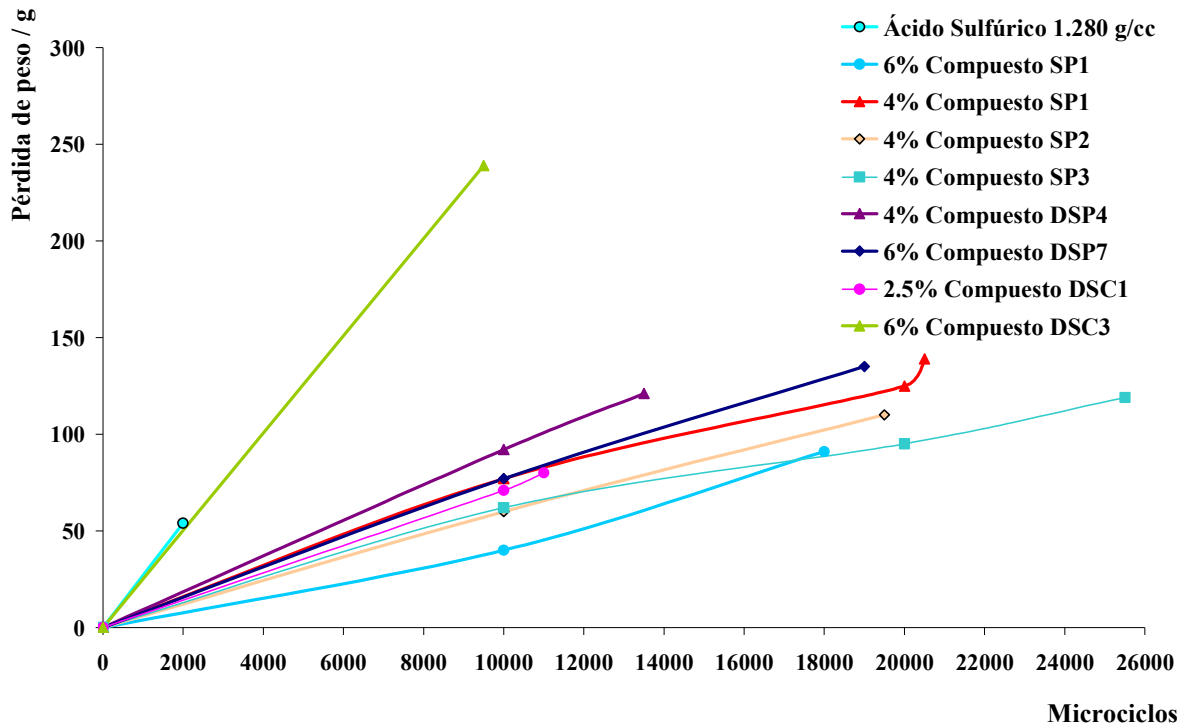


Figura 4.34. Evolución de la pérdida de peso de las baterías durante el ensayo de ciclos de vida *Stop&Start*.

La pérdida de peso en los prototipos envejecidos según la configuración *Stop&Start* resultó ser muy superior a la observada en los anteriores ensayos de ciclos de vida al 17.5% DOD. Los prototipos de batería ensayados bajo este último perfil pierden alrededor de 30 – 40 gramos de peso, mientras que la pérdida de peso de las baterías envejecidas según la configuración *Stop&Start* alcanza de media los 100 gramos. Como referencia, el peso inicial del prototipo es de aproximadamente 6.4 Kg.

Esta diferencia puede ser debida a que la singular configuración del ensayo *Stop&Start* caracterizado por cargas y descargas a alta intensidad de corriente, puede dificultar el desarrollo en el gel de las microfisuras que posibilitan la recombinación de oxígeno¹⁴. Además, a este hecho hay que añadirle que cuando la batería opera en condiciones de elevada temperatura (50-60°C), la evaporación del agua del electrolito es mayor¹⁵.

Resulta coherente pensar que ambos factores dificultan las condiciones adecuadas para un efectivo “*ciclo interno del oxígeno*” y conducen, por tanto, a mayor pérdida de peso. No obstante, la pérdida de peso es importante incluso en los prototipos que fueron preparados con sílices coloidales, compuestos asociados a buenas características de gelificación en términos de consistencia. Esta dificultad podría ser atenuada probablemente mediante la aplicación de refrigeración en las baterías durante el tiempo de operación. Con el objetivo de estudiar esta

vía se llevó a cabo un ensayo según el perfil estándar *Stop&Start* bajo condiciones de refrigeración. Los resultados de este experimento se encuentran detallados más adelante.

Al igual que en el apartado anterior, una vez finalizados los ensayos *Stop&Start* los prototipos se sometieron a una recarga completa y se desguazaron con la intención de evaluar el envejecimiento de las placas y el electrolito.

En términos generales, en todos los prototipos se detecta un leve grado de corrosión en la rejilla positiva junto con reblandecimiento de la materia activa positiva.

En la materia activa negativa se aprecia acumulación de sulfato de plomo pero, a diferencia de lo observado para los anteriores ensayos (ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD), en los que dicha acumulación se produjo principalmente en la parte inferior de los electrodos, después de los ensayos *Stop&Start* la acumulación de sulfato de plomo en la materia activa negativa es mayor en algunos prototipos en la parte inferior, y en otros en la parte superior.

Por otro lado, en algunos casos se encontraron marcas en la parte central de las placas y de los separadores (ver figura 4.35), señal indicativa de la alta temperatura que soportó el interior de las baterías durante el ensayo de ciclos de vida.



Figura 4.35. Detalle de placa positiva, negativa y el separador. Prototipo preparado con el Compuesto SP2 (4% SiO₂), después de 19500 microciclos *Stop&Start*.

En la inspección visual del electrolito se pudo observar que, al igual que en condiciones de ciclado moderadas (ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD), los geles preparados a partir de sílices pirogénicas en polvo y de sílices coloidales mantuvieron su consistencia y el gel permaneció entre los electrodos a lo largo del experimento, mientras que las baterías preparadas con electrolitos de naturaleza sílice pirogénica en dispersión acuosa no

finalizaron el proceso de gelificación correctamente o la estructura del gel resultante se deterioró durante el ciclado (ver figura 4.36).

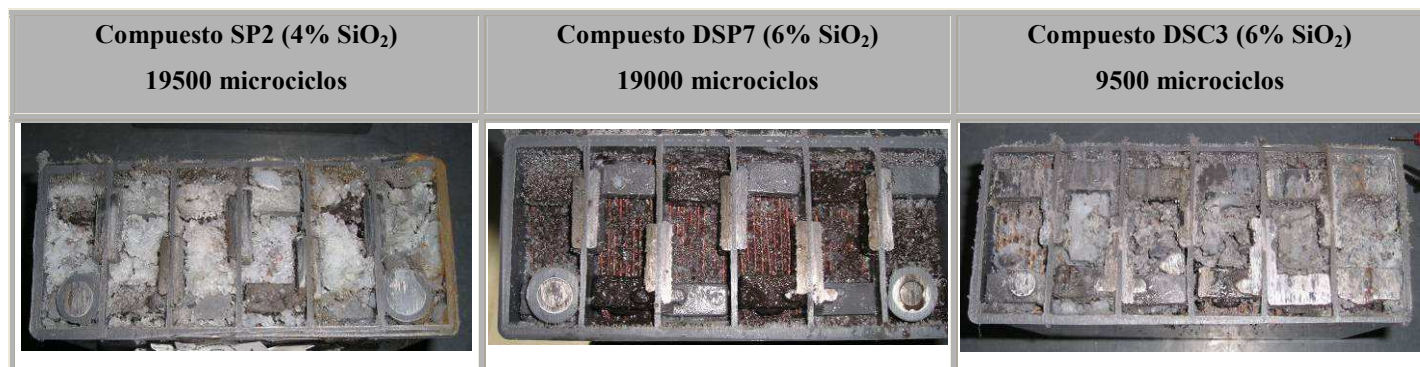


Figura 4.36. Inspección visual del electrolito después del envejecimiento según ciclos *Stop&Start*.

Estos resultados ponen de manifiesto que a pesar de las características de gelificación de los electrolitos de origen sílice pirogénica en dispersión acuosa que, en líneas generales dan lugar a geles menos consistentes, los prototipos preparados con estos formulados alcanzan parecidos y, en algunos casos, mejores resultados en ciclos de vida, que los prototipos preparados con geles de naturaleza sílice pirogénica en polvo y sílice coloidal, que están asociados a buenas características de gelificación.

Por lo tanto, parece razonable apuntar que si bien la dureza relativa del gel resultante puede influir en las condiciones operativas de las baterías, este factor no resulta determinante para mejorar la resistencia de los prototipos al ciclado *Stop&Start*.

Entre todos los prototipos ensayados se seleccionaron algunos para llevar a cabo el análisis físico-químico y de Rayos X de las materias activas envejecidas según el ensayo de ciclos descrito. En la tabla 4.7 se puede ver un resumen de los resultados comparados con los de un prototipo preparado con el Compuesto SP1 (6% SiO₂) que fue sometido a los mismos ensayos iniciales que los anteriores pero en el cual se procedió al análisis de los materiales activos sin efectuar el ensayo de ciclos de vida.

Tabla 4.7. Análisis de los electrodos de prototipos preparados con diferentes composiciones de electrolito gelificado después del ensayo de ciclos de vida *Stop&Start*.

	Formulación del electrolito	Condiciones de ensayo	Electrodos negativos		Electrodos positivos					
			PbSO ₄ (%)	BET (m ² /g)	PbO ₂ (%)	PbSO ₄ (%)	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)	BET (m ² /g)	DRX (%) α-/β-PbO ₂
<i>Compuestos de sílice pirogénica en polvo</i>	<i>Compuesto SP1 6%</i>	Ensayos iniciales	3.5	0.52	94.6	<0.3	51.5	0.48	2.72	12 / 88
		18500 microciclos	23.8 (S) 50.6 (I)	0.38 (S) 0.33 (I)	62.2	35.0	48.2	0.76	1.00	7 / 93
	<i>Compuesto SP1 4%</i>	20500 microciclos	54.2 (S) 10.8 (I)	0.56 (S) 0.60 (I)	93.8	1.6	53.5	0.62	1.96	4 / 96
	<i>Compuesto SP2 4%</i>	19500 microciclos	30.4 (S) 29.6 (I)	0.55 (S) 0.57 (I)	90.5	5.7	52.6	0.43	2.90	N. A.
	<i>Compuesto SP3 4%</i>	25504 microciclos	15.2 (S) 8.2 (I)	0.53 (S) 0.51 (I)	95.5	0.5	54.5	0.65	1.70	1 / 99
<i>Ácido sulfúrico</i>	<i>1.285 g/cm³</i>	2000 microciclos	44.9 (S) 56.3 (I)	0.42 (S) 0.29 (I)	39.5	57.8	32.8	0.55	1.50	3 / 97
<i>Compuestos de sílice pirogénica en dispersión acuosa</i>	<i>Compuesto DSP7 6%</i>	19000 microciclos	21.7 (S) 8.3 (I)	0.98 (S) 0.83 (I)	95.0	0.3	53.4	0.53	2.39	0 / 100
<i>Compuestos de sílice coloidal</i>	<i>Compuesto DSC3 6%</i>	9500 microciclos	1.5 (S) 64.1 (I)	1.02 (S) 1.23 (I)	73.7	22.0	46.9	0.46	2.77	5 / 95

S: Parte superior del electrodo; I: Parte inferior del electrodo

N.A. No analizado

A diferencia de lo observado en los ensayos bajo condiciones de ciclado moderadas (17.5% DOD), en los que se produce una importante degradación de la materia activa positiva y acumulación de sulfato de plomo en la parte inferior de los electrodos negativos, el análisis de los electrodos en los prototipos después del ensayo de ciclos de vida *Stop&Start* parece indicar que la materia activa positiva no está tan degradada, sino que el fallo se debe a una significativa acumulación de sulfato de plomo tanto en la parte superior como en la parte inferior de los electrodos negativos, fenómeno que se encuentra ligado al calentamiento de la batería durante la recarga a los 500 microciclos con eventual embalamiento térmico.

Esta hipótesis se apoya en que la materia activa positiva presenta valores de porosidad solo ligeramente superiores a los de las placas sometidas únicamente a los ensayos iniciales (51.5% placas no envejecidas vs. 54.5% Compuesto SP3 (4% SiO₂), después de 25504 microciclos) lo cual explica su buena apariencia después del ensayo estudiado. Solamente aquellos prototipos en los que el embalamiento térmico provocó microcortocircuitos que condujeron a la sulfatación de la placa positiva (Compuesto SP1 (6% SiO₂), Compuesto DSC3 (6% SiO₂) y ácido sulfúrico 1.285 g/cm³) y que presentan valores anómalos de porosidad, que se explican por los bajos valores de porosidad por los que se caracteriza el sulfato de plomo.

Debido a que los ensayos finalizaron de forma imprevista como consecuencia del embalamiento térmico de los prototipos, encontrar una relación lineal entre la sulfatación de la placa negativa y el envejecimiento no resulta sencillo. Lo que parece claro es que todos los prototipos muestran sulfatación de la materia activa negativa, si bien la adición de sílice al electrolito retrasa este fenómeno y permite alcanzar más de 18000 microciclos a los formulados más resistentes al ciclado, esto es, aquellos preparados a partir de compuestos de naturaleza pirogénica en polvo y a partir de la dispersión acuosa de sílice pirogénica DSP7 (6% SiO₂), aún con un significativo grado de sulfatación en la placa negativa.

A continuación se destacan las características particulares de los datos analíticos obtenidos para los diferentes prototipos ensayados:

- La superficie específica de la materia activa negativa para los formulados de sílice pirogénica en polvo y para el ácido sulfúrico, es similar o inferior a los valores iniciales (0.29-0.60 m²/g vs. 0.52 m²/g). En cambio en las placas negativas de las baterías llenadas con electrolito con sílices pirogénicas en dispersión o sílices coloidales se obtienen valores de BET mucho más altos que los iniciales, 0.83-0.98

m^2/g para las sílices pirogénicas en dispersión y $1.02\text{-}1.23 \text{ m}^2/\text{g}$ para las sílices coloidales.

- Los valores de BET de la placa positiva en los formulados con electrolitos preparados a partir de sílice pirogénica en polvo y con electrolito ácido sulfúrico, disminuyen durante su envejecimiento, desde $2.72 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $1.70 \text{ m}^2/\text{g}$ para el Compuesto SP3 ($4\% \text{ SiO}_2$) después de 25504 microciclos y hasta $1.50 \text{ m}^2/\text{g}$ para el ácido sulfúrico $1.285 \text{ g}/\text{cm}^3$ después de 2000 microciclos. Los valores de BET de la placa positiva de los prototipos preparados con sílice pirogénica en dispersión y sílice coloidal se encuentran en un rango similar a los iniciales, lo cual se explica en el primero por la escasa degradación de la materia activa positiva después de 19000 microciclos, y a que solo alcanzó 9500 microciclos en el caso del formulado de sílice coloidal.

La superficie específica juega un importante papel en las reacciones electroquímicas que tienen lugar entre la materia activa de los electrodos y el electrolito ácido. Así, para mejorar las prestaciones de las baterías se requiere que la materia activa se conserve con alta superficie específica durante el ensayo. Sin embargo, valores muy altos de BET podrían ser perjudiciales y conducir al deterioro de las placas.

En este sentido, es patente que la superficie específica no es determinante en el fallo de la batería bajo la configuración *Stop&Start* ya que altos o bajos valores de BET en la materia activa negativa y positiva, no impiden que se alcancen buenos resultados en ciclos de vida. No obstante, es necesario destacar que los compuestos de sílice empleados en estos ensayos conducen a estructuras de gel que modifican la morfología de los electrodos durante el ensayo de vida en diferente grado, según la naturaleza del compuesto de origen. De esta forma, las sílices pirogénicas en polvo tienden a disminuir las propiedades de superficie específica de la materia activa, respecto a los valores iniciales, mientras que las sílices pirogénicas en dispersión y las sílices coloidales tienden a aumentar la superficie específica de la materia activa.

