

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INNOVACIONES TECNOLOGICAS EN LA FABRICACION
DE PLACAS PARA ACUMULADORES PLOMO-ACIDO.
(NEGATIVAS Y POSITIVAS) 1947-1973.

155

MONOGRAFIA PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTAN.

LUIS ANTONIO HUERTA TAPIA
MARIANO ENRIQUE DELGADO MARTINEZ
MEXICO, D. F.

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis
AÑO 1974
FECHA _____
PROC Hic 80



QUIMICA

" TODO LO QUE EL SER HUMANO
HACE SIN TOMAR EN CUENTA
EL TIEMPO, TIENDE A DESTRUIRSE."

CON TODO AMOR Y CARINO
A NUESTROS SERES QUERIDOS.



A TODAS AQUELLAS PERSONAS
QUE NOS HAN BRINDADO SU
APOYO FISICO Y MORAL.

AGRADECEMOS LA GRAN COLABORACION Y AYUDA
QUE NOS HAN BRINDADO LOS PROFESORES:
I. Q. ENRIQUE VILLARREAL D.
QUIM. JULIO TERAN ZVALETA.
PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.


CON RESPETO A TODOS LOS
PROFESORES DE NUESTROS
ESTUDIOS PROFESIONALES.

PRESIDENTE PROF.
VOCAL PROF.
SECRETARIO PROF.
1º SUPLENTE PROF.
2º SUPLENTE PROF.

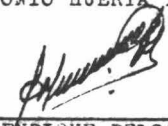
ENRIQUE VILLARREAL D.
MANUEL F. GUERRERO F.
SILVIA BELLO DE VILLARREAL.
ESPERANZA SCHROEDER.
CARLOS CASTAÑEDA ESTRADA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FAC. DE QUIMICA U.N.A.M.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DE LOS SUSTENTANTES.



LUIS ANTONIO HUERTA TAPIA.



MARIANO ENRIQUE DELGADO MARTINEZ

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA.



I. Q. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

I N D I C E.

- 1.- INTRODUCCION.
- 2.- CAPITULO I.
GENERALIDADES.
- 3.- CAPITULO II.
PROCESO DE EMPASTADO.
Y
FORMACION DE PLACAS.
- 4.- CAPITULO III.
ELECTRODOS NEGATIVOS.
 - a) AGENTES DE ADICION.
 - b) CORROSION DE PLOMO EN SOLUCIONES
DE H_2SO_4 .
- 5.- CAPITULO IV
ELECTRODOS POSITIVOS.
 - a) MECANISMO DE LOS PROCESOS DE FORMACION
DE LAS PLACAS POSITIVAS DE LOS ACUMULADORES
PLOMO-ACIDO.
- 6.- CAPITULO V
ESPECIFICACIONES PARA PLACAS Y ELECTROLITO.
- 7.- CONCLUSIONES.
- 8.- BIBLIOGRAFIA.

INNOVACIONES TECNOLOGICAS EN LA FABRICACION
DE PLACAS PARA ACUMULADORES PLOMO-ACIDO
(NEGATIVAS Y POSITIVAS) 1947-1973.

I N T R O D U C C I O N .

El acumulador es un aparato electroquímico típico y, como tal, deberá examinarse desde tres puntos de vista. El primero de ellos será el químico, que se ocupa de la naturaleza y las propiedades de los materiales que se usan en su construcción y de las reacciones que ocurren en la carga y descarga. El segundo es el Físico, y en él deberá figurar un estudio de entrada y de salida eléctricas, los factores que afectan la capacidad, y la teoría de la transformación de la energía química en energía eléctrica, y viceversa. El tercer punto es el práctico, que se refiere a las aplicaciones de los acumuladores. No hay una línea clara de separación entre los aspectos químicos, físicos, y prácticos, pero se requiere examinarlos todos para comprender la naturaleza y el funcionamiento de los acumuladores.

Se han investigado tan profundamente los principios científicos en que se basa el funcionamiento de los acumuladores, tanto en los Estados Unidos como en otros países, que es posible presentarlos con cierto grado de certeza, servirán de cimiento para el estudio de las baterías modernas, y de guía para los futuros progresos de este arte.

C A P I T U L O I

G E N E R A L I D A D E S.

PROGRESO HISTORICO DEL ACUMULADOR PLOMO-ACIDO.

El acumulador moderno tuvo sus primeros orígenes en las investigaciones de muchos antiguos experimentadores en el terreno de la electroquímica. Esta línea de investigación se inició en 1800, cuando Volta descubrió la pila galvánica. Dos años más tarde Gautherot descubrió la polarización de los alambres de platino, producida por el paso de una corriente eléctrica por una celda que usaba para estudiar la descomposición del agua. Observó que se devolvía una corriente débil cuando conectaba los alambres después de haber desconectado la fuente de corriente. Ritter repitió el experimento de Gautherot en 1803 y dió un paso más. Construyó pequeñas pilas con placas de varios metales entre los cuales figuraban el oro y la plata. Entre las hojas de metal colocó capas húmedas de paño. Cargó las pilas con una corriente eléctrica y obtuvo de ellas una corriente de descarga después de desconectar la fuente de carga. Creyó que las pilas almacenaban la electricidad de la misma manera que lo hace un condensador, porque, al igual que éste, la pila tenía capas de buena conductividad alternadas con capas de paño de mala conducción. Volta demostró que esta explicación no era correcta y atribuyó el efecto a la descomposición del agua.

La conocida batería de gas de Grove era, en esencia, un acumulador cada celda consistía en un par de tubos de vidrio que tenía electrodos coaxiales de platino, los cuales estaban sellados por el vidrio en los extremos superiores. Un tubo de cada par estaba parcialmente lleno de oxígeno y el otro de hidrógeno. El electrólito en que se sumergían los extremos abiertos de los tubos era una solución de ácido sulfúrico. Grove observó que el platino en el hidrógeno no era positivo con respecto al platino en el oxígeno. Las celdas podían producir electricidad en la descarga, o se producían los gases correspondientes por el paso de la corriente de una fuente externa por las celdas. En esa época los acumuladores tenían poco uso y no había razón para usar un número considerable de sus celdas a -

fin de cargar un pequeño número de celdas semejantes. Su batería es interesante, sin embargo, debido a su notable reversibilidad.

Se hicieron otros experimentos en este terreno, pero correspondió a Planté idear una forma valiosa de celda como consecuencia de su estudio sobre las propiedades de los metales para acumular el oxígeno.

En 1859, Planté inició sus estudios sobre la polarización electrofítica. Como consecuencia de sus experimentos, ideó una batería para acumular la energía eléctrica, la cual consistía en dos hojas de plomo separadas por dos tiras de caucho y enrolladas en forma de espiral. Este elemento formado así se sumergía en una solución diluida de ácido sulfúrico, de un 10 por ciento, aproximadamente. Estudió la carga y la descarga de esta celda sencilla y dijo que almacenaba la obra química de la pila voltaica. Observó que era posible aumentar considerablemente la capacidad de la celda por medio de un proceso que en la actualidad se conoce con el nombre de formación. Después de un periodo de carga; descargan la celda o la dejaba reposar un tiempo, durante el cual la acción local transformaba al recubrimiento de peróxido de la placa positiva en sulfato de plomo. De vez en cuando invertía la polaridad de la celda.

Planté presentó a la Academia Francesa de Ciencias su batería en 1860. La batería se hizo notable en las grandes corrientes que podía dar y, en este respecto, era muy superior a las baterías primarias que existían entonces. No es de sorprender, en consecuencia, que las nueve celdas estuvieran conectadas en paralelo. Al descubrir la, Planté decía que tenía 10 metros cuadrados de superficie activa.

En comparación con las baterías primarias, el nuevo acumulador tenía la desventaja de requerir mucho tiempo para la formación de las placas y el empleo de muchas baterías primarias para cargarlo. Pero en 1873, Planté presentó un generador de Gramme impulsado a mano con el cual se podía cargar la batería, e hizo un interesante experimento para ilustrar la transformación de una forma de energía -

en otra. La energía que se empleaba en hacer girar la manivela producía energía eléctrica en el generador, y ésta, a su vez, se transformaba en energía química en la batería. Cuando la batería estaba cargada y se interrumpía el movimiento de la manivela del generador, se dejaban conectadas las unidades y el generador funcionaba como un motor. La energía química se convertía entonces en energía eléctrica, que el motor volvía a transformar en energía mecánica. De esta manera se completaba el ciclo de transformaciones.

El nombre de Planté se ha conservado en el acumulador, en la llamada placa de Planté. Este tipo, de placa, a distinción de otras consiste en una hoja de plomo en que el material activo se forma -- electroquímicamente del plomo de la placa misma.

En 1881, Fauré patentó un proceso para empastar la superficie de las placas con un compuesto de plomo, de que podían formarse más fácilmente los materiales activos de la batería acabada. Aplicó una capa de plomo rojo a la superficie de placas lisas de plomo, enrollándolas con una capa de franela entre ellas como separadoras. Este tipo de celda tenía una marcada superioridad en capacidad y facilidad de formación con respecto a la celda de Planté, pero la adherencia del material activo a las placas era más bien deficiente. Se dice que una batería de este tipo, capaz de ejercer un caballo de fuerza, pesaba unos 35 kilos y daba una eficiencia de energía de 80 por ciento.

Más o menos en la misma época, Bruschi, Americano, descubrió -- también la posibilidad de preparar los materiales activos a partir de compuestos aplicados mecánicamente a las placas, y obtuvo patentes para protegerse este principio.

En la última parte de 1881, Volckmar patentó el uso de placas de plomo con numerosos orificios que se llenaban de una pasta hecha de plomo pulverizado mezclado con ácido sulfúrico. Swan obtuvo también una patente sobre una rejilla de estructura celular. Estos soportes para material activo eran mayores que las placas planas que usó Fauré, pero el material activo se desprendía fácilmente. Sellón-

patentó en 1881 una modificación de la rejilla para que retuviera mejor el material. Diseñó su rejilla de tal manera que fijara el material activo en su lugar. Se dice que Sellón empleó para esta rejilla la aleación de plomo y antimonio en lugar de plomo-puro. La rejilla de Correns,, ideada y patentada en 1888, consistía en un doble enrejado cuyas barras tenían secciones triangulares con los vértices hacia adentro, de manera que el material -- activo quedaba fijado firmemente en su lugar.

Desde 1881, el progreso de acumulador ha sido rápido debido a que se ha reducido el tiempo requerido para la formación de -- las placas y gracias también a la creación de motores eléctricos para generar corriente. Muchos de los tipos de placas que se han ideado son de interés histórico, pero solo algunos de ellos tienen importancia comercial en la actualidad.¹

MATERIALES DE LOS ACUMULADORES PLOMO-ACIDO.

PLOMO.

El material que se usa en mayores cantidades es el plomo, -- que es un elemento con peso atómico 207.21. La industria de los-acumuladores es la mayor consumidora de plomo en los Estados Uni-- dos. Pero el ochenta por ciento de él es recuperable en forma de metal secundario cuando se desechan los acumuladores. El plomo -- se obtiene principalmente de la galena, que es sulfuro de plomo-PbS. Debido a que el acumulador se afecta con la presencia de pe-- queñas cantidades de impurezas, es interesante hacer notar cua-- les son los metales y sulfuros más comunes que existen en las Ga-- lenas. Entre ellos figuran el hierro, la plata, el cobre, el --- zinc y el arsénico. La galena puede encontrarse en casi todos -- los países. Otros minerales de plomo de menor importancia son la cerusita, $PbCO_3$ y la Anglesita, $PbSO_4$.