El análisis de la difracción de Rayos X de la estructura cristalina de las placas positivas muestra la misma tendencia que en los prototipos ensayados en las condiciones de ciclos de vida al 17.5% DOD. El contenido en fase $\alpha\text{-PbO}_2$ en la materia activa positiva se transforma casi en su totalidad en la fase $\beta\text{-PbO}_2$ después del envejecimiento según los ensayos de ciclos de vida *Stop&Start*.

El análisis de la morfología de los electrodos envejecidos se llevó a cabo a partir de las micrografías por SEM. Una selección de las imágenes obtenidas se encuentra recogida en la tabla 4.8. Se incluyen las micrografías de materia activa negativa de la parte más deteriorada (superior o inferior) así como del interior y de la superficie de los electrodos.

Tabla 4.8. Micrografía de las placas de los prototipos preparados con diferentes electrolitos después del ensayo de ciclos de vida *Stop&Start*.

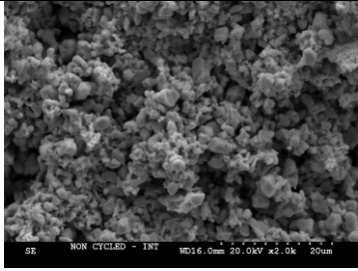
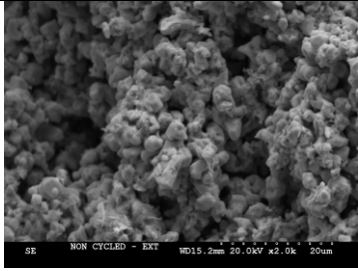
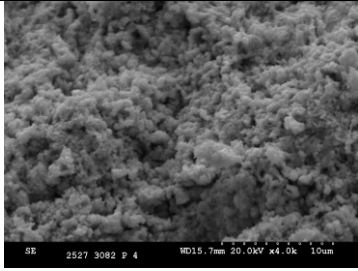
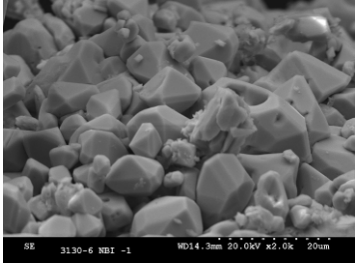
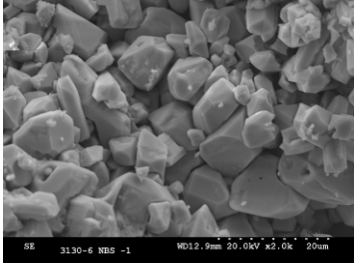
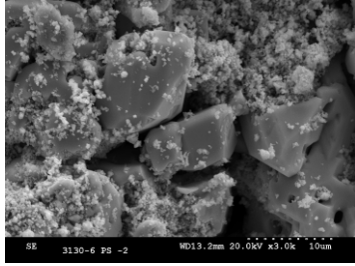
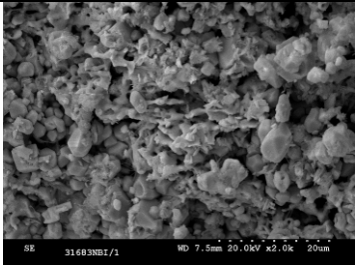
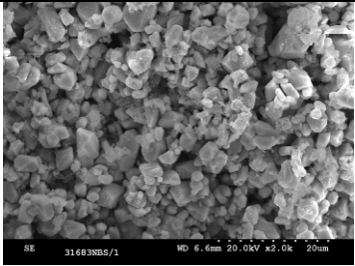
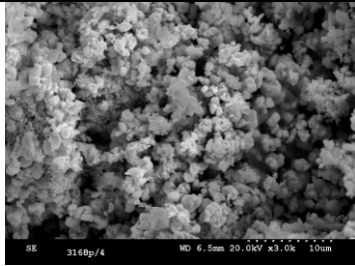
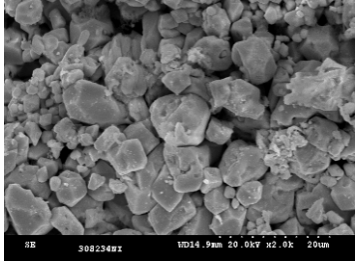
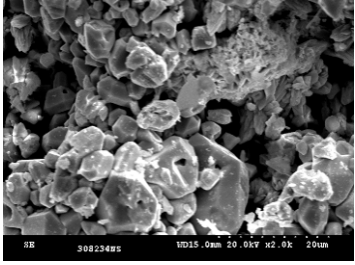
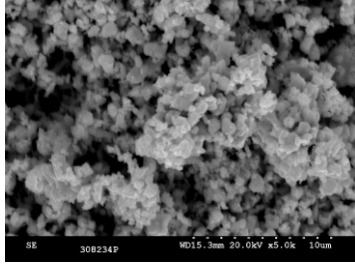
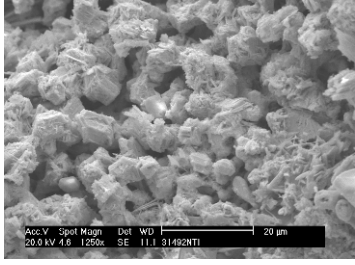
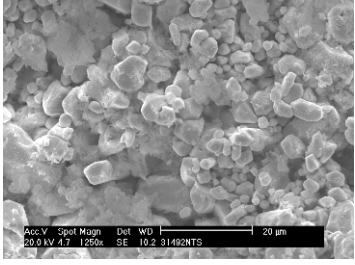
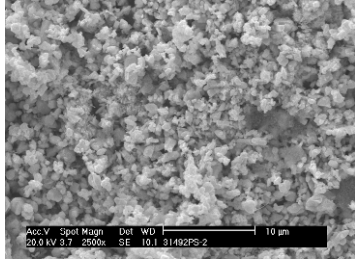
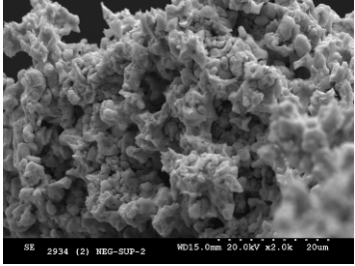
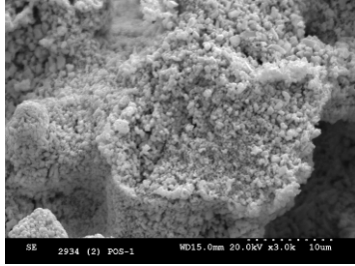
Formulación de electrolito y nº ciclos	Materia activa negativa		Materia activa positiva
	Interior	Superficie	
Compuesto SP1 6% SiO ₂ Ensayos iniciales			
	1-3 μm	2-4 μm	0.5 μm

Tabla 4.8. (cont.) Micrografía de las placas de los prototipos preparados con diferentes electrolitos después del ensayo de ciclos de vida *Stop&Start*.

Formulación de electrolito y n° de ciclos		Materia activa negativa		Materia activa positiva
		Interior	Superficie	
<p>H_2SO_4 1.285 g/cm³ 2000 microciclos</p>				
		10-14 μm	9-14 μm	0.2-0.5 μm + PbSO ₄
Compuesto de sílice coloidal	<p>Compuesto DSC3 6% SiO₂ 9500 microciclos</p>			
		5-6 μm	2-4 μm	0.5-1 μm
Compuestos de sílice pirogénica en polvo	<p>Compuesto SP1 6% SiO₂ 18500 microciclos</p>			
		7-10 μm	10-17 μm	0.5-1 μm
Compuestos de sílice pirogénica en polvo	<p>Compuesto SP3 4% SiO₂ 25500 microciclos</p>			
		6-8 μm	4-12 μm	0.7-1 μm
Compuesto de sílice pirogénica en dispersión acuosa	<p>Compuesto DSP7 6% SiO₂ 19000 microciclos</p>	N. A.		
			2-8 μm	0.1-0.5 μm

La cantidad de muestras analizadas por SEM no permite sacar conclusiones de la estructura de las placas para las diferentes familias de compuestos. No obstante, las micrografías indican que en los prototipos preparados con electrolito gelificado la morfología de los electrodos negativos es bastante diferente en función de la parte del electrodo de donde se toma la muestra (en el interior de la placa o en la superficie).

Así, en líneas generales, en la superficie del electrodo se encuentran cristales de sulfato de plomo de mayor tamaño que los que se pueden ver en el interior de las placas (10-17 μm para las muestras superficiales vs. 6-10 μm para las muestras interiores). Este fenómeno puede ser consecuencia de las condiciones de ciclado *Stop&Start*, caracterizado por cargas y descargas de segundos a intensidad de corriente elevada.

Este perfil de operación puede dificultar la actividad de la parte interior de las placas que se utilizaría solo parcialmente, mientras que en la superficie de los electrodos la materia activa trabajaría en exceso dando lugar a la formación de cristales de sulfato de plomo irreversible de gran tamaño, lo que podría conducir a un proceso de recarga menos eficiente adelantando la reacción de evolución de hidrógeno. Este fenómeno explicaría el eventual embalamiento térmico así como los altos valores de pérdida de peso en batería obtenidos durante el ensayo de ciclos de vida.

Apoyando esta hipótesis puede citarse a *L. T. Lam*¹⁶ que estudió la distribución del sulfato de plomo en placas negativas de baterías de plomo – ácido reguladas por válvula de 42 V operando en estado parcial de carga, y asocia el grado de penetración del ácido sulfúrico con la intensidad de carga y descarga de la batería.

Respecto a la materia activa positiva, acorde con la buena conservación de las mismas durante el ensayo de ciclos de vida no se aprecian diferencias significativas entre los prototipos en función del grado de ciclado. Todos presentan partículas esféricas de PbO_2 , con tamaño entre 0.5-1 μm , solo ligeramente mayor que la batería no sometida al ensayo de ciclos de vida.

En las imágenes de SEM del prototipo preparado con ácido sulfúrico se observa que junto a las partículas esféricas de PbO_2 , en la materia activa positiva se encuentran cristales de sulfato de plomo de forma poliédrica debido a la sulfatación de la misma como consecuencia de los microcortocircuitos provocados por el embalamiento térmico. Además, a pesar de su poca duración en ciclos de vida (2000 microciclos), en la materia activa negativa se detectan cristales de sulfato de plomo de grandes dimensiones.

Estos resultados confirman que si bien todas las baterías ensayadas causaron fallo por la sulfatación de las placas negativas, la adición de sílice al electrolito retrasa la aparición de este fenómeno, especialmente en el caso de aquéllos prototipos preparados con sílices pirogénicas en polvo y la formulación de sílice pirogénica en dispersión DSP7 (6% SiO₂) que, a la vista de los resultados, desarrollan una estructura de gel más estable y resistente al ciclado a alta intensidad de corriente que las demás.

Los resultados mostrados en el apartado anterior, en condiciones de ciclado moderadas (17.5% DOD), revelaron las buenas cualidades de las sílices pirogénicas en polvo y de algunas de las sílices coloidales en términos de resistencia al ciclado. Estos buenos resultados han sido confirmados en ensayos *Stop&Start* para las primeras. Sin embargo, en estas condiciones las sílices coloidales no ofrecieron buenas prestaciones.

Por otro lado, bajo ambos perfiles de ensayo, 17.5% DOD y *Stop&Start*, la resistencia a la ciclabilidad de las dispersiones acuosas de sílice pirogénica no fue tan buena como la de las otras familias de compuestos estudiadas. Sin embargo, el Compuesto DSP7 presentó un comportamiento anómalo dando pobres prestaciones en ensayos a 17.5% DOD, pero buena estabilidad y resistencia al ciclado a alta intensidad de corriente y mayor estado de carga.

Con objeto de evaluar la influencia de la temperatura, las características de carga y descarga a alta intensidad y la aplicación de diferentes periodos de reposo en el envejecimiento de la batería, se llevaron a cabo ensayos según diferentes configuraciones a partir del perfil *Stop&Start*.

Los diferentes perfiles de trabajo se caracterizan, al igual que en los ensayos anteriores, por cargas y descargas de segundos a intensidad de corriente relativamente elevada (aprox. régimen 2C con profundidad de descarga pequeña 1-2% DOD), a un estado de carga elevado (80% SOC nominal inicial).

En estas condiciones se estableció un ensayo con refrigeración forzada del prototipo (*Stop&Start 1*).

Para otros perfiles de ensayo se incluyeron diferentes periodos de reposo después de la recarga a los 500 microciclos (1 h *Stop&Start 2* y 6 h 20 min *Stop&Start 3*).

En la configuración *Stop&Start 4* se establecieron periodos de reposo de 1 hora cada 100 microciclos y de 1 h 20 min después de la recarga cada 500 microciclos.

Finalmente en el ensayo *Stop&Start 5* la recarga de 1 hora fue reemplazada por hasta un 25% más de tiempo de carga durante el ciclado. Además a esta configuración se le aplicó un periodo de reposo de 5 h 15 min cada 500 microciclos.

Las condiciones detalladas de ensayo de los diferentes perfiles *Stop&Start* se indican en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Perfiles de trabajo *Stop&Start*.

Ensayo	Microciclo	Características
Caso Estándar (<i>Stop&Start</i>)	Carga (30.9 A / 16 V / 20 s)	Cada 500 microciclos
	Descarga (30 A / 40 s)	
	Carga (30.9 A / 16 V / 40 s)	Recarga (30 A / 16 V / 1 h)
	Descarga (30 A / 20 s)	Sin Reposo
<i>Stop&Start 1</i>	Carga (30.9 A / 16 V / 20 s)	Cada 500 microciclos
	Descarga (30 A / 40 s)	Recarga (30 A / 16 V / 1 h)
	Carga (30.9 A / 16 V / 40 s)	Sin Reposo
	Descarga (30 A / 20 s)	Enfriado por corriente de aire
<i>Stop&Start 2</i>	Carga (30.9 A / 16 V / 20 s)	Cada 500 microciclos
	Descarga (30 A / 40 s)	Recarga (30 A / 16 V / 1 h)
	Carga (30.9 A / 16 V / 40 s)	Reposo (1h)
	Descarga (30 A / 20 s)	
<i>Stop&Start 3</i>	Carga (30.9 A / 16 V / 20 s)	Cada 500 microciclos
	Descarga (30 A / 40 s)	Recarga (30 A / 16 V / 1 h)
	Carga (30.9 A / 16 V / 40 s)	Reposo (6 h 20 min.)
	Descarga (30 A / 20 s)	
<i>Stop&Start 4</i>	Carga (30.9 A / 16 V / 20 s)	Cada 100 microciclos
	Descarga (30 A / 40 s)	Reposo (1 h)
	Carga (30.9 A / 16 V / 40 s)	Cada 500 microciclos
	Descarga (30 A / 20 s)	Recarga (30 A / 16 V / 1 h) Reposo (1 h 20 min.)
<i>Stop&Start 5</i>	Carga (30 A / 16 V / 25 s)	Cada 500 microciclos
	Descarga (30 A / 40 s)	
	Carga (30 A / 16 V / 50 s)	Reposo (5 h 15 min.)
	Descarga (30 A / 20 s)	

Para la realización de estos experimentos solo se ensayaron prototipos cuyo electrolito fue preparado con el Compuesto SP1 (6% SiO₂) que dio buenos resultados tanto en prestaciones eléctricas como en ensayos *Stop&Start* y 17.5% DOD.

En las figuras 4.37, 4.38 y 4.39 se muestra la evolución de la tensión, la temperatura y la capacidad a lo largo del ensayo bajo los diferentes perfiles *Stop&Start*.

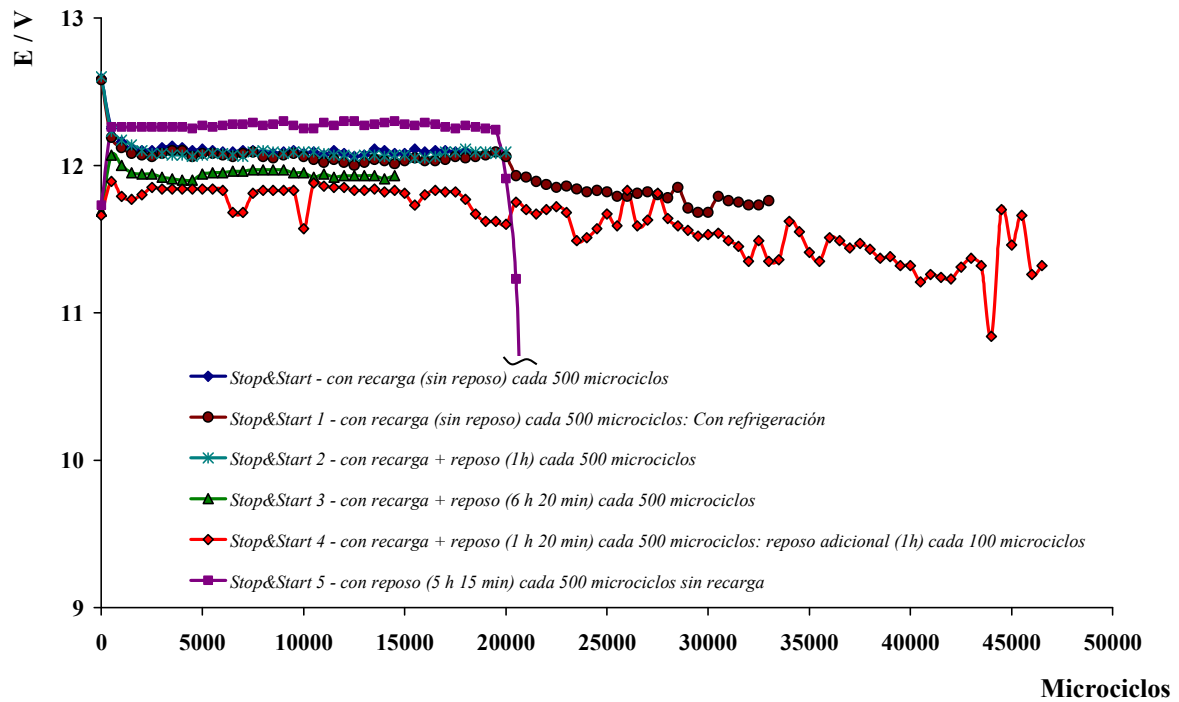


Figura 4.37. Evolución de la tensión durante el ensayo de ciclos de vida según diferentes perfiles *Stop&Start*. Prototipos preparados con Compuesto SP1 (6% SiO₂).

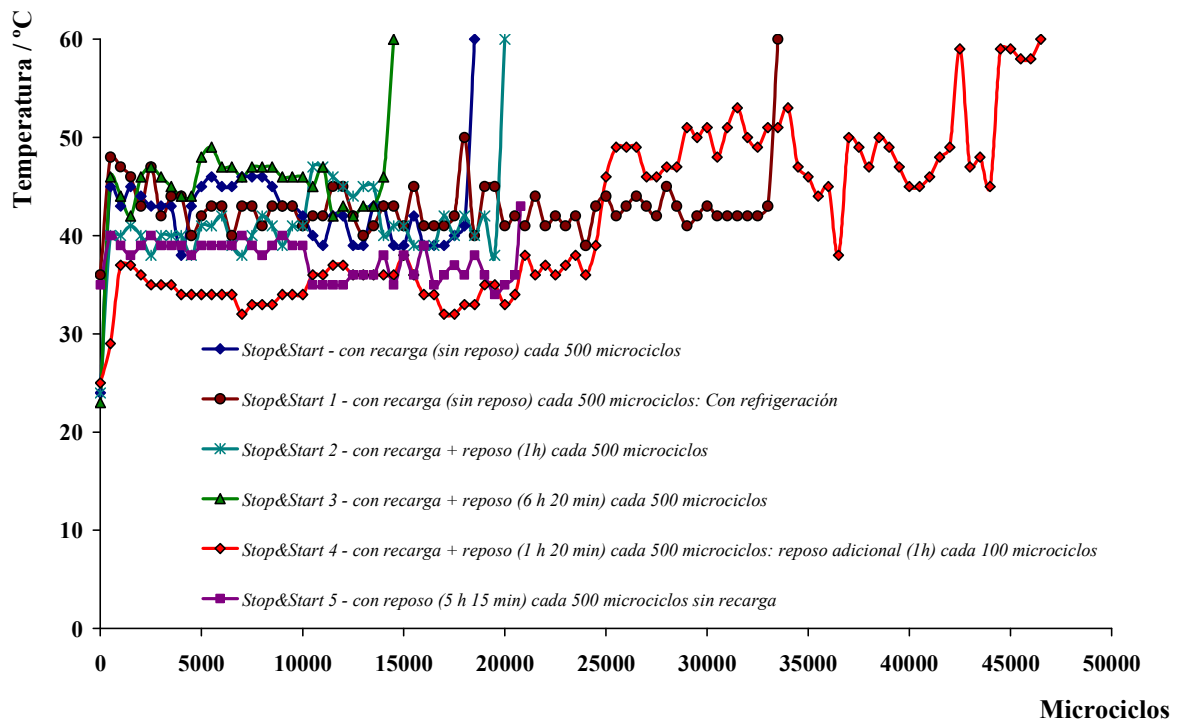


Figura 4.38. Evolución de la temperatura durante el ensayo de ciclos de vida según diferentes perfiles *Stop&Start*. Prototipos preparados con Compuesto SP1 (6% SiO₂).

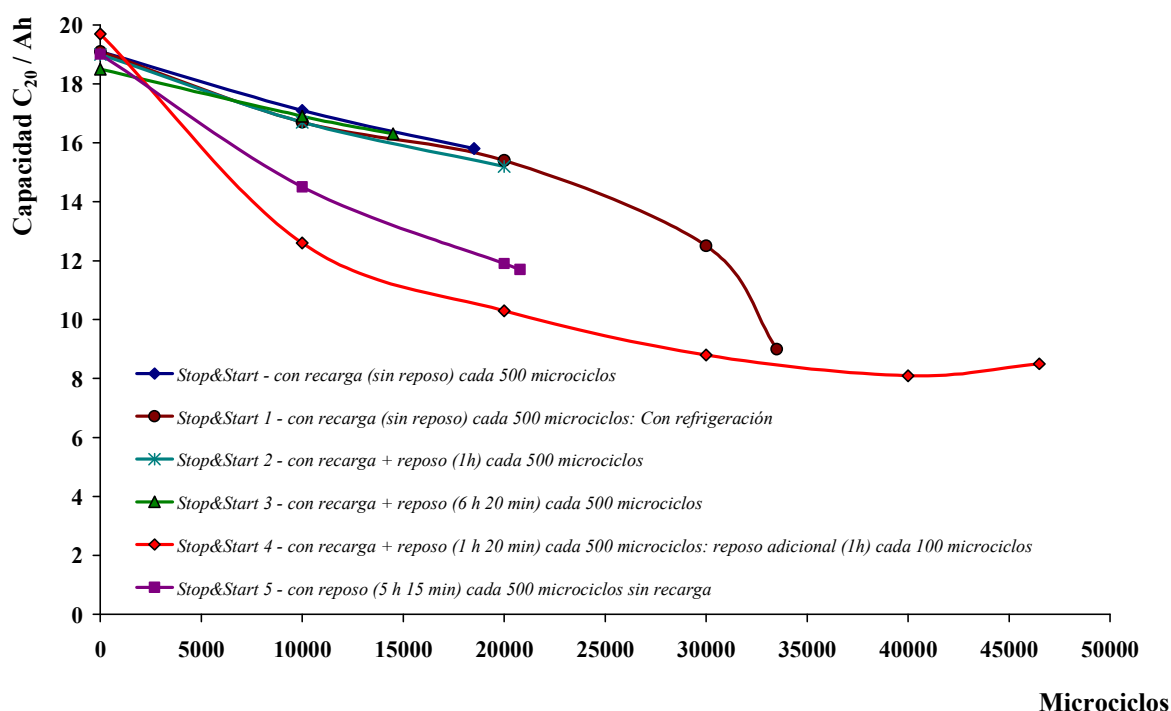


Figura 4.39. Evolución de la capacidad durante el ensayo de ciclos de vida según diferentes perfiles *Stop&Start*. Prototipos preparados con Compuesto SP1 (6% SiO₂).

Casi todos los prototipos ensayados causaron fallo por embalamiento térmico durante los periodos de recarga de 1 hora. Además, las medidas de control de capacidad efectuadas después de cada unidad de vida registraron una significativa pérdida de capacidad durante el ciclado para los perfiles *Stop&Start 4* y *Stop&Start 5*.

A continuación puede verse un resumen de las diferencias entre las condiciones ensayadas en términos de ciclos de vida.

- *Stop&Start 4*: 46500 microciclos con pérdida significativa de capacidad a lo largo del ensayo.
- *Stop&Start 1*: 33500 microciclos con pérdida gradual de capacidad a lo largo del ensayo, más significativa en los últimos ciclos.
- *Stop&Start*, *Stop&Start 2* y *Stop&Start 5*: 18500-21000 microciclos con pérdida gradual de capacidad para los dos primeros y significativa pérdida de capacidad en el perfil *Stop&Start 5*.
- *Stop&Start 3*: 14500 microciclos con pérdida gradual de capacidad a lo largo del ensayo.

Los prototipos ensayados según el perfil *Stop&Start 4* y *Stop&Start 1* son los que dan mayor vida en ciclaje mejorando notablemente los resultados obtenidos tanto por el perfil estándar (*Stop&Start*) como por las otras configuraciones estudiadas (*Stop&Start 2*, *Stop&Start 3* y *Stop&Start 5*).

Así, la aplicación de periodos de descanso distribuidos cada 100 microciclos (perfil *Stop&Start 4*) permite al prototipo operar por debajo de 40°C durante los primeros 25000 microciclos aunque con pérdida significativa de capacidad, momento a partir del cual alcanza los 50°C. En esas condiciones de temperatura, los periodos de reposo permiten retrasar el embalamiento térmico hasta que el prototipo alcanza los 46500 microciclos, más del doble que el perfil estándar (*Stop&Start*).

Asimismo, el registro de temperatura del prototipo ensayado según la configuración *Stop&Start 1*, que solo se diferencia del perfil estándar por la aplicación de refrigeración externa en la batería, conduce a valores de capacidad similares a lo largo del ensayo. No obstante, la refrigeración retrasa el embalamiento térmico permitiendo al prototipo alcanzar 33000 microciclos, un 80% más de vida respecto al perfil de referencia sin refrigeración.

Comparado con estos dos perfiles, el resto de prototipos dan prestaciones inferiores en ciclos de vida (por debajo de 21000 microciclos) pero sus resultados permitieron establecer algunas tendencias relevantes.

El análisis de los resultados de los perfiles de operación *Stop&Start 2* y *Stop&Start 3* pone de manifiesto que, comparado con la configuración de referencia, tiempos cortos de descanso después de la recarga de 1 hora mejoran en un 8% la duración en ciclos de vida (*Stop&Start 2*; reposo de 1 hora) y tiempos largos acortan la vida de las baterías hasta un 22% (*Stop&Start 3*; reposo de 6h 20 min).

Es sabido que prolongados tiempos de almacenamiento en estado de carga intermedio pueden recortar la vida útil de las baterías por provocar la formación de cristales de sulfato de plomo irreversible que dificultan la recarga de la batería^{6,8,11}. Como consecuencia, se puede interpretar que existe un compromiso entre la aplicación de tiempos cortos de reposo, que permiten retrasar el sobrecalentamiento de la batería y, por tanto, conseguir mayor duración en ciclos de vida, y la aplicación de prolongados periodos de descanso, efecto que si bien también evita el aumento de temperatura, puede facilitar la sulfatación de los electrodos.

Finalmente, al perfil *Stop&Start 5* no se le aplicaron recargas de 1 hora durante el ciclaje, de esta forma se impidió que la batería alcanzara valores críticos de temperatura en la fase de recarga (ver figura 4.38) y se evitó, por tanto, el embalamiento. Sin embargo, y

aunque se aplicó más tiempo de carga para compensar la falta de recarga durante el ciclado, el prototipo causó fallo por alcanzar la tensión de corte después de 20782 microciclos, un 12% más de vida respecto al perfil de referencia (*Stop&Start*).

En las figuras 4.40 y 4.41 se pueden ver representadas tanto la evolución de la pérdida de peso como las medidas de resistencia a lo largo del ensayo de vida de las baterías, para los diferentes perfiles *Stop&Start* estudiados.

Los valores de peso de las baterías han permitido calcular la pérdida de agua en las mismas durante el ciclado y aunque no se observan grandes diferencias entre las configuraciones estudiadas, resulta significativo que durante los primeros 20000 microciclos el ciclo interno del oxígeno no resulta efectivo bajo ninguno de los perfiles *Stop&Start*. Solamente aquéllos prototipos que superaron los 20000 microciclos (*Stop&Start 1* y *Stop&Start 4*) alcanzan cierto grado de estabilidad en la pérdida de agua.

Resulta interesante destacar que la configuración *Stop&Start 4* condujo a los valores de pérdida de peso más bajos debido, probablemente, a que la distribución de los periodos de reposo en este ensayo (cada 100 microciclos) permitió, durante los primeros 25000 microciclos, completar las recargas de 1 hora a una temperatura ligeramente inferior que en los demás perfiles de trabajo (ver figura 4.38). Aún así, la recombinación de oxígeno no resulta lo suficientemente efectiva como para mantener constante la pérdida de peso a lo largo del ensayo, aunque se alcanzaron buenos resultados en términos de ciclos de vida.

Los registros de resistencia interna (ver figura 4.41) durante el envejecimiento son relativamente constantes excepto para el perfil *Stop&Start 5* que da valores altos en los últimos microciclos.

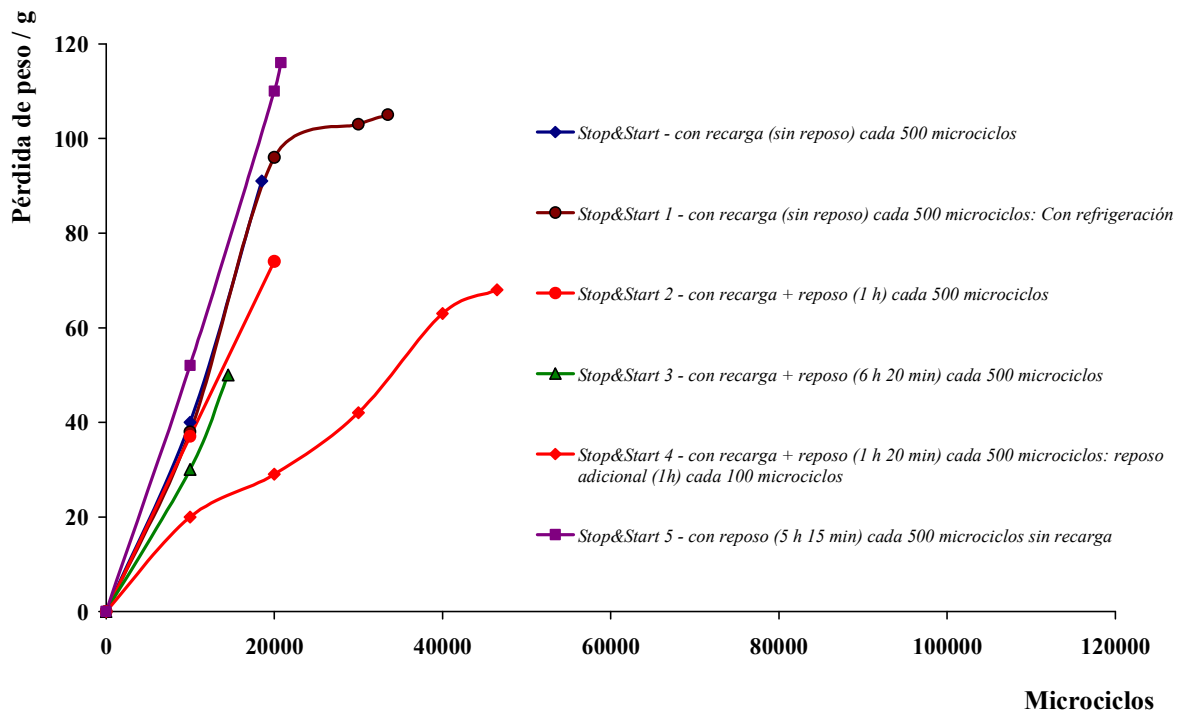


Figura 4.40. Evolución de la pérdida de peso durante el ensayo de ciclos de vida según diferentes perfiles *Stop&Start*. Prototipos preparados con Compuesto SP1 (6% SiO₂).