El plomo es un metal de color gris azulado y de brillo metá-- lico. Se oxida fácilmente en el aire húmedo, tornandose de color gris opaco. En su estado puro es blando y maleable, pero su re--

1: G. Wood Vinal: " Acumuladores " 1-6 Diana. México. 1960

sistencia a la tensión es reducida. Debido a su plasticidad, puede estirarse para darle forma de cinta mediante la presión hidráulica. La densidad del plomo fundido es de 11.34, pero puede mejorarse un poco mediante la laminación. El coeficiente lineal de dilatación es de 0.0000292 por grado centígrado, que es mayor que los valores para el cobre, el hierro, estaño y algunos de los otros metales más comunes. El punto de fusión del plomo puro es de 327.4°C (621°F). - La resistividad del plomo es un factor importante en el diseño de los acumuladores. Los valores que de la literatura difieren un tanto, probablemente debido a que el plomo es muy sensible en este aspecto al labrado en frío, como la flexión, el martilleo y el estiramiento. Un valor determinado en una barra fundida dió 0.0000212 de Ohmio-centímetro a 20°C (68°F), o sea, unas doce veces la resistividad del cobre.

Las propiedades químicas del plomo tienen gran importancia en lo que se refiere al rendimiento del acumulador. Al Plomo ataca fácilmente el HNO_3 , pero no el HCl frío, ni el H_2SO_4 frío por debajo del 1.7 sp. Gr. El plomo forma varias combinaciones importantes con el oxígeno. Las impurezas en pequeñas cantidades ejercen una marcada influencia en las propiedades mecánicas y electro-líticas del plomo. El arsénico, el cobre, el zinc y el antimonio lo vuelven más duro. El bismuto, en pequeñas cantidades, aumenta notablemente la corrosibilidad del plomo.

La composición del plomo refinado en lingotes varía con la fuente del mineral y los métodos empleados para purificarlo. En la siguiente tabla 1 se dan las normas de los tres grados de plomo conocidos como plomo "de corrosión", químico, y "común", establecidos por la American Society For Testing materiales (A. S. T. M.)², pero en otros grados deberá hacerse referencia de las especificaciones completas. En las especificaciones de la sociedad se describen los métodos de análisis para el plomo en lingotes.³

2: Standard Specification, A.S.T.M., B 29-49, 1949

3: A.S.T.M. Methods of. Chemical Analysis of Metales, B 35-46.

En la actualidad puede adquirirse plomo muy puro, preparado por métodos electrolíticos, del que se han dado a conocer porcentajes de 99.99943. Dicho plomo es blando, de reducida resistencia a la tensión, y consiste en cristales de gran tamaño.

TABLA 1.- Tres grados de plomo en lingotes, según las normas de la AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALES.

	1.- Plomo por corroer	2.- Plomo Químico %	3.- Plomo Común %
PLATA, Máx. (I,III)	0.0015	0.020 Máx. 0.002 min.	0.002 -----
COBRE, Máx (I,III)	0.0015	0.080 máx. 0.040 min.	0.0025 -----
COBRE Y PLATA juntos Máx	0.0025	-----	-----
ARSENICO Máx.	0.0015	-----	-----
ANTIMONIO Y ESTAÑO juntos, Máx.	0.0095	-----	-----
ANTIMONIO, ARSENICO y ESTAÑO juntos Máx.	-----	0.002	0.015
ZINC. Máx.	0.0015	0.001	0.002
BISMUTO Máx.	0.05	0.005	0.15
HIERRO Máx.	0.002	0.0015	0.002
PLOMO (por diferencia)			
min.	99.94	99.90	99.85

La producción de plomo secundario con los acumuladores de desecho ha aumentado para adquirir grandes proporciones. A ella debe agregarse el material obtenido en los desperdicios que necesariamente se acumulan en el proceso de fabricación. Los acumuladores de desecho, sin el caucho o material compuesto del recipiente, así como el plomo, las aleaciones y óxidos de desperdicio, se cargan en altos hornos con el agente reductor (coque) y el fundente (caliza). La fusión y la reducción del metal se verifica en la zona de fundición y los productos se separan en tres capas : - metal derretido, mata y escorias, se eliminan el cobre y otras im

Porcentaje de Antimonio.	Temp. de licuefacción completa.	densidad.	Resistencia a la Tensión lb/in ²	Alargamiento.	Dureza No. de Brinell	Coefficiente de dilatación.	Resistividad 20°C. OHM-cm.	
	°C	°F						
	327	621	11.34	1780	---	3.0	0.0000292	0.0000212
	320	608	11.26	----	-----	4.2	0.0000288	0.0000220
	313	596	11.18	----	-----	4.8	0.0000284	0.0000227
	306	583	11.10	4700	15	5.3	0.0000281	0.0000234
	299	572	11.03	5660	22	5.7	0.0000278	0.0000240
	292	558	10.95	6360	29	6.2	0.0000275	0.0000246
	285	545	10.88	6840	24	6.5	0.0000272	0.0000253
	278	532	10.81	7180	21	6.8	0.0000270	0.0000259
	271	520	10.74	7420	19	7.0	0.0000267	0.0000265
	265	509	10.66	7580	17	7.2	0.0000264	0.0000271
	261	501	10.59	7670	15	7.3	0.0000261	0.0000277
	256	492	10.52	7620	13	7.4	0.0000258	0.0000283
	252	485	10.45	7480	12	7.4	0.0000256	0.0000289
	247	477	10.38	7280	10	---	0.0000253	0.0000293
	---	---	10.30	7000	9	---	0.0000251	0.0000293
	---	---	10.23	6800	8	---	0.0000248	0.0000292
	---	---	-----	6620	6	---	-----	-----

Los números de dureza se dan en esta tabla son menores que los que aparecen en la Literatura Técnica, probablemente debido a la blandura del plomo usado en la investigación.

Estos resultados calculados para porcentajes pares de antimonio.

purezas, y el restante contenido de antimonio de la aleación recuperada se ajusta al porcentaje requerido, pero se necesitan pruebas de laboratorio para obtener el grado requerido de pureza si el material ha de usarse para vaciar rejillas u otras partes de los acumuladores.

Las especificaciones de los fabricantes de acumuladores difieren considerablemente en lo que ve a la cantidad de impurezas permitidas. Puede adquirirse plomo secundario, sin alear con antimonio, y está sujeto casi a las mismas especificaciones rígidas que los grados más puros del plomo primario.

ALEACIONES DE PLOMO Y ANTIMONIO.

El antimonio, que se combina con el plomo para hacer las rejillas, es un elemento que tiene un peso atómico de 121.76. Se obtiene principalmente del mineral llamado estibnita, que es sulfuro de antimonio, $Sb_2 S_3$. Este mineral consiste en cristales prismáticos, de color gris azulado con brillo metálico. suele estar asociado con el arsénico y bismuto. El color del antimonio es blanco plateado con gran brillo metálico, es duro y quebradizo. La densidad es de 6.684, y el coeficiente de dilatación es de 0.0000114 por grado centígrado. El antimonio se funde a la temperatura de $631^{\circ}C$ ($1168^{\circ}F$). La RESISTIVIDAD del antimonio es de 39 microhmio-centímetro, o sea, unas doce veces la del plomo, y las aleaciones de estos dos metales tienen mayor resistividad que el plomo puro. El antimonio no se oxida fácilmente por la acción del aire, pero se combina directamente con el cloro, formando $SbCl_5$. El antimonio se oxida por la acción del HNO_3 hasta alcanzar el estado trivalente. El arsénico es la principal impureza asociada al antimonio.

En la tabla II se encontrarán los resultados de diversas investigaciones realizadas en el BUREAU OF STANDARDS (Oficina de normas de los Estados Unidos) sobre las aleaciones de plomo y antimonio. Sin duda las condiciones del vaciado y la presencia de pequeñas cantidades de impureza pueden afectar considerablemente-

las propiedades físicas. El plomo usado en estas investigaciones fué del grado conocido como " Plomo de endurecimiento ", del cual el análisis del fabricante reveló una pureza de 99.9947 por ciento. También el antimonio usado fué el más puro que pudo obtenerse.

La cantidad de antimonio en las rejillas del acumulador va de 5 a 12 por ciento. Hay varias razones para usarse antimonio: 1) El material fluye mejor en el molde. Para aumentar la fluidez, algunos fabricantes especifican también una pequeña cantidad de estaño. 2).- La aleación producen vaciados definidos. Ewen afirmó que algunas aleaciones de plomo y antimonio se dilatan cuando se verifica la solidificación, pero Dean lo niega. 3).- La aleación es menos susceptible a la formación electroquímica y puede usarse como apoyo para el material activo sin perder su fuerza al ser -- " formado " cuando se usa la batería. 4).- El antimonio aumenta la rigidez del plomo, así como su ductilidad y resistencia a la tensión dentro de los límites que se ilustran en la tabla II.5).- La temperatura de licuefacción completa a las aleaciones, dentro del intervalo de composición usadas para las rejillas, está por debajo del punto de fusión del plomo puro. 6).- El coeficiente de dilatación de la aleación es menor que el del plomo puro.

El plomo y el antimonio forman un aleación cuya composición eutéctica es de 87 por ciento de plomo y 13 por ciento de antimonio, con fusión a 247°C (477°F). El plomo y antimonio son miscibles en todas las proporciones en estado líquido. Dean encontró pruebas de que la solubilidad del antimonio en el plomo es hasta de 2.5 por ciento en el punto de fusión de la Eutéctica. Dicho porcentaje disminuye a un 0.5 % a las temperaturas ordinarias. -- Por lo tanto la estructura de la aleación usada en los acumuladores consiste de la Eutéctica incrustada en una solución sólida de plomo y antimonio. En la figura No 1. se da el diagrama de equilibrio. Dean observó el endurecimiento por envejecimiento de aleaciones que contienen más de 0.5 % de antimonio.

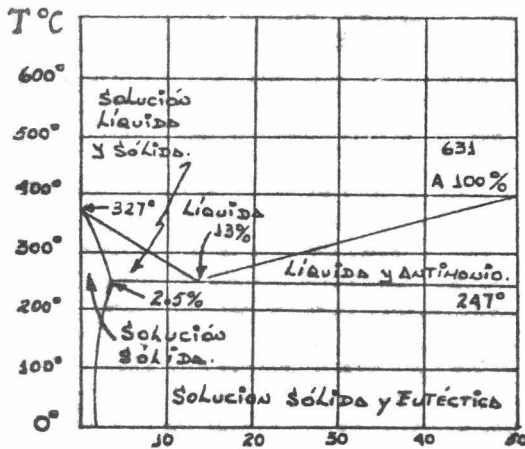


Fig 1.- PORCENTAJE DE ANTIMONIO
Diagrama de equilibrio del plomo y antimonio.

Las aleaciones que se han mezclado bien y se enfrían rápidamente después del vaciado presentan pequeños cristales y son de grano fino.

Si la estructura es más áspera, indica que el enfriamiento ha sido más lento. El antimonio segregado, si lo hay, aparece en forma de cristales rectangulares. La distribución irregular y desigual de la eutéctica suele ser la consecuencia de que el mezclado de los metales derretidos ha sido deficiente ó que no ha habido uniformidad en el enfriamiento.