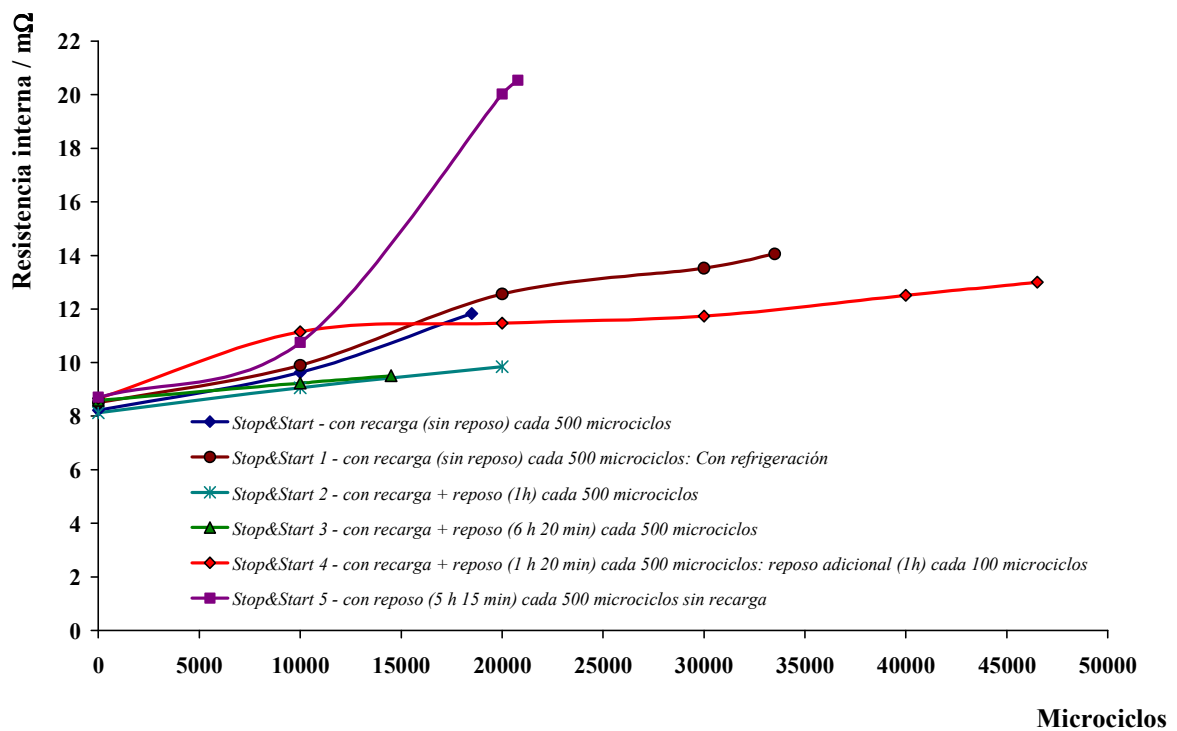


Figura 4.41. Evolución de la resistencia interna de las baterías (25°C, 1 kHz) durante el ensayo de ciclos de vida según diferentes perfiles *Stop&Start*. Prototipos preparados con Compuesto SP1 (6% SiO₂).

Una vez finalizados los ensayos, las baterías se recargaron completamente y se desguazaron. En la inspección visual de los electrodos envejecidos se detecta en las placas positivas un leve grado de corrosión de la rejilla así como debilitamiento de la materia activa, para todos los prototipos estudiados, mientras que en la materia activa negativa se aprecian zonas blanquecinas, asociadas a la acumulación de sulfato de plomo, en la superficie de los electrodos, principalmente en la parte superior de los mismos.

A partir de la inspección visual se observó que el electrolito mantiene su consistencia y el gel permanece entre los electrodos a lo largo del experimento, para todas las configuraciones ensayadas. Estos resultados no resultan sorprendentes ya que el Compuesto SP1 (6% SiO₂) ya dio muestras de sus buenas características de gelificación en el estudio cinético y de su resistencia al ciclado en los anteriores ensayos de vida en batería al 17.5% DOD.

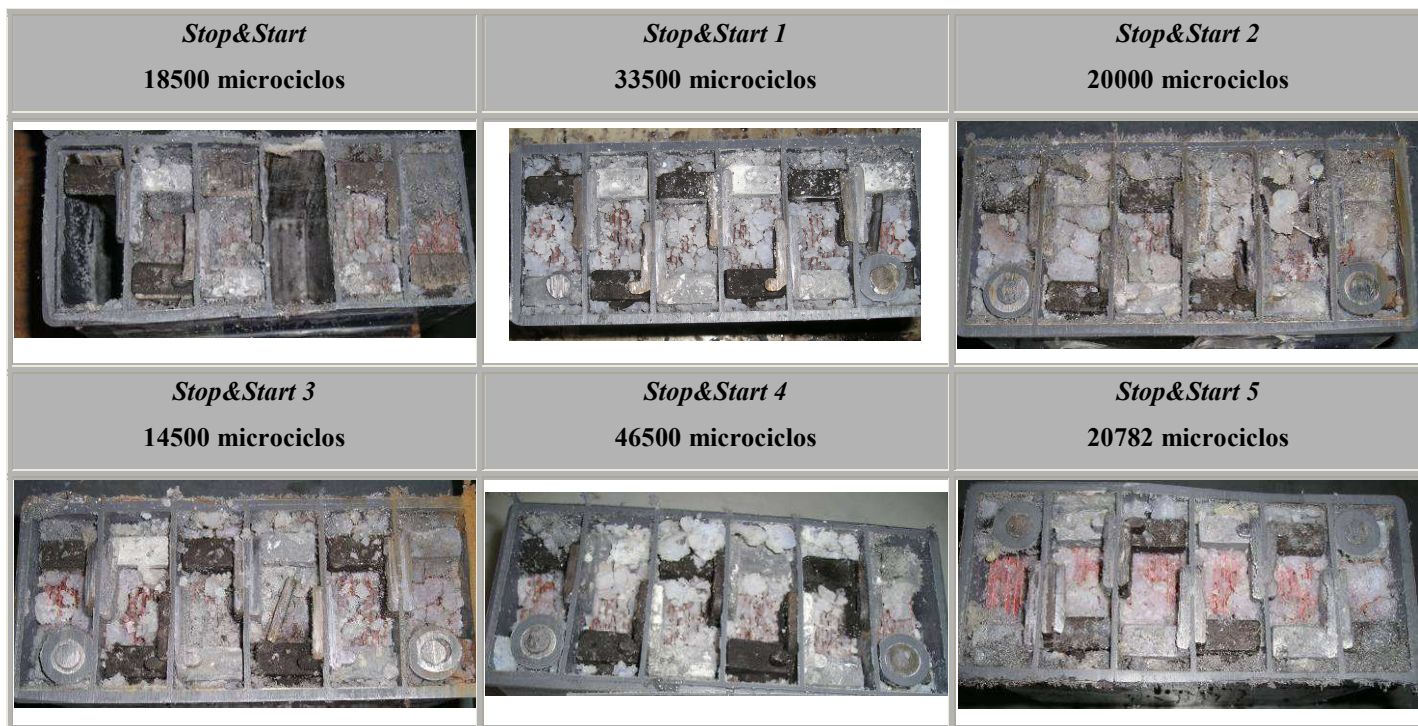


Figura 4.42. Inspección visual del electrolito (Compuesto SP1 (6% SiO₂)) después del envejecimiento según ciclos *Stop&Start*.

La tabla 4.10 presenta un resumen de los resultados del análisis físico-químico y de Rayos X de las materias activas después del ensayo de ciclos de vida según los diferentes perfiles *Stop&Start* estudiados (Compuesto SP1 (6% SiO₂)). Se han incluido, con fines comparativos, los resultados del análisis de la materia activa de un prototipo preparado con el Compuesto SP1 (6% SiO₂), sometido a los mismos ensayos iniciales que los anteriores pero sin ensayar.

Tabla 4.10. Análisis de los electrodos de prototipos preparados con Compuesto SP1 (6% SiO₂) después del envejecimiento según diferentes ensayos de ciclos de vida *Stop&Start*.

Configuración del ensayo	Condiciones de ensayo	Electrodos negativos		Electrodos positivos					
		PbSO ₄ (%)	BET (m ² /g)	PbO ₂ (%)	PbSO ₄ (%)	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)	BET (m ² /g)	DRX (%) α-/β- PbO ₂
<i>Ensayos iniciales</i>	-	3.5	0.52	94.6	<0.3	51.5	0.48	2.72	12 / 88
<i>Stop&Start</i>	18500 microciclos	23.8 (S) 50.6 (I)	0.38 (S) 0.33 (I)	62.2	35.0	48.2	0.76	1.00	7 / 93
<i>Stop&Start 1</i>	33500 microciclos	32.2 (S) 4.8 (I)	0.37 (S) 0.49 (I)	95.1	0.7	52.5	0.65	1.60	N. A.
<i>Stop&Start 2</i>	20000 microciclos	8.8 (S) 2.6 (I)	0.33 (S) 0.38 (I)	94.3	1.2	53.2	0.73	3.44	3 / 97
<i>Stop&Start 3</i>	14500 microciclos	10.8 (S) 5.6 (I)	0.68 (S) 0.61 (I)	95.8	0.3	55.9	0.57	2.54	6 / 94
<i>Stop&Start 4</i>	46500 microciclos	53.3 (S) 23.0 (I)	0.30 (S) 0.34 (I)	94.3	2.0	54.9	0.75	1.33	2 / 98
<i>Stop&Start 5</i>	20782 microciclos	25.5 (S) 7.6 (I)	0.30 (S) 0.30 (I)	94.8	0.5	55.9	0.58	1.69	2 / 98

S: Parte superior del electrodo; I: Parte inferior del electrodo

N.A. No analizado

Como la mayoría de los prototipos finalizaron los ensayos por embalamiento térmico, resulta difícil relacionar linealmente el envejecimiento de los electrodos y los ciclos de vida de los prototipos. Aún así, a partir del análisis de las materias activas es posible definir algunas tendencias.

Todos los prototipos estudiados presentaron sulfatación de la placa negativa, ahora bien, ni el grado de sulfatación ni su distribución en el electrodo (parte superior o inferior) pueden ser explicados por los mecanismos de envejecimiento de los diferentes perfiles de ensayo *Stop&Start* ni por la duración del ensayo. La configuración *Stop&Start* presenta mayores valores de sulfato en la parte inferior de las placas negativas mientras que las demás configuraciones conducen a mayor sulfatación en la parte superior de las placas.

Este fenómeno sólo puede ser explicado definiendo los fenómenos que tienen lugar en la superficie de los electrodos durante el ensayo de ciclos de vida, según los requerimientos de diferentes configuraciones de ensayo en estado parcial de carga. Así, los resultados del ensayo en estado parcial de carga en condiciones moderadas (17.5% DOD, 50% SOC, régimen C/3), están asociados a la sulfatación de la materia activa negativa principalmente en la parte inferior de los electrodos, como ha sido detallado en capítulos anteriores.

Por otro lado, a partir de recientes ensayos llevados a cabo en el Centro de Investigación y Desarrollo de Exide Technologies-Tudor, sobre prototipos de baterías plomo – ácido con separador de microfibra de vidrio (6 V / 24 Ah), es posible asociar el modo de fallo del perfil *EUCAR Power Assist*¹⁷, caracterizado por cargas y descargas al 2.5% de profundidad de descarga, a alta intensidad de corriente (régimen 5C), y partiendo de 60% de estado de carga, con la sulfatación irreversible de la materia activa negativa principalmente en la parte superior de los electrodos^{18,19}. Este ensayo de vida simula las funciones de ahorro energético de los vehículos híbridos conocidas como “asistencia en la aceleración” y “frenada regenerativa”, y los resultados corresponden al proyecto ALABC-ISOLAB (*Advanced Lead Acid Battery Consortium - Installation and Safety Optimised Lead Acid Battery*)²⁰ cuyo fin era mejorar la fiabilidad y los ciclos de vida de las nuevas baterías de tipo espiral desarrolladas en la fábrica de Exide Technologies-Tudor de La Cartuja (Zaragoza).

De acuerdo con estos resultados, en términos de intensidad de corriente de descarga parece razonable encajar los perfiles *Stop&Start* (aprox. régimen 2C), estudiados en este apartado, en un punto intermedio entre la configuración 17.5% DOD (régimen C/3) y el perfil *EUCAR Power Assist* (régimen 5C) descrito más arriba. De esta forma es posible establecer que en las condiciones de carga y descarga más moderadas la sulfatación de la materia activa

negativa se produce en la parte inferior de los electrodos, y que al aplicar mayor intensidad de corriente en el ciclado el mecanismo de envejecimiento de la materia activa se modifica y la sulfatación tiende a desarrollarse en la parte superior de los electrodos. Así, al encontrarse las configuraciones *Stop&Start* en unas condiciones intermedias, en términos de intensidad de corriente, podría explicarse que en el análisis de los electrodos de prototipos envejecidos según este tipo de ciclado, la acumulación del sulfato se detecte en unos casos en la parte superior de las placas negativas y en otros en la parte inferior.

Respecto a la placa positiva, la porosidad de la materia activa positiva en todas las configuraciones estudiadas presenta valores algo superiores a los de las placas sometidas únicamente a los ensayos iniciales (51.5% placas no envejecidas vs. 54.9%, *Stop&Start 4* después de 46500 microciclos) lo cual es señal indicativa de la buena conservación de las placas positivas después del ensayo según los diferentes perfiles *Stop&Start*.

Por otro lado, no es posible sacar conclusiones cuantitativas a partir de los valores de BET de los electrodos en los prototipos estudiados en este apartado, ya que no se ha efectuado un estudio estadístico en profundidad. Sin embargo, en líneas generales, la superficie específica, tanto de la materia activa negativa como de la positiva, es inferior a los valores iniciales.

Esto se puede deber a que durante el ensayo de ciclos de vida los compuestos de naturaleza sílice pirogénica en polvo tienden a disminuir la superficie específica tanto de la materia activa negativa como de la positiva, tal y como se observó en los ensayos de ciclos de vida al 17.5% DOD.

Los resultados del análisis de la difracción de Rayos X de las materias activas positivas ensayadas según las diferentes condiciones *Stop&Start* indican que, en todos los casos, la estructura cristalina evoluciona, a lo largo del ciclado, a la especie tetragonal β -PbO₂. Así, los prototipos que soportaron más ciclos de vida presentan bajo contenido de la especie α -PbO₂ (2-3%), mientras que en aquellas baterías que no superaron los 20000 microciclos la fase α -PbO₂ alcanza valores de 6-7%, confirmando que no se completó la transformación a la fase β -PbO₂ en la materia activa de estos prototipos.

Como se ha indicado en apartados anteriores, el comportamiento electroquímico de la materia activa positiva está influenciado por la estructura cristalina de forma que mayor contenido de la fase β -PbO₂ en la superficie de la materia activa proporciona mayor actividad electroquímica así como mayor estabilidad termodinámica^{21,22}. Así, según los resultados presentados en esta memoria, y comparado con el régimen operativo de las baterías de

arranque convencionales, la aplicación de cargas y descargas en estado parcial de carga (17.5% DOD y las diferentes configuraciones *Stop&Start*) no da lugar a anomalías en la modificación estructural de la materia activa positiva.

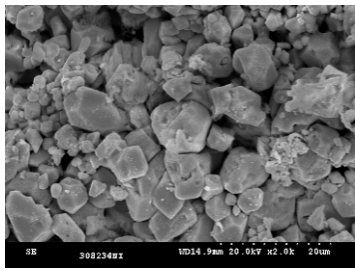
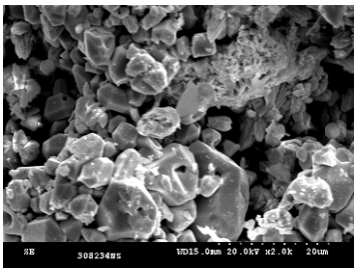
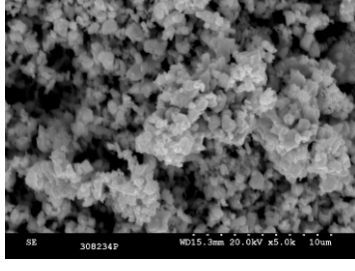
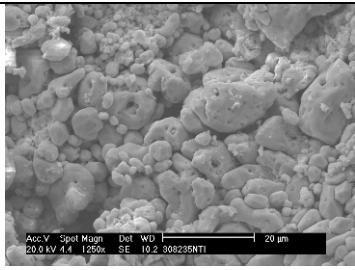

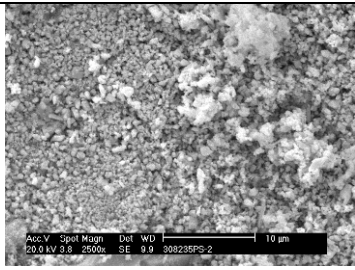
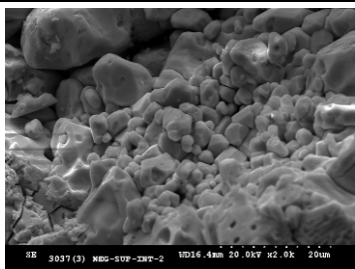
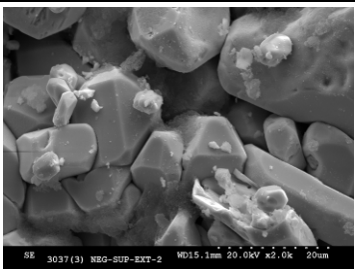
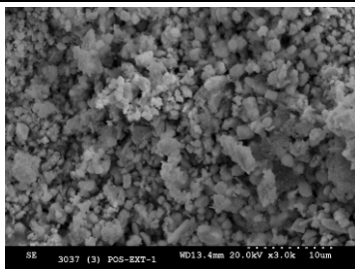
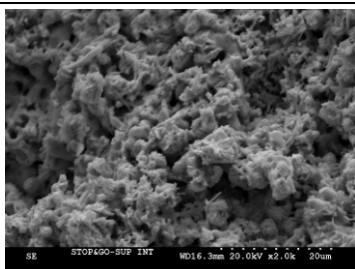
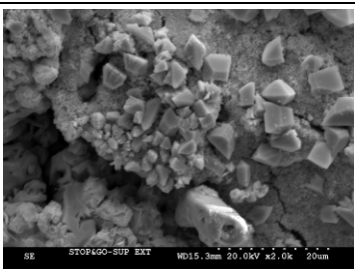
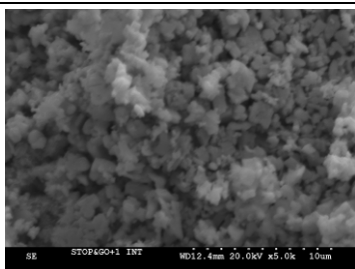
Con la intención de estimar el tamaño de partícula de los materiales activos de los electrodos antes y después del ensayo de vida, mediante las micrografías por SEM se llevó a cabo el análisis de la morfología de los electrodos envejecidos de aquéllos prototipos que dieron más ciclos de vida (perfiles *Stop&Start 1*, *Stop&Start 4* y *Stop&Start 5*) junto con el perfil *Stop&Start* estudiado en anteriores apartados. En la tabla 4.11 se incluyen las micrografías de materia activa negativa de la parte más deteriorada (superior o inferior) así como del interior y de la superficie de los electrodos.

En coherencia con el buen estado de la placa positiva asociado a los perfiles *Stop&Start*, en las micrografías de la materia activa positiva se observan partículas esféricas de PbO_2 de pequeño tamaño de partícula (0.5-1 μm) en todas las muestras.

De la morfología de los electrodos negativos resulta difícil extraer resultados concluyentes entre los diferentes perfiles *Stop&Start*. No obstante, en general se encuentran cristales de sulfato de plomo de mayor tamaño en la superficie del electrodo que los que se observan en el interior de las placas y parece claro que están afectados por los altos valores de temperatura sufridos durante el ciclado. Este fenómeno justifica el eventual embalamiento térmico y es el principal motivo de fallo de las baterías según los ensayos de ciclos de vida *Stop&Start*.

Lo que parece patente a la vista de los análisis físico-químicos y del estudio morfológico y estructural de la materia activa es que, mientras que las condiciones de carga y descarga del ensayo 17.5% DOD conducen por un lado a una degradación de la materia activa positiva, y por otro a la acumulación de sulfato de plomo tanto en el interior como en la superficie de las placas negativas y es claramente mayoritaria en la parte inferior de las mismas, en el caso del ciclado en condiciones *Stop&Start*, asociadas a alta intensidad de corriente durante intervalos cortos de tiempo, la placa positiva se conserva bien y el sulfato de plomo tiene tendencia a acumularse en la parte superior de las placas negativas y en la superficie de las mismas, sugiriendo un nuevo mecanismo de estratificación del electrolito.

Tabla 4.11. Micrografía de las placas después del ensayo según diferentes ciclos de vida *Stop&Start*. Prototipos preparados con el Compuesto SP1 (6% SiO₂)

Configuración del ensayo y n° de ciclos	Materia activa negativa		Materia activa positiva
	Interior	Superficie	
<i>Stop&Start</i> 18500 microciclos			
	7-10 μm	10-17 μm	0.5-1 μm
<i>Stop&Start 1</i> 33500 microciclos			
	6-19 μm	8-23 μm	0.5-1 μm
<i>Stop&Start 4</i> 46500 microciclos			
	3-15 μm	15-25 μm	0.5-1 μm
<i>Stop&Start 5</i> 20782 microciclos			
	5-8 μm fundido	8-10 μm	0.5-1 μm

Según este mecanismo, la distribución de la corriente aplicada sobre los electrodos, que están conectados entre sí y a una fuente de alimentación por su extremo superior, no sería homogénea. Así, en la parte inferior de las placas y en su interior la materia activa se utiliza

solo parcialmente, mientras que en la parte superior de los electrodos y en la superficie de los mismos la materia activa negativa trabaja en exceso dando lugar a la acumulación de sulfato de plomo principalmente en estas áreas.

Como se ha explicado anteriormente esta hipótesis está respaldada por ensayos llevados a cabo sobre baterías plomo – ácido con diseño de celda de tipo espiral. Estas baterías fabricadas en el centro de Exide Technologies-Tudor de La Cartuja (Zaragoza) fueron sometidas a ensayos en estado parcial de carga según un perfil denominado *Power assist*, y demostraron que la utilización de la materia activa y la acumulación de sulfato de plomo (cantidad y localización) en la placa negativa están directamente relacionadas con el perfil de temperatura alcanzado durante el ensayo en el interior de la batería²³.

Finalmente, en líneas generales se puede decir que los puntos críticos del ciclado *Stop&Start* son la temperatura del prototipo durante el ciclado, las condiciones de recarga y los periodos de reposo establecidos tanto durante la unidad de vida como después de la recarga. Además, las condiciones de carga y descarga dificultan la formación de canales en la estructura tridimensional del gel provocando pérdida de agua por electrolisis.

A partir de los resultados de los ensayos según los diferentes ciclados *Stop&Start*, se pueden definir las siguientes tendencias:

- La refrigeración de la batería permite retrasar el sobrecalentamiento y aumentar, por tanto, la duración en ciclos de vida.
- Para mantener el estado de carga de la batería durante el ciclado *Stop&Start* es necesario incluir periodos de recarga a lo largo del mismo.
- Si se efectúa el reposo después de la recarga cada 500 microciclos, se obtiene sólo una leve mejora en los ciclos de vida de la batería, mientras que periodos de reposo distribuidos cada 100 microciclos conducen a valores más bajos de tensión pero permiten mantener el estado de carga e incrementar notablemente los ciclos de vida.
- El proceso de recarga en condiciones de alta intensidad de corriente durante una hora generalmente provoca fallo de la batería por embalamiento térmico.

4.3.- ENSAYOS DE FORMACIÓN EN RECIPIENTE DE BATERÍAS CON ELECTROLITO TIPO GEL

En este apartado se recogen los resultados de los ensayos eléctricos y de ciclos de vida al 17.5% DOD realizados sobre prototipos cuya etapa de formación electroquímica fue llevada a cabo *in situ* en el laboratorio sustituyendo el ácido sulfúrico habitual por algunos de los compuestos en base sílice usados en los experimentos previos, mezclados con ácido sulfúrico.

La fabricación de los prototipos y el llenado del electrolito se han llevado a cabo según se ha detallado en capítulos anteriores. Los formulados gelificados y su contenido en sílice, fueron seleccionados a partir del estudio cinético y electroquímico, y de los resultados de ensayos de ciclos de vida de baterías preparadas con placas cargadas en seco. Así, se eligieron aquellos compuestos que presentaron potencial para superar los ensayos de formación y conducir a las mejores prestaciones eléctricas y de ciclos de vida.

Además se preparó un prototipo sólo con ácido sulfúrico, bajo las mismas condiciones de formación que los prototipos llenados con compuestos en base sílice, con la intención de comparar la tecnología de gel con una batería con electrolito líquido. Los parámetros estudiados han sido las prestaciones eléctricas iniciales (capacidad, reserva de capacidad, descarga rápida y arranque en frío), así como la evolución de la resistencia interna, de la tensión, del peso y de la capacidad durante el ensayo de durabilidad en estado parcial de carga (17.5% DOD, 50% SOC).

4.3.1.- Ensayos de formación y ensayos eléctricos iniciales

Durante la primera etapa del proceso de formación, todas las baterías sufrieron un importante burbujeo del electrolito. Sin embargo, en aquéllos prototipos cuyo formulado se preparó a partir de compuestos de sílice pirogénica en dispersión, caracterizados por su lenta cinética de gelificación y por dar lugar a geles menos consistentes, este burbujeo fue más enérgico y dio lugar a pérdidas significativas de electrolito, por lo que tuvo que ser repuesto antes del sellado de las baterías. Este fenómeno fue consecuencia de la alta corriente aplicada para la transformación electroquímica de la materia activa de los electrodos, y fue menos intenso en aquéllos electrolitos que presentaron una estructura de gel más consistente en menos tiempo (sílices pirogénicas en polvo y sílices coloidales).

En la tabla 4.12 se indican las prestaciones eléctricas y los resultados del ensayo de ciclos de vida en condiciones de ciclado moderadas (ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD) de las baterías formadas con electrolito tipo gel y con ácido sulfúrico (aprox. 1.300 g/cm³).

Tabla 4.12. Ensayos de prototipos de 12 V formados con electrolitos con diferentes aditivos comerciales.

Formulación de electrolito	Capacidad C ₂₀ (Ah)	Reserva de capacidad 25 A, 25°C (tiempo / min)	Descarga rápida 90 A, 25°C (tiempo / min)	Arranque en frío 200 A, -18°C (tiempo / s)	Ciclos de vida 17.5% DOD 50% SOC
<i>H₂SO₄ (1.300 g/cm³ aprox.)</i>	22.3	26.7	4.4	34	329
<i>Compuestos de sílice pirogénica en polvo y derivados</i>					
<i>Compuesto SP1 (6%)</i>	18.6	25.0	4.0	0	1360
<i>Compuesto SP1 (4%)</i>	19.3	27.1	5.0	19	3060
<i>Dispersiones acuosas de sílice pirogénica</i>					
<i>Compuesto DSP3 (4%)</i>	18.8	24.6	4.1	23	765
<i>Compuesto DSP4 (4%)</i>	19.3	25.4	4.2	27	677
<i>Compuesto DSP7 (6%)</i>	20.1	24.4	4.4	22	1275
<i>Compuestos de sílice coloidal</i>					
<i>Compuesto DSC1 (2%)</i>	16.1	19.4	3.6	-	-

En primer lugar, comparado con las baterías ensayadas anteriormente en cuyo montaje se utilizaron electrodos cargados previamente en ácido sulfúrico y llenados con distintas formulaciones de electrolito (denominadas “cargadas en seco”), hay que destacar que debido a las características de viscosidad de los formulados seleccionados, las condiciones de formación directa han sido distintas. No obstante, para las baterías formadas directamente en el recipiente tanto con electrolitos de naturaleza gelificada como con ácido sulfúrico, los valores de capacidad obtenidos se encuentran en el mismo rango que aquellos alcanzados en los estudios previos por las mismas baterías cargadas en seco (ver tabla 4.4), 17-19 Ah para las baterías tipo gel y 21-22 Ah para las baterías con ácido sulfúrico como electrolito.

Respecto a los resultados de los ensayos de formación directa con diferentes formulaciones de electrolito, en comparación con la batería formada con ácido sulfúrico concentrado, en las primeras se aprecia una reducción de la capacidad de un 15%.

En cuanto a los ensayos de reserva de capacidad, descarga rápida y arranque en frío, se observa que las prestaciones de las baterías con electrolito tipo gel son inferiores a las de las baterías preparadas con ácido sulfúrico como electrolito, especialmente en los ensayos de arranque a baja temperatura, en los que se detecta una pronunciada pérdida de prestaciones eléctricas en los prototipos con electrolitos gelificados.

Dentro de los prototipos en los que se llevó a cabo la formación directa con electrolitos en base sílice, aquéllos preparados a partir de los compuestos pirogénicos, tanto en polvo como en dispersión acuosa, muestran buenos resultados, excepto a baja temperatura. Sin embargo, la batería cuyo electrolito fue preparado con un compuesto en base sílice coloidal dio pobres prestaciones en capacidad, reserva de capacidad (descarga a 25 A, 25°C) y descarga rápida (descarga a 90 A, 25°C).

Estos resultados pueden ser debidos a que, como se observó en el estudio cinético de los electrolitos, las características de las sílices coloidales conducen a un gel de cierta “dureza” que podría impedir la correcta formación de la materia activa. Por esta razón no se consideró útil llevar a cabo los ensayos a baja temperatura y de ciclos de vida con prototipos formados con formulados de naturaleza sílice coloidal.

4.3.2.- Ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC – Resultados y análisis

La figura 4.43 muestra la evolución de la capacidad a lo largo del ensayo de ciclos de vida al 17.5%DOD para los prototipos con los diferentes tipos de formulaciones ensayadas junto con el prototipo preparado sólo con ácido sulfúrico (aprox. 1.300 g/cm³). En esta figura se incluye como referencia el requerimiento mínimo de 1530 ciclos de vida de los fabricantes de automóviles para baterías reguladas mediante válvula (18 unidades de vida). Pueden apreciarse claramente las diferencias en términos de ciclos de vida y evolución de la capacidad entre los diferentes compuestos.

- Las baterías con sílices pirogénicas en polvo alcanzan 1500-3000 ciclos con ligera pérdida de capacidad a lo largo del ensayo.
- Con las sílices pirogénicas en dispersión acuosa se obtienen 700-1300 ciclos con pérdida moderada de capacidad a partir de 250 ciclos de vida.