Las aleaciones de plomo antimonio tienen menor tendencia a crecer y se corroen de manera más uniforme que las estructuras de plomo puro.

El cobre, que ordinariamente no forma aleación con el plomo, puede existir en pequeñas fracciones de porcentaje. Pequeñísimos vestigios de este metal pueden mejorar la aleación, pero su exceso hará que se formen húmedas en el crisol y pueden ablandar la aleación en lugar de endurecerla. El estaño mejora la calidad de vaciado del metal y puede agregarse deliberadamente en cantidades de 0.15 a 0.50 %.

El azufre, aun en cantidades muy pequeñas, produce escorias húmedas y hace de la aleación sea quebradiza. El hierro se separa con una masa de plomo en forma de escoria y hay que evitarlo.

Mashovets y Lyandres (1927) hicieron otras investigaciones sobre el efecto de las impurezas en las aleaciones de plomo - antimonial, y encontraron que el plomo es más resistente que la aleación a la corrosión anódica. La resistencia de la aleación - aumenta mediante la adición de pequeñas cantidades de plata o de arsénico. No observaron efecto nocivo marcado del hierro, pero - el bismuto en cantidades de 0.1 a 1 %, aumentó notablemente el - índice de corrosión.

Fink y Dornblatt (1941) investigaron el efecto de pequeñas adiciones de plata a las aleaciones de plomo y antimonio, y encontraron que la corrosión anódica disminuye con la adición de 0.1 % de plata.

ALEACIONES DE PLOMO Y CALCIO

Estas aleaciones han resultado ser un importante sustituto de las aleaciones plomo y antimonio en las baterías telefónicas. Tienen manifiestas ventajas en las estaciones centrales telefónicas, donde el servicio que se requiere de ellas es el de flotar en una barra colectorá cuidadosamente regulada. La acción local es pequeña, y se dice que la corriente necesaria para mantener las condiciones de carga completa en condiciones normales de flotación es del orden de 2.5 miliamperios por 100 amperio-horas de capacidad.

Los laboratorios de prueba y las instalaciones experimentales indican que las rejillas de plomo y calcio pueden usarse con éxito en baterías construídas especialmente para servicio pesado en servicio cíclico, en que la carga se logra por métodos de carga controlados por voltaje o de transición. En una creación relativamente nueva. Se creía generalmente que las baterías plomo y calcio no eran adecuadas para el servicio cíclico.

Las aleaciones de plomo y calcio para las rejillas de baterías - fueron descritas por primera vez por Haring y Thomas en 1935, y desde entonces han sido motivo de muchos experimentos. Para las rejillas el calcio no debe de exceder de 0.10 %. Las aleaciones de plomo y calcio pueden adquirirse en el comercio, con un contenido de un 5 % de calcio, y hay que " diluirlas " para usarlas - en baterías, lo que puede hacerse calentando el plomo bajo carbón hasta 540-600°C (1004-1112°F) y agregando una porción medida de la aleación al 5 % que se funde fácilmente en el plomo a esa temperatura. Como parte del calcio tiende a quemarse, es preferible hacer la dilución en dos pasos 5 a 1 y 1 a 0.1 % ó menos. La aleación que resulta del primer paso puede analizarse para determinar su contenido de calcio antes de determinar la cantidad requerida para hacer la aleación final, que se prepara a una temperatura que no exceda de 540°C (1004°F).

Hay que evitar la agitación excesiva del metal fundido para reducir las escorias. Cuando se vacían rejillas delgadas (3/32" ó menos), la aleación al 0.10 % se calienta a 480-500°C (896 - 932°F), pero las rejillas más gruesas, la temperatura de vaciado puede ser de 25°C (45°F) menos. Entonces, la máxima resistencia a la tensión de la aleación es de unas 8100 lb/in.²

Con los registros de baterías reunidos durante 15 años, los cuales se refieren al servicio de flotación de las rejillas de calcio. Thomas⁴ y sus colaboradores encontraron que los resultados son mayores cuando el porcentaje de calcio se encuentra entre 0.065 y 0.090. Debe evitarse cualquier cifra superior a --- 0.10 %. Encontraron que el índice de crecimiento de las rejillas positivas en servicio era menor que cuando se usaban aleaciones de plomo y antimonio, pero si el porcentaje de calcio empleado excedía de 0.1 %, el índice de crecimiento aumentaba de manera - proporcional al exceso de calcio sobre 0.1 %

Las rejillas de aleación de calcio dan origen a condiciones

4: U. B. Thomas, F. T. Foster " Corrosión and growth of lead-calcium grids as a function of the calcium content " Trans. Electrochem. Soc. 92, 313 (1947).

ligeramente distintas de operación que cuando se usan rejillas de plomo y antimonio. La última descripción que se tiene de esta batería se refiere a su aplicación al servicio telefónico.

ALEACIONES DE PLOMO Y ARSENICO.

Desde hace mucho tiempo se conocen las propiedades que tienen pequeñas cantidades de arsénico para endurecer el plomo. -- Eimcke⁵ ha estudiado las propiedades de tales aleaciones, y encontró la mayor resistencia a la corrosión química cuando el arsénico no excedía de 0.1 % .

ALEACIONES DE PLOMO Y TELURIO.

Estas aleaciones contienen solo 0.1 % de telurio, pero esta pequeña cantidad cambia la estructura física. El grano es más fino y la aleación más resistente a la corrosión.

ALEACIONES DE PLOMO Y CADMIO.

Las muestras experimentales han tenido algunas de las características deseables para usarse en los acumuladores, pero la desventaja de la tendencia a formar "árboles". En este respecto, la aleación mejoró con la adición de un pequeño porcentaje de antimonio. El cadmio mejora las propiedades mecánicas del plomo, pero estas aleaciones apenas pueden compararse con las conocidas aleaciones de plomo y antimonio.

Debido a que el antimonio tiene algunos efectos deletéreos en los acumuladores, se han propuesto varios substitutos, entre los que figuran las aleaciones mencionadas anteriormente y, además, aleaciones con varios de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Otro método de evitar los efectos perjudiciales del antimonio, cuando menos en parte, sin sacrificar la resistencia --

5: O. Eimcke, " Properties And possible applications of Lead -- Arsenic Alloys in comparison with lead antimony alloys"., Metall, 4,1 y 48 (1950).

mecánica de sus aleaciones con el plomo, consiste en recubrir -- con plomo el plomo antimonial. En las rejillas positivas no es un medio permanente, pero las rejillas negativas recubiertas de esta manera se comportan de manera muy similar a las de plomo o aleaciones de calcio.

OXIDOS DE PLOMO.

El plomo se combina con el oxígeno para formar una serie de óxidos. Estos son importantes artículos de comercio, y algunos de ellos se usan como materiales fundamentales en la fabricación de acumuladores.

El monóxido, llamado comúnmente LITARGIRIO ó óxido plomoso, PbO .

Este óxido se hace pasando aire por el plomo fundido en un horno de reverbo. Al enfriarse el producto se solidifica dando la conocida modificación amarilla que, no obstante, es metal estable a las temperaturas ordinarias. Su índice de conversión a la modificación roja estable es lenta, pero puede acelerarse un poco mediante el molido. Los estudios de rayos X han demostrado que la modificación amarilla es ortorrómbica, mientras que la modificación roja es tetragonal. Por lo tanto, la transición requiere importantes cambios en la estructura de los cristales. La temperatura a que ocurre esto es de unos $400-600^{\circ}C$. Una masa solidificada de la modificación amarilla que se enfríe por debajo de la temperatura de transición está sujeta a esfuerzos internos y se exfolia, produciendo una deformación de la red cristalina y tomando características de la modificación roja. La composición de la modificación amarilla coincide con la relación estequiométrica de los elementos y puede inclusive llevar un pequeño exceso de plomo, y entonces el material tiene un aspecto verdoso. El litargirio rojo, en cambio puede ser deficiente en oxígeno para satisfacer los requerimientos estequiométricos. Esto, unido a la deformación de la red, si la hay, son de importancia práctica en los acumuladores debido a la mayor reactividad química. Es mucho

lo que se ha descubierto sobre los óxidos de plomo mediante el uso de los rayos X^{20} y es mucho lo que queda por descubrir, pues las propiedades del monóxido de plomo varían tanto química como físicamente, lo que se refleja en el rendimiento de la batería.

Plomo rojo, llamado comúnmente Minio, Pb_3O_4 . No debe confundirse éste óxido de plomo con la modificación roja o litargirio a que nos referimos anteriormente. El verdadero plomo rojo, que corresponde a la fórmula, se hace con una nueva oxidación del litargirio a la temperatura de 400 a 500°C. Sin embargo, la oxidación raras veces completa y las partículas más gruesas conservan un núcleo del óxido inferior. El llamado plomo rojo para baterías contiene ordinariamente un 25 % de litargirio. El plomo rojo no absorbe oxígeno adicional, pero puede formarse electroquímicamente con cambio de composición al dióxido, PbO_2 . El plomo rojo tiene su mayor aplicación en la industria de los acumuladores para mezclarse con otros óxidos. Puede usarse para ajustar el tiempo requerido para la formación de las placas, para ajustar la densidad de la pasta al hacer las placas o para dar placas que alcancen rápidamente su capacidad máxima en servicio.

Dióxido de plomo, PbO_2 . Este óxido se llama también ácido plúmbico y es de color pardo oscuro o casi negro. Se forma electrolíticamente en la batería por la acción anódica de un óxido inferior. Aunque es el material activo de la placa positiva terminada, no se usa en la preparación de la pasta para esta placa. No se aconseja en las cantidades requeridas de otros óxidos, y cualquier pasta hecha con el se desintegraría rápidamente cuando se secura. Como producto electrolítico, no hay óxido superior de plomo.

Oxidos no calcinados de alto contenido metálico. Se les designa diversamente con los nombres de litargirio o plomo en polvo. El material puede ser gris o negro. El progreso en la fabricación de los acumuladores ha girado principalmente en torno al uso de dichos óxidos aunque se dice que Volckmar llenó sus placas con plomo pulverizado en 1881, el peso de materiales semejan

tes no se inició activamente si no hasta 1925. En la actualidad se hace una variedad de estos óxidos por abrasión de pequeñas -- esferas de plomo, al que tambien puede dársele otras formas convenientes, en una corriente de aire caliente, cuya temperatura y cantidad se regulan cuidadosamente. El producto es un plomo pulverizado muy reactivo, de partículas finas, que se óxida parcialmente para dar la forma roja o tetragonal del litargirio. El contenido metálico varia entre el 25 y 50 %. Debido a que el plomo está finamente dividido, el producto es muy sensible a la humedad que produciría mayor oxidación y calor. Tiene gran importancia el control de esta humedad en el empastado y acabado de las placas positivas. Estos óxidos de plomo pueden usarse directamente para hacer las placas negativas, pero se acostumbra una mezcla con un 20% de plomo rojo (Minio) para hacer las positivas. Entre las ventajas de usar estos óxidos, que les han merecido -- tan amplio uso, se cuentan la mayor resistencia de las placas, -- la resistencia al desprendimiento y el aumento en la vida de servicio.

Algunos fabricantes usan los óxidos de Barton de gran pureza en lugar de los óxidos no calcinados de alto contenido metálico.

El llamado subóxido de plomo, Pb_2O . En los primeros experimentos se creyó que el óxido gris o negro era, en verdad, un sub-óxido. La identificación con los rayos X ha demostrado actualmente que es un error creerlo así. Sidgwick dice que no hay subóxido alguno.