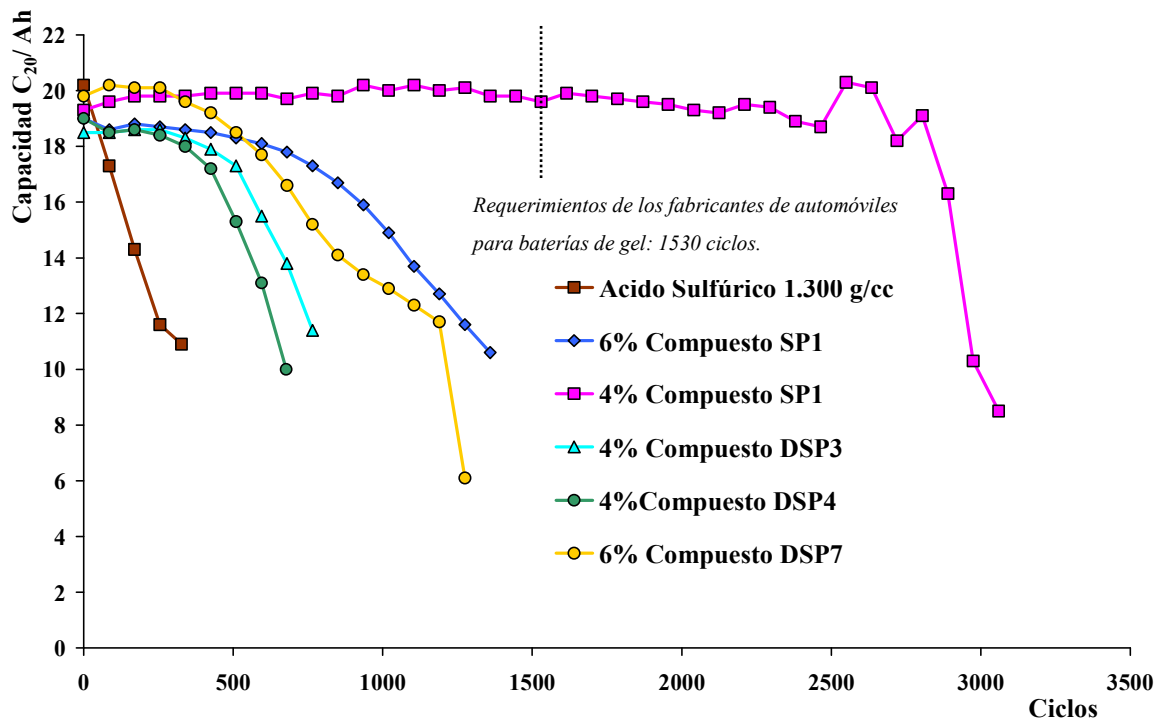


Figura 4.43. Evolución de la capacidad de las baterías formadas en el laboratorio con distintas formulaciones de electrolito durante el ensayo de ciclos de vida en estado parcial de carga (17.5% DOD, 50% SOC).

En la figura anterior se puede observar que, si se comparan con el prototipo preparado con ácido sulfúrico, las baterías preparadas con compuestos de sílice conducen a duraciones en vida superiores. Dentro de las baterías formadas con electrolito tipo gel, sólo el prototipo preparado con formulado de naturaleza pirogénica en polvo (Compuesto SP1, 4% SiO₂) superó los requerimientos de los fabricantes de automóviles para baterías reguladas mediante válvula. Las baterías con electrolito preparado a partir de compuestos de sílice pirogénica en dispersión experimentan una pérdida de capacidad significativa a partir de 250 ciclos.

Como se determinó en los anteriores ensayos de ciclos de vida con baterías preparadas con electrodos formados antes del montaje, las medidas de resistencia interna a lo largo del ensayo de vida mostraron que los prototipos preparados con electrolito tipo gel dan valores más altos que el prototipo formado con ácido sulfúrico concentrado, obteniéndose valores estables a lo largo del ensayo de ciclos de vida.

A partir de las medidas del peso de las baterías a lo largo del ensayo de vida, se observa que durante los primeros 400 ciclos la pérdida de peso es significativa y de igual magnitud para todos los prototipos ensayados, mientras que por encima de 400 ciclos sólo los geles preparados a partir de sílice pirogénica en polvo (Compuesto SP1, 6% SiO₂ y

Compuesto SP1, 4% SiO₂) dieron valores estables a lo largo del ensayo, lo que indica que, para este tipo de compuestos, la formación de canales a través de la estructura tridimensional del gel que permite la recombinación de oxígeno, es efectiva.

En las figuras 4.44 y 4.45 se representan tanto la evolución de la resistencia interna como la pérdida de peso de las baterías a lo largo de los ciclos de vida.

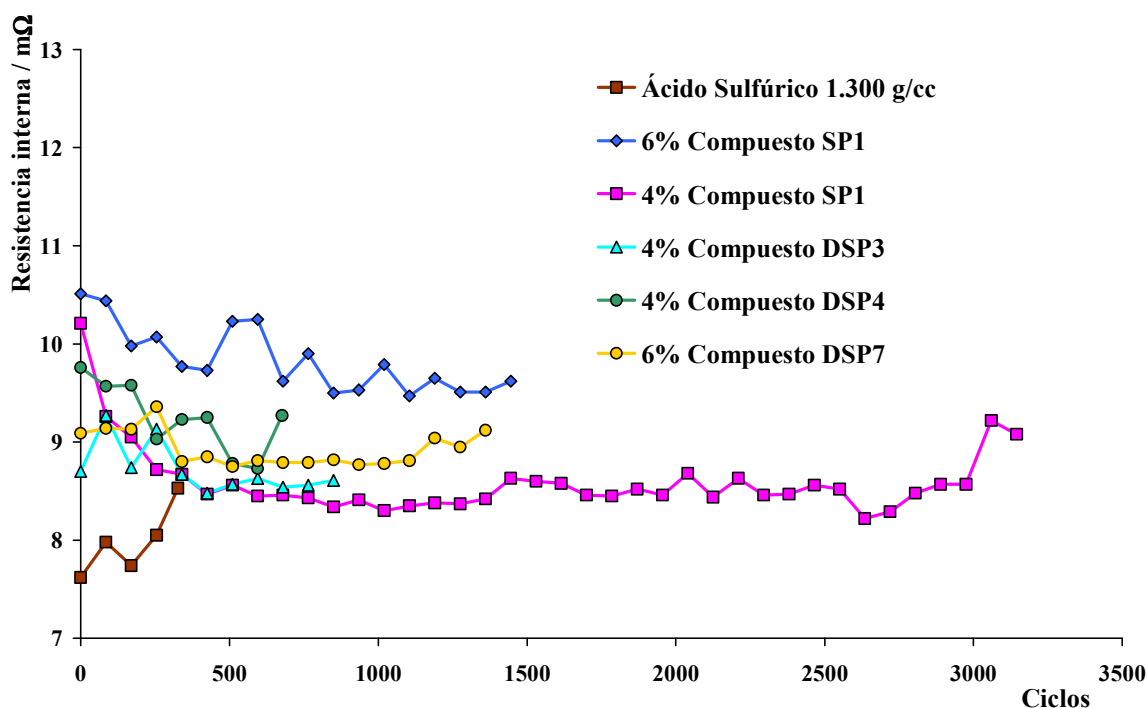


Figura 4.44. Evolución de la resistencia interna de las baterías (25°C, 1 kHz) formadas en el laboratorio durante el ensayo de ciclos de vida en estado parcial de carga.

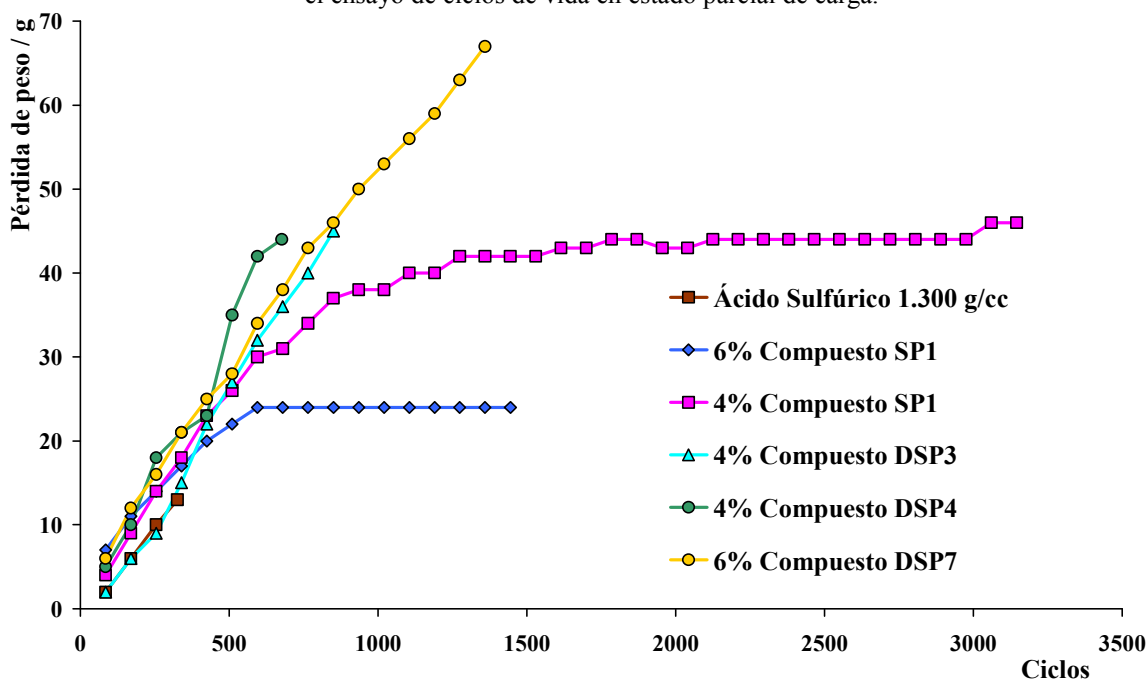


Figura 4.45. Evolución de la pérdida de peso de las baterías formadas en el laboratorio durante el ensayo de ciclos de vida en estado parcial de carga.

Una vez finalizados los ensayos, las baterías fueron recargadas completamente y se desguazaron para evaluar el grado de deterioro de la materia activa positiva y negativa, y el estado del electrolito.

En la inspección visual de las placas positivas se detectó un leve grado de corrosión de las rejillas positivas y reblandecimiento de la materia activa positiva, en todos los prototipos ensayados. Respecto a la inspección visual de las placas negativas, se apreció acumulación de sulfato de plomo en la superficie de las mismas.

Estos mismos fenómenos fueron los que se observaron en el desguace de los prototipos sometidos a los mismos ensayos de ciclos de vida pero preparados con electrodos formados en tanque antes del montaje.

La inspección visual del electrolito después del ensayo (ver figura 4.46) permitió detectar una distribución poco homogénea del electrolito – gel en la superficie de los electrodos en todos los prototipos, excepto en el preparado con el Compuesto SP1 (4% SiO₂), y en grado extremo en caso del Compuesto SP1 (6% SiO₂).

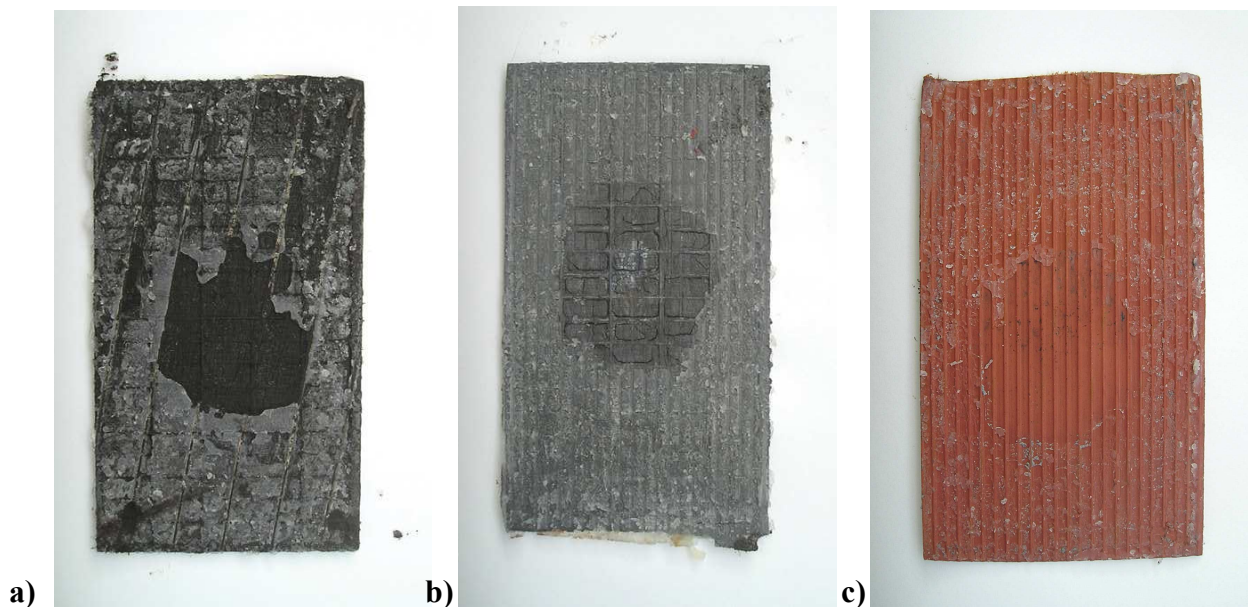


Figura 4.46. Batería formada con Compuesto SP1 (6% SiO₂) después de 1360 ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC a) Placa positiva b) Placa negativa y c) Separador.

Este hecho podría ser debido a las condiciones del proceso de formación, que incluye cargas a intensidad de corriente relativamente elevada (7.7 y 4 A durante 6 y 10 horas respectivamente), que provocó un fuerte burbujeo del electrolito, que probablemente fuera de mayor intensidad en las zonas en las que se alcanzan mayores valores de temperatura entre las placas (la parte central).

Así, es posible que este fenómeno desplazara el electrolito del interior de las placas durante el proceso de formación, en mayor o menor medida en función de la consistencia del formulado gelificado.

Aparentemente este hecho no redujo de forma significativa las prestaciones eléctricas de las baterías en los ensayos de capacidad inicial, sin embargo, sí puede justificar los pobres resultados obtenidos en las descargas a baja temperatura y la pérdida moderada de capacidad durante el ensayo de durabilidad detectada en todos los prototipos excepto en el Compuesto SP1 (4% SiO₂), que fue el único que presentó una distribución homogénea del electrolito – gel.

La tabla 4.13 muestra un resumen de los resultados físico-químicos y de Rayos X de diferentes muestras de materias activas. La composición del electrolito y las condiciones de formación y de ensayo de cada uno de los prototipos presentados se describen a continuación.

La primera muestra corresponde a un prototipo preparado con electrodos formados con ácido sulfúrico antes del montaje (proceso de cargado en seco) y llenado posteriormente con electrolito tipo – gel (Compuesto SP1, 6% SiO₂). La segunda muestra es de un prototipo cuyas placas fueron ensambladas en el recipiente de la batería justo después del proceso de curado y secado (sin formar) y luego formadas directamente en el recipiente con el Compuesto SP1 mezclado con ácido sulfúrico y 4% SiO₂. La tercera es de un prototipo cargado en seco y llenado después con electrolito preparado con el Compuesto SP1 (4% SiO₂). Y la última muestra corresponde a un prototipo con placas formadas directamente en el interior de la batería con una disolución de ácido sulfúrico.

El primer prototipo fue sometido sólo a los ensayos iniciales mientras que el resto fueron sometidos además a ensayos de ciclos de vida en estado parcial de carga (17.5% DOD, 50% SOC).

Tabla 4.13. Análisis de los electrodos de prototipos preparados con diferentes composiciones de electrolito gelificado después del ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Muestra analizada	Electrodos negativos		Electrodos positivos					
	PbSO ₄ (%)	BET (m ² /g)	PbO ₂ (%)	PbSO ₄ (%)	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)	BET (m ² /g)	DRX (%) α-/ β-PbO ₂
<i>Materia activa después de ensayos iniciales</i>	3.5	0.52	94.6	<0.3	51.5	0.48	2.72	12 / 88
<i>Batería con electrodos formados directamente, electrolito SP1 4%, 3060 ciclos</i>	5.9 (S) 13.8 (I)	0.47 (S) 0.52 (I)	93.1	2.2	63.5	0.92	2.10	2 / 98
<i>Batería con electrodos cargados en seco, electrolito SP1 4%, 2805 ciclos</i>	22.1 (S) 26.5 (I)	0.25 (S) 0.27 (I)	91.4	3.1	63.2	0.91	1.92	2 / 98
<i>Batería con electrodos formados directamente, ácido sulfúrico (1.300 g/cm³), 329 ciclos</i>	1.1 (S) 78.2 (I)	0.49 (S) 0.68 (I)	63.8	29.2	55.4	0.55	2.95	4 / 96

S: Parte superior del electrodo; I: Parte inferior del electrodo

El análisis de los electrodos indica que el mecanismo de degradación de la materia activa es el mismo tanto si la etapa de formación electroquímica se realiza con ácido sulfúrico como si se adicionan compuestos en base sílice, mezclados con ácido sulfúrico, y es el asociado a las condiciones de ciclado moderadas, descrito en anteriores capítulos, que consiste en el deterioro de la materia activa positiva combinado con sulfatación irreversible de las placas negativas, principalmente en su parte inferior.