Oxidos de vapores. Son los óxidos más ligeros y tienen el tamaño más fino de partícula. Son Litargirio de la modificación ortorrómbica. Las placas hechas con óxidos de vapores tienen -- una capacidad muy elevada.

PROPIEDADES DE LOS OXIDOS DE PLOMO.

IMPUREZAS. Se requiere un elevado estado de pureza de los óxidos que se usan en la fabricación de acumuladores. Los por--

centajes de limitación de impurezas para el Litargirio y el plomo rojo son, aproximadamente los mismos. Un buen grado de los óxidos destinados a usarse en los acumuladores tendrían las cantidades de impureza que en seguida se indican.

	Porcentaje que no Debe Excederse		Porcentaje que no Debe Excederse.
ANTIMONIO.	0.002	NIQUEL	0.0001
ARSENICO.	0.00005	PLATA	0.003
BISMUTO.	0.05	TALIO	0.001
CADMIO.	0.003	ZINC	0.002
COBRE.	0.003	MANGANESO	0.00003
HIERRO.	0.02		

Existen métodos para determinar las impurezas. La humedad se determina secando una muestra del material a 105°C.

RELACION ENTRE LAS PARTICULAS FINAS Y GRUESAS.

Tiene gran importancia el equilibrio adecuado de las partículas de óxido de varios tamaños para determinar la vida y capacidad de las placas terminadas. Hablando en términos generales.- Los óxidos que se usan para las baterías son más gruesos que --- los que se usan para las pinturas, pero, a pesar de ello, son -- tan finos que el problema de clasificarlos según el tamaño de -- las partículas es verdaderamente difícil. El clasificador de -- Thompson es uno de los medios conocidos de que se dispone para - determinar los porcentajes de las fabricaciones de varios grados de finura. Se suspende el óxido que haya de analizarse en aceite, el cual fluye por una sucesión de conos normalizados, depositando en cada uno de ellos partículas que se encuentran dentro de - ciertos límites de tamaño. También se han usado los clasificadores de aire, pero sus ventajas se ven contrarrestadas en cierto grado por los efectos electrostáticos y del polvo. Se usan comúnmente los métodos de sedimentación.

DENSIDAD AFARENTE. Suele medirse con el volúmetro Scott, y el experimento consiste en determinar el peso en gramos de una pulgada cúbica de óxido después de tamizarlo en una pequeña caja que se encuentra en el fondo del aparato. Esta unidad-anómala de gramos por pulgada cúbica, es de uso común en la industria. Los valores van de 10 a 30 gramos por pulgada cúbica para la densidad aparente del plomo rojo y de 12 a 45 gramos por pulgada cúbica para el Litargirio. Los fabricantes de acumuladores se esfuerzan por obtener material que no exceda de su norma en más de 5 gramos. Esta medición da un indicio de la uniformidad del producto, pero no da indicación alguna de la verdadera densidad o del porcentaje relativo de partículas finas y gruesas. El límite de exactitud es de 1 gramo por pulgada cúbica aproximadamente.

ABSORCION ACIDA. Es una prueba arbitraria que sigue de manera general el procedimiento de fabricación para hacer la pasta. Por lo tanto, solo pueden obtenerse resultados comparables adhiriéndose estrictamente a ciertas direcciones especificadas por lo que ve al peso de la muestra, la cantidad y concentración del ácido, temperatura y tiempo de contacto del óxido y del ácido. Se recomienda el siguiente método.

Se pesan 50 gramos de la muestra y se ponen en un frasco de 500 ml. con tapon de cristal. Se agregan 100 ml. de H_2SO_4 Sp. gr. de 1.100, y se sacude continuamente durante 10 min, luego se deja reposar 5 min; y se decanta el liquido claro a un filtro seco. Se TITULAN 25 ml. del filtrado con KOH normal. Una vez que la solución original de ácido sulfúrico se ha normalizado contra el KOH, la diferencia de fuerza del ácido antes y después de sacudirlo con el óxido indica el grado de absorción ácida, se toma como el número de miligramos de H_2SO_4 absorbidos por 1 gramo del óxido a una temperatura especificada, como, por ejemplo, $25^{\circ}C$.

Para satisfacer la demanda de las fábricas por una prueba más rápida, los períodos de sacudimiento y reposo se acortan -

Algunas veces a 4.5 y 0.5 min. respectivamente, pero apenas son suficientes para dar resultados aceptables.

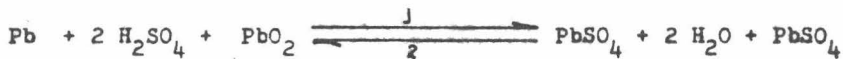
DENSIDAD VERDADERA. La densidad verdadera puede calcularse pesando pequeñas cantidades de los óxidos en Kerosina en frascos aforados de 50 ml. de capacidad. Naturalmente, es necesario pasar por la porción de óxido antes de agregar la Kerosina.

TEORIA DE LAS CELDAS ACIDAS DE PLOMO.

Se ha propuesto cierto número de teorías para explicar las reacciones que ocurren en las baterías Plomo-Acido. Las controversias que han surgido con motivo de estas teorías han sido enconadas, pero la llamada teoría del " sulfato doble ", es la que se acepta generalmente en la actualidad.

TRIBE Y GLADSTONE fueron los primeros en proponer la teoría del sulfato doble en 1882⁶. Su teoría encontró violenta oposición, pero ha sobrevivido hasta la actualidad. Descubrieron que se formaba sulfato de plomo en ambas placas como parte del proceso de descarga. También descubrieron que el electrolito se volvía más diluido durante la descarga, pero se cree que Frankland fué el primero en sugerir la utilización del cambio de gravedad específica para indicar el estado de carga de la batería.

De acuerdo con esta interpretación, la reacción fundamental es:



cuyas reacciones parciales se describen a continuación: en el sentido (1), de la descarga, en el ánodo,⁷



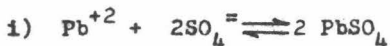
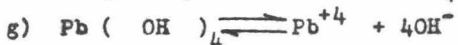
6: G. wood Vinal. " Acumuladores ". 186 (1960)

7: E. Villarreal D. " Fuentes Electroquímicas de Corriente ". 53, (1971). Limusa-Wiley.

en el electrólito,



en el cátodo,



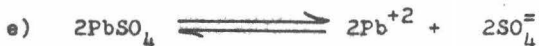
Por su parte, en el sentido (2), de la carga, en el ánodo original (cátodo durante la carga).



En el electrólito,



en el cátodo original (ánodo durante la carga),



GLADSTONE Y TRIBE observaron la formación del sulfato de plomo en las placas durante la descarga y su subsecuente oxidación en las placas positivas y reducción en las placas negativas durante la carga. MacInnes encontró que el PbO_2 es la sustancia producida por oxidación anódica del plomo, y que el óxido que se forma de esta manera tiene la misma composición química y el mismo potencial eléctrico que el material activo de las placas positivas. Mazza identificó dióxido de plomo (PbO_2) y PbSO_4 en la batería usando los rayos X, sin indicio de que -

hubiera sustancias contradictorias. Confirmó la teoría del sulfato doble. Barrett usó también los rayos X y encontró sulfato de plomo en ambas placas, positivas y negativas. Confirmó la teoría del sulfato doble.

Sinn tomó en consideración la posibilidad de que hubiera reacciones secundarias y luego observó que el consumo de ácido en la placa positiva concordaba con los requerimientos del sulfato doble dentro de un margen menor de 1 %. Cohen y Overdijk confirmaron con un método nuevo y novedoso la teoría del sulfato doble y midieron el cambio de volumen debido al paso de 2 faradays. Determinaron el volumen molar de los sólidos con los rayos X. Se encontró que el coeficiente de presión de la fuerza electromotriz a 0°C era de -3.07×10^{-6} voltios por atmósfera.

Denina y Ferrero pesaron placas positivas antes y después de la descarga y midieron la cantidad de ácido usado. Al igual que los demás confirmaron la teoría del sulfato doble a regímenes normales de descarga.

Beck y Wynne-Jones⁸ revisaron las pruebas presentadas y llegaron a la conclusión en su estudio termodinámico de que la teoría del sulfato doble presenta de manera correcta las reacciones que ocurren en la batería plomo-ácido.

Se han hecho muchos experimentos para determinar el consumo de H_2SO_4 por Faraday. Algunos de ellos han indicado que se usan 2 equivalentes de ácido por Faraday, tal como lo requiere la teoría del sulfato doble, pero otros han indicado cantidades menores, con el resultado de que se ha puesto en duda la validez de esta teoría. Una de las dificultades con que se tropieza al hacer experimentos de ácido en la celda. Puede medirse fácilmente el electrólito Libec, pero a él hay que agregar el electrólito en los poros de las placas y en los separadores.

⁸: " H. Beck y Wynne-Jones. "Behavior of the lead dioxide electrode." Trans. Faraday Soc. 50, 136 (1954).

La porosidad de las placas cambia durante la descarga, y esto - hace inciertas las correcciones. Si se lavan ó secan las placas antes del experimento, su condición no es normal.

Vinal y Graig han descrito un método más exacto para determinar la cantidad de ácido en la celda y la cantidad de éste--- que toma parte en la reacción. Su método recibe el nombre de -- " método de mezclas." En principio se basa el hecho de que si - a una solución de concentración conocida, pero de peso desconocido, se agrega una porción cuidadosamente medida de agua u otra solución de concentración diferente y si se determina la -- concentración de la mezcla resultante, puede calcularse el peso exacto de la solución original y final. Este método permitió a los autores medir no solamente el equivalente de ácido consumido, sino también los equivalentes de agua que se forman.

No es necesario hacer ninguna suposición preliminar sobre la exactitud ó apreciabilidad de cualquier teoría de reacciones químicas en la batería. Se midió directamente el número de equivalentes de ácido consumido o de agua formada como consecuencia de la descarga de la celda de un número determinado de coulombios. Sean w y w' el peso del electrólito al principio y al final de la descarga, respectivamente, sean p y q las fracciones de peso, de manera semejante; así mismo, sea c el número de coulombios de electricidad descargada y F el valor del faraday. -- Los pesos equivalentes de ácido sulfúrico y agua son, respectivamente, 49.04 y 9.01 gramos. El número de equivalentes de ácido consumidos por faraday es igual a:

$$\frac{F (Pw - q w')}{C} \quad 49.04$$

El número de equivalentes de agua formada por faraday es igual a:

$$\frac{F (Pw - q w') - (w - w')}{C} \quad 9.01$$

En base a la estructura de una de las celdas, la fuerza --
electromotriz estará dada por la expresión general:

$$E_c = E_{red} - E_{ox}.$$

o sea,

$$E_c = E_{Pb^{+4}, Pb^{+2}} - E_{Pb^{+2}, Pb^0}$$

aquí se indica el potencial, en el electrodo de oxidación, como E_{Pb^{+2}, Pb^0} porque el cálculo de los potenciales, se hace considerando siempre el fenómeno como " de reducción ", con lo cual en la expresión correspondiente a E_c adquiera el signo del proceso real, ya sea de oxidación o de reducción.