El primer fenómeno conduce al incremento de la porosidad de la placa positiva¹², que pasa de 51.5% en placas no ensayadas, a 63% en los prototipos que alcanzaron entre 2805 y 3060 ciclos.

Respecto a la placa negativa, se encontraron valores altos de sulfato de plomo, mayores en la parte inferior de las mismas y muy superiores en el prototipo que fue formado y ensayado con ácido sulfúrico. Además, atendiendo a los valores de sulfato de plomo de las baterías que fueron llenadas con el mismo electrolito (formulado SP1, 4% SiO₂) y que dieron la misma duración en vida (2805 y 3060 ciclos), se puede destacar que en las placas negativas de la batería ensamblada con electrodos formados en seco se encontraron valores más altos de sulfato de plomo (22-26%) que en el prototipo cuyas placas fueron formadas directamente en el recipiente (6-14%).

El reducido número prototipos ensayados no permite cuantificar la relación entre el tipo de formación (con ácido sulfúrico o con electrolito tipo gel), la durabilidad y otros factores como el grado de sulfatación de la placa negativa o la porosidad de la materia activa positiva. Sin embargo, en los resultados obtenidos se aprecian algunas tendencias que convendría reseñar:

- El alto contenido en PbSO₄ en la placa negativa está asociado a valores bajos de superficie específica (BET). Así, la superficie específica de la materia activa negativa para el formulado de sílice pirogénica formado directamente en la batería, caracterizado por poca sulfatación (6-14%) tiene el mismo valor de BET que antes del envejecimiento (0.52 m²/g), mientras que el BET de la materia activa negativa para el formulado de sílice pirogénica con electrodos previamente formados con ácido sulfúrico, con mayor grado de sulfatación (22-27%), es inferior a los valores iniciales (0.25-0.27 m²/g vs. 0.52 m²/g).
- Los resultados indican que la porosidad de la materia activa positiva aumenta durante el ensayo de vida, comparado con los valores iniciales (63 % vs. 51.5 %), tanto para el

prototipo formado directamente con el formulado de sílice pirogénica, como para el prototipo con electrodos previamente formados con ácido sulfúrico y posteriormente llenado con el mismo formulado, ambos con un número equivalente de ciclos de vida (2805-3060).

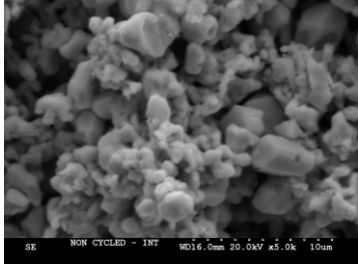
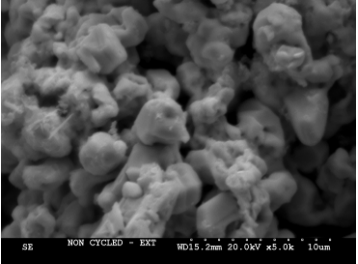
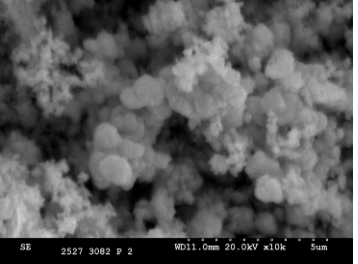
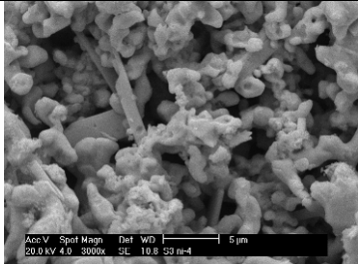
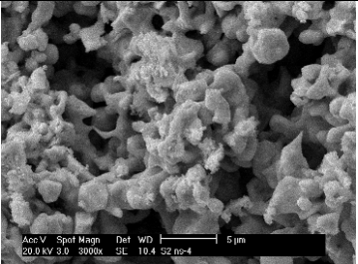
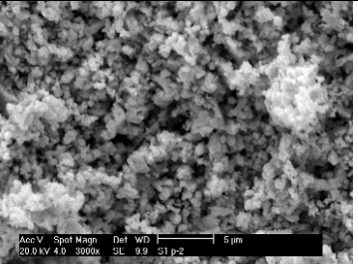
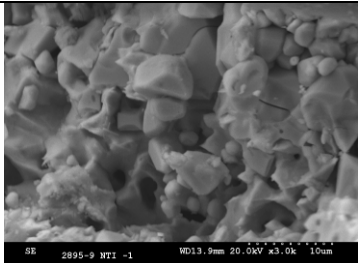
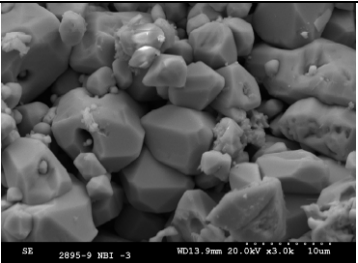
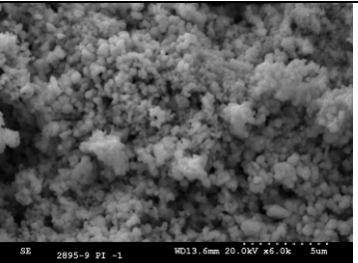
- Los valores de BET de la placa positiva en los formulados con electrolitos preparados a partir de sílice pirogénica en polvo disminuyen durante el ensayo de ciclos de vida, desde los valores iniciales de 2.72 m²/g hasta 1.92-2.10 m²/g después de 2805 y 3060 ciclos.

El análisis de la difracción de Rayos X de las placas positivas confirma que la estructura cristalina de la materia activa tanto del prototipo formado directamente con el formulado gelificado, como para el prototipo con electrodos cargados en seco con ácido sulfúrico y llenado posteriormente con electrolito tipo gel, se transforma después del envejecimiento en estado parcial de carga, en la fase β -PbO₂ caracterizada por sus pobres prestaciones en términos de cohesión de las partículas que componen la materia activa¹³.

Por último, el estudio de la morfología de los materiales activos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) ha permitido comparar el tamaño de partícula de los materiales activos de los electrodos antes y después del ensayo de vida en estado parcial de carga, para la batería formada directamente con el formulado gelificado, y para el prototipo preparado con electrodos cargados en seco y llenado posteriormente con electrolito tipo gel.

Además, a efectos comparativos, también se incluyen las micrografías de la materia activa del prototipo preparado con el Compuesto SP1 (6% SiO₂), también con electrodos formados con ácido sulfúrico, que fue sometido a los mismos ensayos iniciales que los anteriores pero no fue sometido a ensayos de envejecimiento. Las imágenes obtenidas se encuentran recogidas en la tabla 4.14. En el caso de muestras de materia activa ensayada en ciclos de vida, se incluyen las micrografías del interior de los electrodos negativos, en la parte superior e inferior de los mismos.

Tabla 4.14. Micrografía de las placas de los prototipos estudiados, después del ensayo de ciclos de vida al 17.5% DOD, 50% SOC.

Muestra analizada	Materia activa negativa		Materia activa positiva
	Interior	Superficie	
Materia activa después de ensayos iniciales			
	1-3 μm	2-4 μm	0.5 μm
	Parte superior	Parte inferior	
Batería con electrodos formados directamente, electrolito SP1 4%, 3060 ciclos			
	3-5 μm	3-5 μm	1 μm
Batería con electrodos cargados en seco, electrolito SP1 4%, 2805 ciclos			
	2-8 μm	4-12 μm	0.5 μm

Las micrografías de la materia activa positiva muestran partículas de forma esférica en todas las muestras, estas partículas se asocian al PbO_2 y presentan un tamaño de partícula de 0.5 μm para las baterías que no han sido ensayadas y son de mayor tamaño (0.5-1 μm) para las placas positivas de los prototipos formados con el electrolito tipo gel. Este hecho explica la disminución de los valores de BET observada en el análisis de la materia activa positiva.

Experimentalmente se ha comprobado que la dureza relativa del gel retrasa el fenómeno de sulfatación irreversible de la placa negativa, así como el deterioro de la materia activa positiva, aunque no ha sido posible establecer una relación lineal entre el grado de sulfatación y el número de ciclos de vida del prototipo.

Aún así, a partir de las micrografías de la materia activa negativa se puede observar que las muestras de los electrodos envejecidos presentan en su placa negativa cristales de sulfato de plomo de forma poliédrica. Además, es importante destacar que, habiendo completado aproximadamente el mismo número de ciclos, los cristales son de mayor tamaño en la materia activa negativa del prototipo cuyas placas fueron formadas en seco (y son más grandes en la parte inferior del electrodo) que en el prototipo con placas formadas directamente en el recipiente. Estos resultados son consistentes con los valores de superficie específica (BET) obtenidos en los análisis físico-químicos de la materia activa negativa.

La realización de ensayos eléctricos y de ciclos de vida al 17.5% DOD sobre prototipos cuya etapa de formación fue llevada a cabo en el laboratorio sustituyendo el ácido sulfúrico por algunos de los formulados de sílice usados en los experimentos previos, tenía como objetivo la evaluación de las propiedades que presentan dichos formulados para sustituir al ácido sulfúrico en la etapa de formación electroquímica, con la intención de reducir el coste de las baterías reguladas por válvula, mediante la simplificación del proceso de fabricación.

Así, los resultados revelan que los fenómenos que conducen al fallo de las baterías son los mismos en ambos casos. Por tanto, parece razonable establecer que la adición de cantidades moderadas de sílice al ácido sulfúrico durante la formación no modifica, en líneas generales, las prestaciones eléctricas de los prototipos, excepto en las aplicaciones de descarga a alta intensidad de corriente y baja temperatura que, en todos los prototipos, condujo a resultados muy pobres, comparado con la batería formada solamente con ácido sulfúrico.

Por otro lado, la evaluación de los ciclos de vida indica que todos los prototipos formados y envejecidos con formulados gelificados conducen a más ciclos de vida que la batería formada y ciclada con ácido sulfúrico, llegando incluso a superar en algún caso los requerimientos mínimos en ciclos de vida establecidos por los fabricantes de automóviles para baterías reguladas por válvula.

Sin embargo, en general, la durabilidad de la mayoría de las baterías fue ligeramente menor comparado con prototipos equivalentes con placas formadas antes del montaje. Este hecho puede ser justificado por la distribución poco homogénea del electrolito – gel en la superficie de los electrodos a lo largo del envejecimiento, como consecuencia de la influencia que pueden ejercer las características reológicas de los formulados durante las etapas de formación.

Esta dificultad podría ser superada mejorando tanto las condiciones del proceso de formación como ajustando la concentración de sílice en el formulado, a fin de asegurar que durante el periodo de formación de las placas dentro del recipiente, el electrolito se encuentre en estado líquido, y que la transformación a un electrolito gelificado, con una consistencia tal que permita igualar las prestaciones de los prototipos cargados en seco, tenga lugar al final de esta etapa.

Bibliografía del Capítulo 4

- ¹ J.C. Hernández, M.L. Soria, M. González, E. García-Quismondo, A. Muñoz y F. Trinidad. *J. Power Sources* **162** (2006) 851-863.
- ² J. Park, S. B. Park, S. Yang, W. H. Hong, C. R. Choi, J. H. Kim, *J. Non-Crystalline Solids* **351** (2005) 2352-2357.
- ³ D.W.H. Lambert, P.H.J. Greenwood, M.C. Reed, *J. Power Sources* **107** (2002) 173-179.
- ⁴ M. P. Vinod, A. B. Mandle, S. R. Sainkar, K. Vijayamohan, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 462-468.
- ⁵ L. Wu, H. Y. Chen, X. Jiang, *J. Power Sources* **107** (2002) 162-166.
- ⁶ Bard, Allen J, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, Inc. (1980) 215-226.
- ⁷ Y. Guo, S. Hua, H. Xu, Y. Yang, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1157-1160.
- ⁸ P. T. Moseley y D. A. J. Rand, en: D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker (Eds.), *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier, Ámsterdam, (2004) p. 8.
- ⁹ M. P. Vinod, K. Vijayamoohan, S. N. Joshi, *J. Power Sources* **70** (1998) 103-105.
- ¹⁰ E. Karden, *Tesis Doctoral*, Aachen, 2001.
- ¹¹ D. Berndt, *J. Power Sources* **100** (2001) 29-46.
- ¹² C. Yeh, C. Wan, J. Chen, *J. Power Sources* **101** (2001) 219-225.
- ¹³ J. H. Yan, W. S. Li, Q. Y. Zhan, *J. Power Sources* **133** (2004) 135-140.
- ¹⁴ C. S. C. Bose, N. A. Hampson, *J. Power Sources* **19** (1987) 261-267.
- ¹⁵ T. Ohmae, K. Sawai, M. Shiomi, S. Osumi, *J. Power Sources* **154** (2006) 523-529.
- ¹⁶ L. T. Lam, N. P. Haigh, C. G. Phyland, A. J. Urban., *J. Power Sources* **133** (2004) 126-134.
- ¹⁷ *EUCAR Traction Battery Working Group: Specification of Test Procedures for Hybrid Electric Vehicle Traction Batteries*, Septiembre 1998.
- ¹⁸ M.L. Soria, J.C. Hernández, J. Valenciano, A. Sánchez y F. Trinidad. *J. Power Sources* **144** (2005) 473-485.
- ¹⁹ M.L. Soria, F. Trinidad, J. M. Lacadena, A. Sánchez y J. Valenciano. *J. Power Sources* **168** (2007) 12-21.
- ²⁰ *Installation and Safety Optimised Lead Acid Battery for Mild Hybrid Applications (ISOLAB) Advanced Lead Acid Battery Consortium – Foresight Vehicle Project.*
- ²¹ J. Burbano, A. C. Simon, E. Willihnganz en P. Delahay y C. W. Tobias (Eds), *Adv. Electrochem.* **8** (1971) 157-251.
- ²² J. P. Carr, N. A. Hampson, *Chem.Rev.* **72** (1972) 679-703.
- ²³ J. Valenciano, A. Sánchez, F. Trinidad, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **158** (2006) 851-863.

5.- Conclusiones.

5.- CONCLUSIONES

Para estudiar las prestaciones de nuevas formulaciones de electrolito tipo gel en baterías plomo – ácido reguladas mediante válvula (VRLA) para su utilización en vehículos híbridos con requerimientos de condiciones de trabajo en estado parcial de carga, se han investigado tanto las características de gelificación de un extenso rango de compuestos de sílice comerciales, como el comportamiento electroquímico en condiciones de trabajo reales. Además, se han preparado en el laboratorio varios prototipos de baterías VRLA con diseño de automoción y electrolito tipo gel, preparado a partir de los compuestos de sílice seleccionados, ensayándose de acuerdo con dos perfiles de trabajo que simulan las condiciones operativas de la batería en el vehículo en las siguientes condiciones:

a) Estado de carga de la batería intermedio y condiciones moderadas de ciclado tanto de profundidad de descarga como de corriente de carga y descarga (50-67.5% estado de carga, régimen C/3), para simular el comportamiento de baterías de automoción en condiciones de trabajo en estado parcial de carga.

b) Estado de carga superior (80%) y ciclos de trabajo a intensidades elevadas (2C) y con pequeña profundidad de descarga (3%). Esta situación simula las condiciones de trabajo en un vehículo equipado con función de parada-marcha, en el cual un supercondensador asume las funciones de arranque y recuperación de energía de la frenada.

Las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Los resultados del trabajo han mostrado que, en ambos ensayos, las baterías preparadas con compuestos de sílice que dan lugar a geles más consistentes conducen a duraciones en vida superiores.
2. Al comparar las características de los materiales activos antes y después del ensayo de ciclos de vida se ha establecido que los mecanismos de degradación son diferentes dependiendo del ensayo realizado: en el caso del ensayo en estado de carga intermedio y condiciones moderadas, se produce fundamentalmente un deterioro de la materia activa positiva, con pérdida de cohesión entre las partículas, así como una acumulación de sulfato de plomo irreversible en la parte inferior de los electrodos negativos. Sin embargo, en el ciclado con intensidades elevadas y mayor estado de

carga, la degradación de la materia activa positiva es menor, siendo atribuido el fallo a una acumulación de sulfato de plomo predominantemente en la parte superior de los electrodos negativos, fenómeno ligado a un calentamiento de la batería con eventual embalamiento térmico.