En tales condiciones, en el caso de las placas positivas -
(cátodo interno),.

$$E_+ = E_{Pb^{+2}, Pb^{+4}}^0 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{Pb^{+4}}}{a_{Pb^{+2}}}$$

en tanto que la placa negativa (ánodo interno),

$$E_- = E_{Pb^{+2}, Pb^0}^0 + \frac{0.0591}{2} \log a_{Pb^{+2}}$$

y en consecuencia :

$$E_c = E_+ - E_-$$

$$E_c = 1.75 - (-0.126) + \frac{0.0591}{2} \log a_{Pb^{+4}} - 0.0591$$

$$\log a_{Pb^{+2}}$$

o bien,

$$E_c = 1.876 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{Pb^{+4}}}{a_{Pb^{+2}}}$$

Sin embargo, la imposibilidad de evaluar las actividades -
 $A_{Pb^{+2}}$ y $A_{Pb^{+4}}$ en las condiciones del caso, resulta más efectivo
calcular el valor de E_a a partir de los datos experimentales --

REACCION ANODICA



POTENCIAL " ESTANDAR "

$E^0 = 0.356$ de oxidación

$E^0 = - 0.356$ de reducción.

Reacción Catódica.



$E^0 = 1.685$ de reducción

En consecuencia,

$$\begin{aligned} E_c &= E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = 1.685 - (- 0.356) \\ &= 1.685 + 0.356 \end{aligned}$$

$$E_c = 2.041 \text{ Volts/celda.}$$

COMPARTIMIENTO ELECTRICO.⁹ Los acumuladores, en su descarga, que es cuando proporcionan energía útil, actúan de manera similar a las pilas primarias, de modo que las condiciones en que se realice dicha descarga, definirán la forma en que disminuya la energía de las celdas.

Así pues, si la descarga es enérgica, la caída de la fuerza electromotriz será violenta, en tanto que, si la resistencia externa es alta, la disminución de E_c será paulatina, manteniéndose, además, constantemente durante mayor tiempo.

En el caso de las pilas reversibles, son especialmente, importantes las condiciones de uso, sobre todo cuando se trata de acumuladores que alimentan lámparas o equipos de servicio industrial, en virtud de que cuando la descarga se lleva a cabo de manera drástica (Amperajes Altos), además de que dura poco tiempo, la rapidez con que se produce el PbSO_4 en las placas y la temperatura a la que se forma obligan al compuesto a microcristalizarse, cayendo con facilidad al fondo de la caja (lodos), saliendo del ciclo electroquímico, ya que durante el proceso de carga, no es posible que ese polvo de PbSO_4 vuelva a regenerar a su compuesto de origen (Pb ó PbO_2), lo cual implica un rápido deterioro del sistema y, en consecuencia, una corta vida del acumulador.

9.- E. Villarreal D. " Fuentes electroquímicas de corriente ".
Limusa-Wiley. 55-58 (1971).

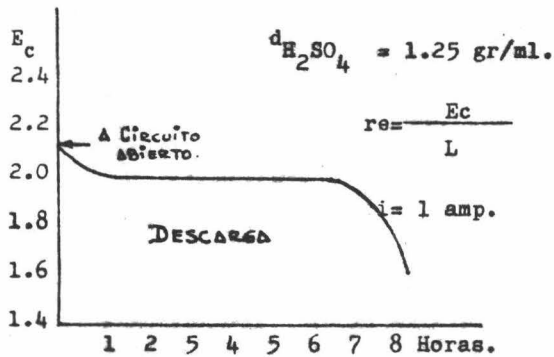


Fig. 2

Con el proceso de carga sucede algo similar. Si por cuestión de tiempo, se regenera un acumulador a un régimen de carga elevado ($i > 0.1C$) donde C = capacidad coulombica en Ah, sólo se logrará una carga superficial, aun cuando ello sea en un tiempo corto. Cuando por el contrario, la carga se realiza a una intensidad máxima de $i_{m\acute{a}x} = 0.1c$, el tiempo correspondiente será mayor, pero a cambio, se obtendrá una carga completa.

Lo que la práctica se ha encontrado como más conveniente, es utilizar para la carga, dos intensidades diferentes. Durante la primera mitad de la carga,

$$i_1 = 0.1C$$

de manera que si la capacidad de un acumulador es de unos 100 Ah, i_1 , será de 10 A como máximo. Para la segunda mitad de la carga, se usaría una intensidad menor.

$$i_2 = 0.05 C$$

con lo cual se evita el excesivo calentamiento del acumulador y con ellos, el deterioro del mismo.

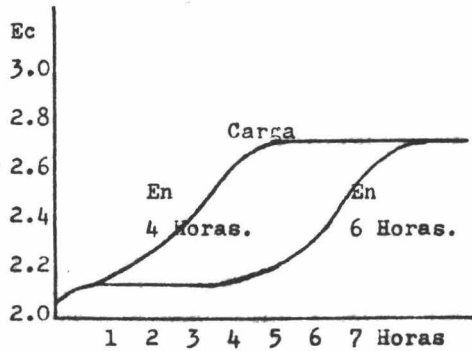
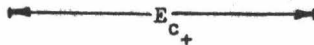
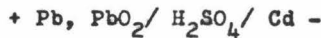


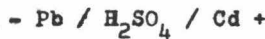
Fig. 3

Hay un procedimiento relativamente simple para determinar, durante la carga misma, el estado de ésta, midiendo la diferencia de potencial E_c que se genera entre las placas del acumulador y una barra de Cd, en base al potencial que adquiere el Cd en la solución de H_2SO_4 cuando hay flujo, el electrolítico en éste, ya sea porque el acumulador esté en proceso de carga o descarga.

Los sistemas electroquímicos serán:



y



Así pues, a plena carga (conectado el acumulador a la fuente de carga)

$$E_{c+} = 2.4 \text{ V}$$

$$E_{c-} = - 0.1 \text{ V}$$

A media carga, cargándose (conectado a la fuente).

$$E_{c+} = 2.2 \text{ V}$$

$$E_{c-} = 0.08 \text{ V}$$

En el acumulador descargado (conectado al circuito externo y descargandose a una intensidad de 5 A.)

$$E_{c+} = 1.95 \text{ a } 2.0 \text{ V}$$

$$E_{c-} = 0.25 \text{ V}$$

CAPACIDAD COULOMBICA.⁹ De igual manera que en el caso de -- las pilas primarias, en los acumuladores, la capacidad coulombica es especialmente importante.

En general, los acumuladores plomo-ácido poseen regimenes de amperaje que oscilan entre 80 y 100 Ah, para intensidad de -- descarga del 10 % de la capacidad coulombica (8 a 10 A); sin embargo, aquel valor disminuye considerablemente al aumentar la corriente de descarga de manera como se muestra en la siguiente figura, de modo que, cuando la intensidad es de unos 80 A, la capacidad apenas excede los 40 Ah, así que el tiempo de descarga, en tales condiciones, resulta de :

$$\text{CAPACIDAD} = \text{AMPERES} \times \text{HORAS.}$$

$$\text{horas} = \frac{40 \text{ Ah}}{80 \text{ A}} = 0.5 \text{ h}$$

en vez de $100/80 = 1.25$ horas como podría esperarse si la capacidad fuera de 100 Ah.

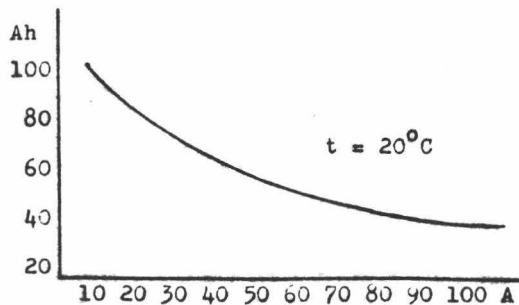


Fig. 4

9: Witte E. Acumuladores de plomo y de acero. Gustavo Gili. Barcelona (1970)

Ahora bien, además de este importante factor, la capacidad de una batería de este tipo, depende también de :

- 1.- La cantidad de materia activa en las placas
- 2.- La superficie de las placas
- 3.- El espesor de las placas
- 4.- Temperatura del acumulador en la carga
- 5.- Densidad máxima del electrolito
- 6.- Historia de trabajo del acumulador

RESISTENCIA INTERNA. Sin tomar en cuenta el fenómeno de polarización, la resistencia eléctrica de un acumulador depende de:

- a) El electrolito
- b) Los separadores
- c) Las rejillas con la pasta activa
- d) Los colectores y los postes

y varía, además, en base al estado de carga de la batería, ya -- que esto modifica la concentración del electrolito y la composición de los electrodos. Así pues, para un acumulador de 6 Volts. y 80 Ah:

	RESISTENCIA EN OHMS.
Batería cargada	0.015 a 0.020
Batería descargada	0.050 a 0.080

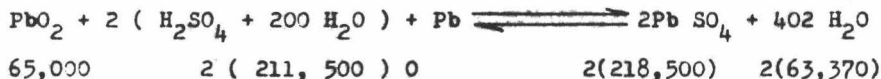
TRANSFORMACIONES DE ENERGIA.

Una celda de cualquier clase almacena energía eléctrica por virtud de las reacciones químicas que ocurren en los electrodos. La energía eléctrica no se almacena como tal, si no como energía química. Durante el proceso de carga la energía eléctrica se convierte en energía química, y cuando la celda se descarga posteriormente, esta energía química se vuelve a convertir en energía eléctrica. La ley de la conservación de la energía gobierna estas transformaciones. La energía no puede crearse de la nada, ni tampoco puede aniquilarse; por lo tanto la energía eléctrica que puede dar la celda en relación definida con la cantidad de energía química que contiene. No podemos determinar la cantidad to--

tal, de energía de la celda, pero es posible determinar el cambio de energía que ocurre al cargarse ó descargarse la celda y, relacionandolo con las mediciones eléctricas, puede deducirse la teoría electroquímica del acumulador. En esta teoría figura la teoría de las transformaciones de la energía.

Las reacciones químicas en general van acompañadas por el desprendimiento o absorción de calor en cantidades variables, lo que depende de la naturaleza de la reacción. El calor de la reacción expresa la diferencia entre el contenido de calor de las sustancias reactivas y el de los productos de la reacción. Si se libera calor, se dice que la reacción es " exotérmica ", pero si se absorbe calor, la reacción es " endotérmica ". Para cada reacción, la cantidad de calor liberado o absorbido por gramo-molécula depende de los estados inicial y final, y puede dársele el nombre de calor de reacción.

El calor de reacción del acumulador plomo-ácido, como ocurre en un calorímetro, depende del calor de formación de cada uno de los ingredientes. Al calcular termodinámicamente el calor de la reacción, seleccionaremos como punto de partida una solución diluida de ácido sulfúrico que tenga las proporciones de 1 mol de ácido por 200 moles de agua. Los calores de formación de los diversos ingredientes se encuentran escritos debajo de los respectivos símbolos en la ecuación.



Los calores de formación son valores a 18°C. Partiendo de estos valores numéricos, el calor de la reacción, Q es de 85,740 calorías. Para convertirlo al equivalente a 25°C, a cuya temperatura se han hecho casi todas las mediciones eléctricas, se computa un factor de corrección sobre la base de las capacidades térmicas de todos los ingredientes, el cual asciende a-45.4 calorías por grado para la reacción entera que expresa la ecuación. El

calor de reacción se convierte, entonces, en 85,420 calorías a -25°C.

La solución es el factor variable, y los valores del calor de reacción para otras concentraciones diferirán por cambios del calor de formación de H_2SO_4 y H_2O en las respectivas concentraciones. Considerados desde un punto de vista puramente químico, los cambios del calor de formación de las soluciones de H_2SO_4 de una concentración a otra varían por la cantidad de calor liberado al diluir las concentraciones. Se llega por fin a un punto en que no se libera más calor y la solución está diluida infinitamente, y su volumen es infinitamente grande. Se supone que la presión es constante. En la siguiente tabla se dan los valores del contenido aparente relativo molal a 25°C. Por otra parte, si comenzamos con una solución dada y agregamos una pequeña cantidad de la sustancia disuelta, el cambio térmico por mol es el efecto térmico parcial o diferencial. En la tabla III se dan también los contenidos parciales de calor molal. En una dilución infinita son iguales a cero, y el calor de reacción de la celda es, precisamente, el mismo que el calor termoquímico o calorimétrico de la reacción.

TABLA III : Contenido aparente de Calor Molal Relativo de las Soluciones de Acido Sulfúrico.

(Los Valores se dan en calorías-Kilogramos).

Concentración de la La Solución		Contenido Aparente de Calor Molal Re- lativo	Contenido Par- cial de calor- Molal Relativo	
N Moles Porcentaje.				
H_2O	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2O
∞	0.00	0.000	0.000	0.000
25,600	0.02	1.54	2.234	0.000
6,400	0.08	2.90	3.725	0.000
1,600	0.34	4.04	4.811	-0.000
400	1.34	5.02	5.638	-0.001
200	2.65	5.41	5.842	-0.002

Concentración de la La solución		Contenido Aparente de Calor Molal Re- lativo	Contenido Parcial de Calor Molal Re- lativo
N Moles porcentaje.			
100	5.16	5.62	5.888 - 0.003
50	9.82	5.78	6.065 - 0.006
25	17.88	6.07	6.681 - 0.024
15	26.63	6.55	7.896 - 0.090
10	35.25	7.30	9.632 - 0.233
5	52.13	9.45	13.282 - 0.766
3	64.47	11.66	16.089 - 1.477
1	84.48	16.72	21.451 - 4.731
0	100.00	23.54	23.540 . . .

A fin de calcular el calor de reacción para un estado de dilución infinita del ácido sulfúrico, debemos deducir del valor anterior el contenido molal aparente relativo para la solución $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 200 \text{H}_2\text{O}$. Como se ve en la tabla, es de 5.41 Kilocalorías o 5410 calorías por mol. Intervienen 2 moles, por lo que el calor de la reacción en dilución infinita es de $85,420 - 10,820 = 74,600$ calorías. Esto se aplica tanto a la reacción termométrica como a la de la batería y es un valor cómodo para calcular con él el calor de la reacción de una batería en cualquier otra concentración de la solución.

Desde un punto de vista práctico, necesitamos conocer el calor de la reacción para la batería a concentraciones finitas y útiles del electrólito. La reacción de descarga entraña el consumo de ácido representando por un término a la ecuación y la formación de agua en el lado derecho de la ecuación. Tomando en debida cuenta los signos algebraicos, el calor de la reacción es igual, entonces, al calor de la reacción de una dilución infinita, 74,600 calorías, más dos veces la suma de los contenidos molales parciales relativos del ácido y del agua. El factor 2 proviene del uso de 2 moles de ácido y 2 de agua por cada mol de dióxido de plomo.

En la tabla IV, que se basa también en la obra de Craig y Vinal, se da en columnas paralelas el calor de reacción calculado a partir de datos termodinámicos y de los mayores datos eléctricos de que se dispone. Las dos son fuentes completamente independientes de información, pero la concordancia de los resultados es notable en todo el intervalo de concentraciones de ácido de 3 a 40 %. En las baterías, las calorías, que representan el calor de la reacción, son una forma de energía. Si solo hubiera energía térmica, significaría que la batería se calentaría mucho, pero, evidentemente, no es así. La celda puede inclusive enfriarse durante la descarga. Estos hechos, aparentemente contradictorios, se reconcilian al advertirse que el cambio de energía de los reactivos, que se ha calculado en calorías, se transforma en energía eléctrica cuando la batería se descarga. No aparece como calor.

FUERZA ELECTROMOTRIZ.

RELACION ENTRE LA FUERZA ELECTROMOTRIZ Y LA TEMPERATURA.

La ecuación Gibbs-Helmholtz. El trabajo útil máximo que puede dar la celda es la cantidad de electricidad (corriente x tiempo) expresada en coulombios, multiplicada por la fuerza electromotriz. A veces se le da el nombre de energía libre ó disponible, para distinguirla de la energía total que representa el calor de la reacción. Designaremos con la letra W a la energía libre ó disponible.¹⁰

Tabla IV.- Comparación de los calores de reacción del acumulador de plomo calculados con datos termoquímicos y electroquímicos.

10.- G. Wood Vinal " Acumuladores " 199-202. Diana Méx. 1960

CONCENTRACION DE LAS SOLUCIONES.

N. Moles de H ₂ O por 1mol de H ₂ SO ₄	Molaridad Porcentaje		Calor de la Reacción a- 25°C Termo- química Kg-Cal.	Calor de la Reac- ción a 25°C Elec- troquímica (Me- diciones de Elec- trodo).Kg-Cal.
		H ₂ SO ₄		
400	0.1388	1.34	85.88	88.65
200	0.2775	2.65	86.29	86.24
100	0.5550	5.16	86.38	86.23
80	0.6937	6.37	86.43	86.43
60	0.9251	8.32	86.61	86.62
50	1.110	9.82	86.74	86.75
40	1.388	11.98	87.02	87.01
30	1.850	15.36	87.52	87.58
25	2.220	17.88	88.01	88.13
20	2.775	21.40	88.88	89.12
15	3.700	26.63	90.57	90.88
12	4.626	31.20	92.59	92.68
10	5.550	35.25	94.33	94.35
8	6.937	40.49	96.88	96.85

Diferencia media + 0.11 %

Según la primera ley de la termodinámica el cambio en la energía total de la celda Q, considerada como un sistema, es igual a la suma del trabajo externo W, realizado por el sistema, y el calor producido, q. Esto se expresa con la siguiente ecuación.

$$Q = W + q$$

El calor de reacción, Q, se mide en calorías. La caloría recibe también el nombre de calorías-gramo. Esta unidad de energía térmica-

puede convertirse a su equivalente eléctrico de energía por la siguiente relación: 1 caloría (20°C) = 4.1840 Volts-coulombs.-

La energía disponible de la celda, W , se expresa en Volts-coulombs. La cantidad q será positiva, lo que depende de que W sea mayor o menor que Q . En el caso del acumulador de plomo, W excede a Q y, por lo tanto, hay que restar q de W . La significación de esto radica en que la celda tiene la tendencia a enfriarse en la descarga, o debe absorber calor del ambiente para que la temperatura se mantenga constante.

Es un hecho conocido que la fuerza electromotriz de cualquier clase de celda voltaica varía más o menos con la temperatura. El cambio de la fuerza electromotriz por grado de cambio de temperatura para acumulador plomo-ácido es tan pequeño para fines prácticos que puede desprejarse, pero tiene gran importancia desde el punto de vista teórico. Antes de determinar la magnitud del coeficiente de temperatura, derivaremos, de condiciones teóricas, la ecuación GibbsHelmholtz, que muestra la relación de las transformaciones de energía, la fuerza electromotriz y la temperatura. Entonces será posible hacer comparaciones de las cantidades observadas con las calculadas a partir del razonamiento termodinámico.

Supongamos que una celda del tipo plomo-ácido tiene una fuerza electromotriz E cuando la temperatura absoluta es T , y que la celda está en equilibrio con el ambiente que le rodea. Se supone también que puede pasar por la celda una cantidad de electricidad, designada por la letra e , ya sea como carga, ya como descarga, y que la celda puede mantenerse a una temperatura uniforme (proceso isotérmico) o completamente aislada para impedir la transferencia de calor (Proceso adiabático).

Se realiza el siguiente proceso cíclico:

I. Describamos el estado inicial de la celda por la fuerza electromotriz E y la Temperatura T , en el punto marcado I en el siguiente diagrama. Entonces, dejemos que pase una cantidad de -

corriente eléctrica C , por la celda en la dirección de descarga mientras se mantiene constante la temperatura T , dando una pequeña cantidad de calor según lo requiera el término q . La corriente debe ser pequeña durante este proceso, de manera que pueden despreciarse los efectos térmicos irreversibles debidos a la resistencia óhmica de la celda. El trabajo en Volts-coulombs, desarrollados por la celda durante esta parte del ciclo es $W_1 = Ec$.

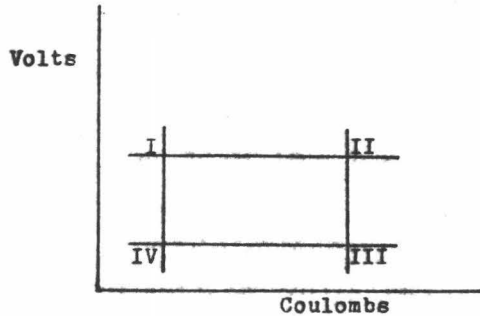


Fig. 5 PROCESO CICLICO.

II. Cuando la cantidad de electricidad, e , ha pasado por la celda, cambiamos momentáneamente el proceso isotérmico a adiabático, durante cuyo tiempo la temperatura de la celda disminuirá una cantidad infinitesimal δT , convirtiéndose en $T - \delta T$. La fuerza electromotriz se convierte en $E - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \delta T$, donde $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ es el coeficiente de temperatura cuando no fluye corriente.

III. Supongamos que la cantidad de electricidad, e , pasa por la celda en la dirección de carga mientras la temperatura se mantiene a $T - \delta T$. La cantidad de trabajo realizado en la celda durante este proceso es:

$$W_2 = \left[E - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \delta T \right] e$$

IV. Cuando la cantidad de electricidad, e , ha pasado por la celda, supongamos que el proceso isotérmico se cambia a adiabático mientras la temperatura de la celda aumenta en δT , que hace que la celda vuelva a su temperatura original. El trabajo exter-

no total realizado por la celda durante el ciclo es:

$$W_1 - W_3 = Ee - \left[E - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \delta T \right] e = e \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \delta T = \delta q$$

Los procesos adiabáticos son de longitud infinitesimal y -- despreciables.

Considerando por un momento la celda como un aparato pura-- mente químico, supondremos que ocurren reacciones químicas en - cantidad y dirección equivalente a la descarga de 1 coulombs. El calor de esta reacción ha de medirse en Volts-Coulombs y desig - narse con la letra Q' . Para una descarga equivalente a e coulomb - bs, el calor de la reacción será $Q' e$. La energía eléctrica de - las reacciones correspondientes a la temperatura T es igual a Ee . La diferencia de estas dos cantidades da la magnitud de calor -- que da la reserva de temperatura constante a la temperatura T du -- rante el primer paso del proceso cíclico. Es igual a la diferen - cia entre la energía eléctrica y el calor de la reacción:

$$q = Ee - Q' e$$

Según el ciclo de Carnot, la relación entre la cantidad de - calor convertido en energía útil (que, en este caso, es eléctri - ca) y la cantidad de calor recibido por el sistema cuando se -- sostiene a la temperatura superior durante el proceso cíclico es -- tá relacionada con la temperatura absoluta de acuerdo con la --- ecuación:

$$\frac{\delta q}{q} = \frac{\delta T}{T}$$

Sustituyendo los valores de δq y q en esta ecuación:

$$\frac{e \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \delta T}{Ee - Q' e} = \frac{\delta T}{T}$$

$$T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = E - Q'$$

La relación de Q' a Q cuando se mide en calorías para n-fara days es:

$$\frac{96,500 n Q'}{4.1840} = Q$$

y la ecuación final se convierte en:

$$\frac{Q}{23,070 n} = E - T \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)$$

Esta es la ecuación de Gibbs-Helmholtz aplicada a la celda eléctrica reversible. Demuestra que el término q de la ecuación $Q = W + q$ es proporcional a la temperatura absoluta y al coeficiente de temperatura de la fuerza electromotriz. Esta ecuación correlaciona el calor de reacción, la fuerza electromotriz y el coeficiente de temperatura. Se usó para computar el calor electroquímico de reacción que aparece en la última columna de la tabla IV.