3. En cuanto a las pautas de comportamiento de los diferentes formulados en base sílice, los geles elaborados a partir de sílices pirogénicas en polvo son los más adecuados para la aplicación en la que la batería trabaja mayoritariamente en estado parcial de carga, mejorando hasta 10 veces sus prestaciones en durabilidad en ciclos de vida en estas condiciones con respecto a las baterías inundadas convencionales, y presentando una reducción del 10 al 20% en sus prestaciones eléctricas iniciales (capacidad a diferentes regímenes de descarga y arranque en frío).
4. Los formulados preparados a partir de sílices coloidales han dado resultados intermedios en duración y prestaciones iniciales, comparado con los demás compuestos estudiados. Este fenómeno es atribuido a que su pronta gelificación dificulta la distribución homogénea del electrolito entre las placas.
5. Las baterías con electrolitos preparados a partir de dispersiones acuosas de sílice pirogénica presentaron peores prestaciones que las que se prepararon con sus equivalentes en polvo, aunque los resultados fueron mejores que los de las baterías con electrolito ácido. El uso de dispersiones acuosas permite simplificar la fabricación de baterías y reducir sus costes, por lo que podrían convertirse en una alternativa a considerar.
6. Los resultados de los ensayos de formación directa llevados a cabo con la intención de reducir el número de etapas en la fabricación de las baterías y con ello los costes, muestran que solamente en el caso de los prototipos preparados con formulados de naturaleza sílice pirogénica en polvo y empleando cantidades moderadas, es posible llevar a cabo la formación electroquímica de las baterías sin comprometer la duración en ciclos de vida y las prestaciones iniciales de las mismas. Sin embargo, en los

ensayos eléctricos a baja temperatura se detectó una apreciable pérdida de prestaciones.

7. En este caso, el mecanismo de degradación es similar al observado en los anteriores ensayos de la misma naturaleza, pérdida de cohesión de la materia activa positiva y acumulación de sulfato de plomo irreversible en la parte inferior de los electrodos negativos. La inspección visual de las placas ha mostrado que las características del proceso de formación con electrolito tipo gel conducen a una incorrecta distribución del electrolito en la superficie de los electrodos que puede explicar los pobres resultados en los experimentos a baja temperatura.

8. Por último, es importante resaltar que si bien con muchos de los formulados en base sílice se cumplen los requerimientos demandados por los fabricantes de automóviles para las baterías de plomo – ácido reguladas mediante válvula, para la elección final del electrolito idóneo han de tenerse en cuenta todos los factores: prestaciones eléctricas, duración, fiabilidad y coste, así como las exigencias de los fabricantes de automóviles en los nuevos tipos de vehículos, con el fin de adaptar las características y el coste de la batería a las prestaciones realmente demandadas por el cliente.

6.- Glosario de términos.

6.- GLOSARIO DE TÉRMINOS

- **ABS:** Ver “Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno”.
- **Aceptación de carga:** Capacidad de una batería para ser recargada. La aceptación de la carga depende de la temperatura, el régimen de carga y el estado de carga de la batería.
- **Acondicionamiento:** Ciclos de carga y descarga que se llevan a cabo al inicio del ensayo, validación o puesta en funcionamiento inicial, o después de un almacenamiento prolongado de una batería para asegurarse de que ésta se encuentra totalmente formada y cargada.
- **Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (*Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, ABS*):** Copolímero empleado para la fabricación de recipientes de baterías.
- **Agente surfactante:** Sustancia que modifica el comportamiento de una fase mediante la interacción con la superficie de la misma.
- **Aglomerante (*binder*):** Material polimérico que se añade al material activo para proporcionarle propiedades mecánicas: cohesión, dureza, etc....
- **AGM (*Absorptive Glass Mat*):** Ver “Separador AGM”.
- **AGM Batteries:** Baterías con separador de microfibra de vidrio.
- **ALABC:** *Advanced Lead Acid Battery Consortium*.
- **Ánodo:** Electrodo donde tiene lugar la oxidación de 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, debida a reacciones químicas espontáneas.
- **Batería o acumulador:** Dos o más elementos electroquímicos, conectados eléctricamente en serie y/o paralelo, para conseguir los niveles de voltaje y corriente requeridos para la aplicación. Normalmente, el término batería se aplica también a un elemento individual.
- **Baterías de Plomo – ácido reguladas mediante válvula (*Valve Regulated Lead Acid Batteries, VRLA*):** Baterías de plomo – ácido diseñadas según el principio de recombinación de oxígeno que se caracterizan por no presentar ácido libre, no precisar de mantenimiento y disponer de válvulas de escape para evitar sobre-presión excesiva en el interior de la batería.

- **Baterías de arranque (SLI):** 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*) por las tres funciones que cumplen: arranque, iluminación e ignición.
- **Baterías 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 diseñado para ser recargado y se desecha cuando se ha 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, en el sentido contrario al de la descarga.
- **BET (método de Brunauer-Emmett-Teller):** Técnica que permite calcular la superficie específica, el tamaño y la distribución de poro, así como los huecos en la estructura de un material sólido.
- **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, etc). Las especificaciones de las baterías definen las condiciones de descarga en función de las aplicaciones, estos valores están representados en la siguiente tabla para baterías de plomo – ácido y las aplicaciones más conocidas.

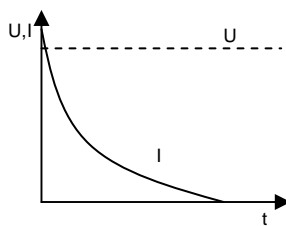
Aplicación	Duración de la descarga	Tensión de corte	Temperatura
Acumulador de arranque	20 horas	1.75 V/celda	25 °C
Acumulador de tracción	5 horas	1.7 V/celda	30 °C
Acumulador estacionario	10 horas	1.82 V/celda	20 °C

De esta forma, cuando se indica que una batería de arranque es de 60 Ah de capacidad nominal, significa que si la batería se descarga a 25 °C a una intensidad de:

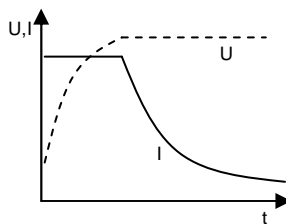
$$I = \frac{60Ah}{20h} = 3A$$

hasta que la tensión de corte sea de 10.5 V (1.75 V/celda), la duración de la descarga deberá ser como mínimo de 20 horas.

- **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 determinadas.
- **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 intensidad constante:** Método de carga de una batería en el que la intensidad no varía de forma apreciable cualquiera que sea la tensión de la batería y la temperatura.
- **Carga a tensión constante (U):** Método de carga de la batería mediante la aplicación de un voltaje fijo permitiendo variaciones en la corriente.



- **Carga a tensión constante y corriente limitada (IU):** Método de carga de la batería mediante el cual en una primera etapa al principio de la carga se limita la corriente hasta que alcanza la tensión indicada, que se mantiene constante. En ocasiones se añade una tercera etapa de igualación a intensidad constante (IUi).



- **Carga de flotación:** Método utilizado en baterías estacionarias para mantener una

batería o elemento en su estado cargado de forma continua, mediante la aplicación de voltaje constante definido de manera que compense la autodescarga.

- **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 o microciclo:** 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 alcanzar el criterio de fallo establecido para cada aplicación. Depende principalmente del perfil de trabajo realizado en términos de profundidad de descarga, del régimen de carga, de la intensidad de descarga y de la temperatura.
- **Colector de corriente:** Componente químicamente inerte de una batería, caracterizado por tener una elevada conductividad electrónica, utilizado para conducir la corriente desde o hacia las sustancias electroactivas, durante la carga o descarga de la batería.
- **Conector:** Conductor eléctrico que conecta los elementos individuales de una batería.
- **Control de carga:** Técnicas para determinar el final de una carga eficiente de una batería recargable.
- **Corriente máxima:** Corriente máxima de carga o descarga recomendada por el fabricante para un tipo específico de batería.
- **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 de 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.

- **DOD:** Ver “Profundidad de descarga”.
- **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 llamada eficiencia culómbica).
- **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.
- **EIS:** Ver “Espectroscopia Electroquímica de Impedancia”.
- **Electrodeposición:** Precipitación de una especie química en el electrodo de una célula electroquímica debido al paso de una corriente eléctrica.
- **Electrodo:** Soporte conductor y materiales activos en los que tienen lugar las reacciones electroquímicas.
- **Electrodo de referencia de mercurio y sulfato mercurioso (*Mercurous Sulphate Electrode, MSE*):** Electrodo de referencia de mercurio y sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) que, en una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M da un potencial de 0.682 V frente al electrodo normal de hidrógeno.
- **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 se descarga.
- **Electrolito:** Medio que facilita el transporte iónico entre los electrodos positivo y negativo 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 abierto:** Diseño de elemento que incorpora un dispositivo que opera a baja presión para expulsar los gases que se generan durante la sobrecarga.
- **Elemento inundado:** Diseño de elemento que incorpora una cantidad de electrolito en exceso.
- **Embalamiento térmico:** Proceso de calentamiento excesivo de un elemento o batería debido al calor generado en la misma a causa de una sobrecarga o sobredescarga elevadas o por cualquier otro tipo 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.
- **Espectroscopia Electroquímica de Impedancia (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*):** Técnica que permite evaluar las propiedades electroquímicas de una batería mediante la aplicación de potencial en corriente alterna variando al mismo tiempo la frecuencia y obteniendo por respuesta la corriente alterna del sistema electroquímico estudiado.
- **Estado de carga (*State of charge, SOC*):** Capacidad disponible de un elemento o batería, expresado como porcentaje de la capacidad nominal.
- **Estado parcial de carga (*Partial state of charge, PSOC*):** Perfil de trabajo de una batería caracterizado por permanecer en un estado de carga intermedio sin realizar ninguna recarga ni descarga completa durante la utilización de la misma.
- **Estireno-Acrilonitrilo (*Styrene Acrylonitrile, SAN*):** Co-polímero empleado para la fabricación de recipientes de baterías.
- **EUCAR Power Assist:** Ensayo de vida establecido por EUCAR (*European Council for Automotive Research*) que simula los ciclos de trabajo de la batería en un vehículo híbrido.
- **EV:** Ver “Vehículo eléctrico”.
- **Fallo:** Condición 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 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.
- **Generador-motor de arranque integrado (*Integrated Starter Generator, ISG*):** Dispositivo electrónico empleado en los vehículos híbridos que permite apagar el automóvil cuando se encuentra detenido, arrancarlo al pisar el acelerador, suministrar energía a los consumidores eléctricos, proporcionar potencia al motor de combustión cuando este lo requiere y aprovechar la energía generada en la frenada.
- **HEV:** Ver “Vehículo híbrido”.
- **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 corriente alterna de una frecuencia concreta.
- **Inversión de la polaridad de un elemento:** Cambio de la polaridad habitual de un elemento debido generalmente a la sobredescarga del mismo.
- **ISG:** Ver “Generador-motor de arranque integrado”.
- **ISOLAB** (*Installation and Safety Optimised Lead Acid Battery for Mild Hybrid Applications*): Proyecto financiado por el ALABC para el desarrollo de baterías de plomo para vehículos híbridos.
- **Limitado por los electrodos negativos:** Las características operativas o prestaciones de un elemento o batería están limitadas por el electrodo negativo.
- **Limitado por los 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 cargas especiales para compensar la autodescarga, incorporación periódica de agua al electrolito, etc.
- **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.
- **Microscopía electrónica de barrido** (*Scanning electron microscopy, SEM*): Técnica que usa electrones y no luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Permite la observación y caracterización superficial de materiales, entregando información morfológica del material analizado.
- **Módulo de batería:** Conjunto de elementos interconectados en serie o en paralelo, físicamente contenidos en una estructura unidad.
- **MSE:** Ver “Electrodo de referencia de mercurio y sulfato mercurioso”.
- **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:** Mezclas de varios compuestos que se aplican al sustrato de un electrodo. Estas pastas se convierten durante el proceso de carga en los materiales electroactivos.
- **Peso del módulo:** Es el peso del módulo de batería excluyendo la estructura soporte y todos los sistemas anexos dispuestos para poder realizar los ensayos.
- **Placa:** Electrodo.

- **Placa empastada:** Placa o electrodo fabricado mediante un procedimiento de aplicación mecánica del material activo sobre el sustrato.
- **Polaridad:** Denota el potencial positivo o negativo del electrodo o terminal.
- **Polarización:** Diferencia del potencial de equilibrio de un elemento y su valor real al paso de una 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 voltaje entre dos electrodos es el voltaje de un elemento.
- **Profundidad de descarga (*Depth of discharge, DOD*):** Relación entre la cantidad de capacidad extraída de un elemento o batería y la capacidad nominal de la misma. $DOD = 100 - SOC$
- **PSOC:** Ver “Estado parcial de carga”.
- **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.
- **Rectificador:** Dispositivo electrónico que convierte la corriente alterna de la red en corriente continua.
- **Recuperación:** Disminución de la polarización de un elemento durante los periodos de reposo.
- **Régimen C:** Corriente de descarga o carga, en amperios, expresada como un múltiplo de la capacidad nominal en amperios horas.

$$I = M \cdot C_N$$

donde: I: corriente, A

C_N : valor numérico de la capacidad nominal de una batería.

M: 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 (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).

- **Resistencia interna:** Oposición o resistencia al flujo de corriente eléctrica en el interior de un elemento o batería; corresponde a la suma de resistencias iónicas y electrónicas de los componentes de un elemento.
- **Retención de carga:** Tendencia de un elemento cargado a resistir la autodescarga (Véase Capacidad retenida).
- **SAN:** Ver “Estireno-Acrilonitrilo”.
- **SEM:** Ver “Microscopía electrónica de barrido”.
- **Semi-celda:** Un electrodo individual (ya sea cátodo o ánodo) 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.
- **Separador AGM (*Absorptive Glass Mat*):** Separador de microfibra de vidrio que permite inmovilizar el electrolito absorbiéndolo. Da nombre a las baterías de plomo – ácido con separador AGM, “*AGM Batteries*”.
- **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.
- **Sistema de alimentación ininterrumpida (*Uninterruptible Power Supply, UPS*):** Dispositivo que puede proporcionar energía en caso de fallo del suministro principal a todos los dispositivos conectados a la red eléctrica. Otra de sus funciones es la de regular el flujo de electricidad, controlando las subidas / bajadas de tensión y corriente existentes en la red eléctrica.
- **SLI:** Ver “Baterías de arranque”.
- **Sobrecarga:** Continuar la carga de una batería tras haber obtenido 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 obtener la capacidad total de la batería.
- **SOC:** Ver “Estado de carga”.
- **Sustrato:** Estructura de un electrodo que retiene y soporta la materia activa y actúa como colector de corriente.
- **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.
- **UPS:** Ver “Sistema de alimentación ininterrumpida”.
- **Válvula:** Dispositivo utilizado en baterías sin mantenimiento que permite la salida controlada de gases del interior del elemento en caso de sobrecarga.
- **Vehículo eléctrico (*Electric vehicle, EV*):** Vehículo de tracción eléctrica.
- **Vehículo híbrido o vehículo eléctrico híbrido (*Hybrid electric vehicle, HEV*):** Vehículo de tracción mixta, en la que al menos una de las fuentes de energía es eléctrica.
- **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).
- **Vida en ciclos:** Ver “Ciclos de vida”.
- **Voltaje a circuito abierto:** Diferencia de potencial entre los terminales de un elemento o batería cuando está desconectado.
- **Voltaje en el punto medio de descarga:** Voltaje de un elemento o batería en el punto medio del tiempo de descarga, entre el inicio de la misma y el voltaje de corte.
- **Voltaje de final de descarga:** El voltaje del elemento o batería en que finaliza la descarga.
- **Voltaje de trabajo:** Voltaje típico o rango de voltajes de un elemento o batería durante la descarga.
- **Voltaje inicial a circuito cerrado:** El voltaje del elemento o batería en que se inicia la descarga.
- **Voltaje nominal:** Voltaje operativo característico de un elemento o batería.
- **Volumen de módulo:** Es el volumen del módulo de batería excluyendo la estructura soporte y todos los sistemas anexos dispuestos para poder realizar los ensayos.
- **VRLA:** Ver “Baterías de Plomo – ácido reguladas mediante válvula”.