VARIACION DE LA FUERZA ELECTROMOTRIZ con la concentración del ácido.

La fuerza electromotriz, o voltaje de circuito abierto, como suele llamarsele, varía con la concentración del H_2SO_4 contenido en la celda. Las razones de ello se hacen evidente con la Exposición sobre el contenido de calor de los ingredientes de la celda. Considerando las siguientes ecuaciones:¹¹

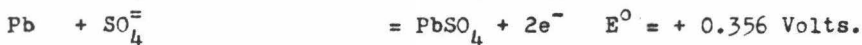
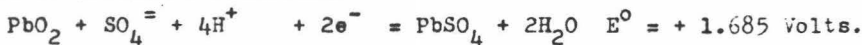
$$E = E_p - E_n = 1.75 + 0.12 + \frac{RT}{2F} \log_e \frac{[Pb^{+4}]}{[Pb^{+2}]^2}$$

Como $R = 8.32$, $T = 291^{\circ}$ y $F = 96,500$, la ecuación anterior-después de hacer los cambios a logaritmos comunes, se convierte en:

$$E = 1.87 + \frac{0.058}{2} \log \frac{[Pb^{+4}]}{[Pb^{+2}]^2}$$

Un punto de vista más práctico de la operación normal de la

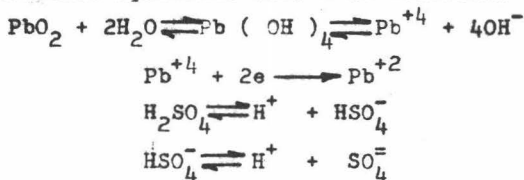
Batería se encuentra en las conocidas ecuaciones para estas parejas de oxidación-reducción.



puede verse el efecto que tiene sobre los potenciales al cambiar la concentración del ácido. El producto de la concentración de los iones de hidrógeno e hidroxilo es igual a una constante, K.

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K$$

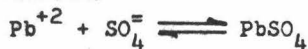
Si se cambia el porcentaje de ácido sulfurico en el electrolito, un aumento en el specific gravity significa un aumento en la concentración de los iones de hidrógeno y una disminución de los iones hidroxilo. Aplicando esto a la ecuación:



Un aumento de acidéz que hace que la reacción prosiga a la derecha, y las condiciones de equilibrio requieren un aumento en la concentración de los iones tetravalentes de plomo en proporción a la disminución de los iones hidroxilo. La siguiente ecuación:

$$E_p = 1.75 + \frac{RT}{2F} \log_e \frac{[\text{Pb}^{+4}]}{[\text{Pb}^{+2}]}$$

demuestra que el potencial aumenta al aumentar la concentración de los iones tetravalentes de plomo. Simultaneamente con el aumento de concentración de los iones de hidrógeno hay un aumento de concentración de los iones de sulfato. Las condiciones de equilibrio para la ecuación.



Indican que estas condiciones deben de ir acompañadas por una --

disminución en la concentración de los iones divalentes de los iones divalentes de plomo. También esto se traduce en un aumento del potencial de la placa positiva. Refiriéndose ahora al potencial de la placa negativa, en la siguiente ecuación:

$$E_n = - 0.12 + \frac{RT}{2F} \log_e [Pb^{+2}]$$

Se hace evidente que una disminución en la concentración de los iones divalentes de plomo, que acompaña a un aumento en la concentración del electrólito, se traduce en un valor menor para el potencial de la placa negativa; pero, como éste ha de sustraerse del potencial de la placa positiva para obtener el voltaje de la celda, el efecto es en la misma dirección que para las placas positivas. Algunos experimentos realizados por Dole-Zalek -- han demostrado que, para un aumento de la fuerza del ácido de 6 a 16 %, el aumento en el potencial de las placas positivas es de 0.06 de Volts, y la disminución del potencial de las placas negativas para el mismo cambio de concentración es de 0.004 Volts. - Es evidente que las placas positivas son mucho más sensibles a los cambios de concentración del ácido que las negativas. Considerando la celda como un todo, como en la ecuación:

$$E = E_p - E_n = 1.75 + 0.12 + \frac{RT}{2F} \log_e \frac{[Pb^{+4}]}{[Pb^{+2}]^2}$$

Se encuentra que el voltaje aumenta al aumentar la concentración de los iones tetravalentes de plomo y al disminuir el cuadrado de la concentración de los iones divalentes de plomo.

EFFECTOS TERMICOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.

Si se pone una celda de acumulador del tipo plomo-ácido en un calorímetro que permita hacer mediciones exactas de calor desarrollado o absorbido durante la carga o descarga, se encontrará que la celda absorbe una pequeña cantidad de calor de su ambiente durante la descarga y desprende una cantidad semejante durante la carga. Esto significa que, en la carga, la celda da trabajo más útil que el que representa el calor de la reacción química que ocurre en ella, y que, por lo tanto, se requiere más energía para cargarla..

Se han propuesto varios nombres para el calor liberado o absorbido durante la carga o descarga de la celda, pero ninguno de ellos ha llegado a ser de uso común. Uno de ellos es el " calor reversible " que distingue este calor del irreversible que se genera en la celda durante su operación debido a la resistencia óhmica. Esta última es proporcional al cuadro de la intensidad de corriente. El efecto térmico irreversible es directamente proporcional a la intensidad de corriente, y al tiempo, porque depende del grado de la acción electroquímica. Otro de los nombres que se ha propuesto es el de " calor latente " de la celda, sugerido por la analogía de la energía térmica liberada o absorbida cuando se congela el agua o se funde el hielo. Una tercera designación propuesta ha sido la de " calor de Helmholtz ", para distinguirlo del que se debe a la pérdida I^2R dentro de la celda, para el que a veces se usa el nombre de calor de Joule " Este efecto térmico reversible ha sido designado con la letra q.

Todas las determinaciones del coeficiente de temperatura -- mencionadas anteriormente se hicieron directamente sobre los cambios de voltaje que acompañan a un cambio de temperatura. Hay otro método que puede usarse, el cual es indirecto, pues se demostró arriba que el calor reversible absorbido durante la descarga y liberado durante la carga depende del coeficiente de temperatura multiplicado por la temperatura absoluta. Cuando pasan 2 faradays por la celda.¹²

$$q = (23070 \times 2) T \, dE / dT$$

STREINTZ hizo una medición semejante usando un calorímetro de hielo para determinar el calor liberado. Pudo separar el efecto térmico reversible del irreversible, pues el primero es positivo en la carga y negativo en la descarga, en tanto que el último es positivo en ambos casos. El efecto térmico irreversible depende del cuadrado de la corriente y la resistencia. Por lo tanto, STREINTZ obtuvo las siguientes ecuaciones para calcular el valor de q por unidad de tiempo:

$$\text{Efecto Térmico Total, descarga} \quad h = I^2 R - q I$$

$$\text{Efecto Térmico Total, carga} \quad h' = I^2 R + q I$$

de donde :

$$q = \frac{1}{2I} (h' - h)$$

Haciendo que I sea igual a la carga y la descarga y manteniendo reducida su magnitud, de manera que hubiera una diferencia despreciable en la resistencia de la celda, obtuvo dos valores del coeficiente a el specific gravity de 1.155, que fueron de 0.000345 y 0.000326.

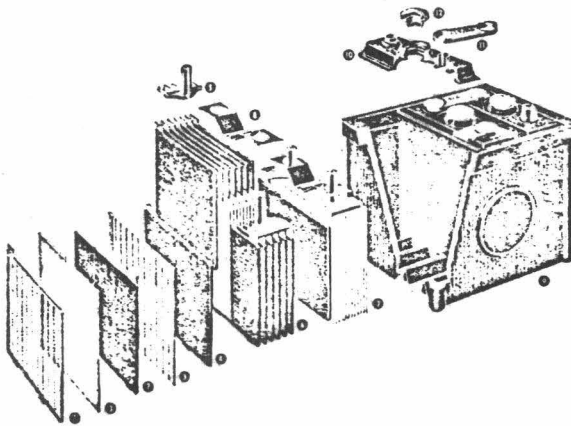
DESCRIPCION DE UNA BATERIA.

Para que puedan tener lugar los fenomenos descritos, es necesario reunir convenientemente todos los componentes en unos compartimientos denominados elementos, que son, en sí, un acumulador individual; luego, pueden agruparse varios de ellos, formando lo que se llamo una bateria: generalmente se reunen tres elementos.

Para tener un concepto claro de cómo está construido un acumulador observemos la siguiente figura (6): ¹³

Vemos un recipiente que contiene a todo el conjunto, y tres compartimientos, separados entre sí, que constituyen los elementos. Cada uno de ellos contiene dos juegos de placas, con una terminal en cada grupo y un tapón en el centro destinado a inspeccionar el elemento y a ponerle electrólito, o agua destilada, cuando sea necesario. Observamos también que los tres elementos están conectados uno a continuación del otro, o sea en serie, formando los terminales extremos, los dos polos de la bateria: El polo (+), y el polo (-).

En fin, vemos que las placas de los dos grupos, denominadas respectivamente positivas y negativas, están separadas por unas



- | | |
|---|---|
| 1 Placa de rejilla | 6 Juego de placas positivas |
| 2 Placa de rejilla con masa activa (Positiva) | 7 Bloque de placas |
| 3 Separador de placas positivas y negativas | 8 Chapa protectora contra salpicaduras, con señal de nivel de ácido |
| 4 Placa de rejilla con masa activa (Negativa) | 9 Caja bloque |
| 5 Puente con borne, para la unión de placas del mismo signo | 10 Tapa de elemento con apoyos de plomo vulcanizados |
| | 11 Pieza para conexión de dos elementos |
| | 12 Tapón de cierre |

Fig. 6.- Montaje de una batería de arranque de 3 elementos (batería de plomo)

lámimas. Construidas de un material aislante, destinadas a permitir el paso del electrólito sin que las placas se toquen entre sí. El electrólito se mantiene a su nivel que sobrepasa alrededor de un centímetro la altura de las placas; es este uno de los puntos fundamentales del cuidado de las baterías: que nunca dejen de estar totalmente sumergidas en el electrólito.

Por consiguiente, vemos que un acumulador, del tipo trans - portable. Se compone de las siguientes partes:

- a) Un receptáculo, que contiene a los tres elementos.
- b) Tres juegos de placas, positivas y negativas.

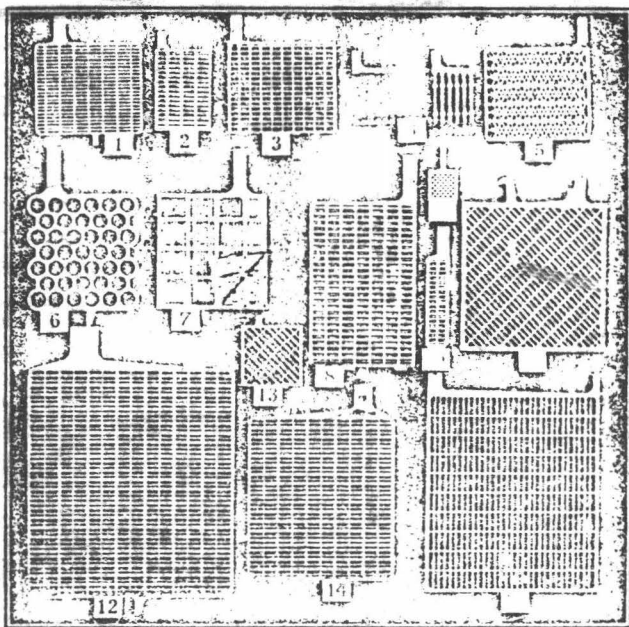
- c) El Electrólito, o líquido conductor
- d) Accesorios diversos

Receptáculo de la Batería. Es una caja hecha de una composición no atacable por el H_2SO_4 . Se construyen, en moldes a los cuales se vierte, en estado líquido, un compuesto de varios cuerpos a base de caucho. Una vez enfriada la pasta, queda la caja moldeada.

Esta es la forma actual de construir las baterías; antiguamente se hacían los elementos separados, en recipientes de vidrio o pasta moldeada, reuniéndose luego en una caja de madera. El estado permanente de humedad, debido a que siempre se derrama electrolito al comprobarse el estado de la batería, estropeada pronto la caja, inutilizando la batería.

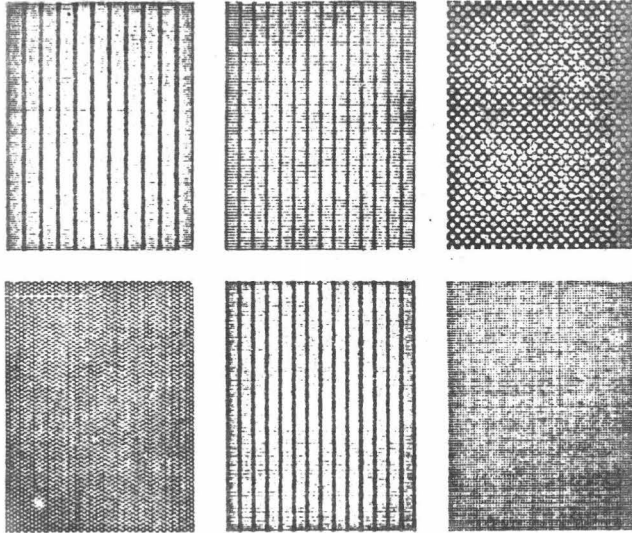
En el fondo del recipiente hay varios nervios cuya finalidad es que descansen los juegos de placas que constituyen cada elemento y, a la vez permitir que caigan al fondo los elementos de descomposición que inevitablemente se producen a consecuencia de las sucesivas cargas y descargas. En efecto, las sustancias de las placas no sólo intervienen en las reacciones químicas sino que también sufren, a consecuencia de ellas, deformaciones, de dilatación, contracción y hasta de torsión, todo lo cual produce la desintegración de lo que se llaman las sustancias activas que tienen adheridas. Esto hace que caigan pulverizadas, acumulándose en el fondo de cada elemento; el inconveniente está en que estas sustancias son conductoras de la electricidad y por lo tanto, si no se tomasen precauciones para evitar que tocasen los dos grupos de placas, producirían un corto-circuito entre ellas; para evitarlo existen los nervios del fondo de cada compartimiento, que además de servir de apoyo a las placas permiten una acumulación de sustancias pulverizadas, en el fondo sin obstruir el funcionamiento de la batería.

Debe considerarse a la caja como tres compartimientos totalmente separados, ya que para el funcionamiento de la batería es-



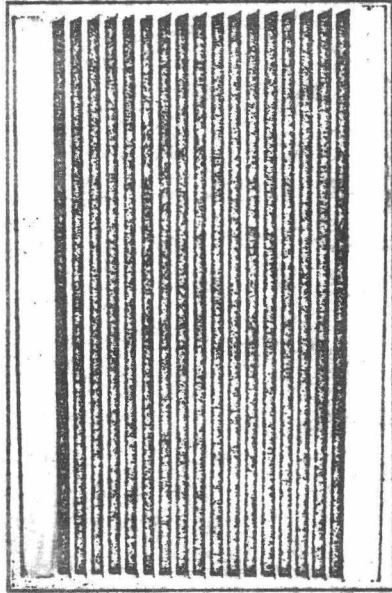
■ Diversos tipos de rejillas. Las número 1, 2 y 5 son rejillas para acumuladores de recipiente pequeño de vidrio; la 3, rejilla para batería de automóvil; la 4, rejilla de tamaño muy pequeño, de construcción Ironclad, montada y sin montar; la 6, rejilla de la placa positiva Manchester; la 7, rejilla de la placa negativa de caja; la 8, rejilla de una batería de fuerza motriz; las 9 y 10, rejillas para pequeñas baterías experimentales; las 11 y 13, rejillas de Floté reforzadas para acumuladores estacionarios; las 12 y 14, rejillas Tytex reforzadas para acumuladores estacionarios; la 15, rejilla reforzada de calcio y plomo para acumuladores estacionarios

FIGURA 7



Secciones de retenedores de caucho perforado

FIGURA 8



Separador de madera para una celda de fuerza motriz. El lado con surco se pone junto a la placa positiva

FIGURA 9

Absolutamente indispensable que los tres elementos no se comuniquen entre si, pues un contacto de los electrólitos inutilizaría su funcionamiento.

Puede suponerse como formando parte integrante de la caja, las tapas de los tres compartimientos, y el tapón de cada una de ellas.

Cada tapa está construida con la misma clase de pasta moldeable de la caja. La finalidad de la tapa es cerrar cada elemento de la batería, permitir su inspección durante la carga, comprobar el estado del electrólito y finalmente, interconectar las terminales de cada grupo de placas con el del polo opuesto del elemento contiguo. Todo esto se obtiene a su forma especial, que se adapta para que salgan las dos terminales y, además colocar el tapón roscado que cierra y abre cada elemento.

El tapón, es de pasta moldeada también y va roscado en el agujero central de la tapa, tiene en su centro un agujero, muy pequeño para permitir que los gases que emanan del electrólito puedan escaparse a la atmósfera, cuando está roscado en la tapa. Así mismo, entre el tapón y la tapa se coloca una arandela de goma destinada a obtener un cierre que impida se vierta el electrólito, con las inevitables sacudidas que sufre la batería durante la marcha del coche.

Una vez que se han instalado los juegos de placas, en cada compartimiento, se colocan las tapas, cerrándose por medio de una pasta especial que las adhiere a la caja. Finalmente, se cierra también en igual forma, el espacio comprendido entre los dos orificios extremos y los bornes; se interconectan los tres elementos y la batería está lista para ser llenada con electrólito y recibe la primera carga.

PLACAS EMPASTADAS.

LAS REJILLAS.

Las rejillas sirven como apoyo para el material activo de las placas y para conducir la corriente eléctrica. Las rejillas desempeñan también la importante función de mantener una distribución uniforme de la corriente por la masa entera del material activo si la distribución de la corriente no es uniforme, los cambios de volumen de las placas durante su carga y descarga tampoco serán uniformes, lo que se traducirá en una tendencia del material activo de la placa a deformarse y desmoronarse. En términos generales, se usan rejillas ligeras en las baterías diseñadas para descargas pesadas de corta duración, pero en las baterías de larga vida, en las que la descarga es intermitente o que se extiende por un largo período de tiempo, se emplean rejillas más pesadas.

Ambas placas, que constituyen las almas de los electrodos, son rejillas de plomo antimonial (7 % Sb) con algo de As y Sn. El antimonio le proporciona dureza a las placas y el estaño le previene de la corrosión. Los accesorios, como son las barras colectoras y los postes son de plomo con 3 % de Sb.¹⁴

Las rejillas de las placas positivas y negativas suelen tener el mismo diseño, composición y peso; pero es posible hacer más ligera la rejilla negativa, pues está menos propensa a la corrosión que la rejilla de la placa positiva.

VACIADO DE LAS REJILLAS. Generalmente, los moldes están formados por dos partes, y están hechos de hierro fundido. Se abren surcos en las caras opuestas del molde, según el diseño de las placas. Las rejillas pequeñas se vacían dobles, y después se cortan para separarlas. Las rejillas grandes para baterías estacionarias o submarinas se vacían por separado.

Los moldes deben calentarse de manera uniforme de 135 a --- 180°C (275 a 356°F) para que el metal corra libremente, y deben tener respiraderos adecuados para que salga el aire, el cual,

no fuera así, quedaría atrapado en el molde cuando se vaciara el metal fundido. Se requiere una ligera cabeza de metal fundido para que entre en todos los resquicios del molde, y el metal fundido debe estar a temperatura elevada cuando se vacía en el molde para prevenir la solidificación prematura. El intervalo de temperatura va de unos 425°C (800°F) a 525°C (975°F). Deben evitarse las temperaturas excesivas, de 525°C ó más pues la oxidación puede cambiar la composición de la aleación y afectar la rapidéz y calidad del vaciado.

Actualmente existe la tendencia a usar en la aleación un porcentaje de antimonio menor que antes, lo que hace un poco más difícil el vaciado y requiere temperaturas más altas. La escoria -- tiende a hacerse más incómoda en estas elevadas temperaturas; hay que evitarla en lo posible, pues en la rejilla terminada puede -- ser causa de corrosión. Willihnganz (9 de junio de 1949) describió un nuevo diseño de rejillas y una técnica mejorada de vaciado para impedir que se formen cavidades o " bolsas " causadas por la contracción de la aleación y también para regular el tiempo de -- adhesión de la matriz de plomo en el molde con respecto a la adhe-- sión de la eutéctica.

Para el proceso de vaciado, los moldes se preparan humeando, rociando o espolvoreando las caras después del calentamiento preliminar, lo cual es necesario para producir buenos vaciados que - puedan sacarse fácilmente del molde. La práctica de espolvorear - frecuentemente el molde con pómez u otro polvo ha sido reemplazada en gran parte por la aplicación de una llama humeante de acetileno o rociando el molde con uno de los baños que pueden adquirirse en la actualidad. La aspersion se hace con una pistola de aire: se sostiene la boca a una distancia de 38 a 50 cm. del molde, y - el rocío se dirige desde varias direcciones. El molde debe de estar lo bastante caliente para evaporar instantaneamente el agua - que forma parte del rocío. Es conveniente obtener un recubrimiento delgado y uniforme. Con " Retoques " ocasionales, deberá bas-- tar para varias horas. Si el molde está demasiado caliente para - que el metal fundido se solidifique pronto puede usarse una poca-

de agua en el vaciadero; algunas veces los moldes se llenan a mano con un cazo de colada, pero, por lo general se llenan directamente del crisol. Las rejillas pesadas, como las de las placas -- Manchester, se vacían bajo presión, y el metal fundido se introduce en el molde con aire comprimido.

Los defectos más comunes que se observan en las rejillas se deben a la escoria, a solidificación prematura del metal en el molde, a tramas que aparecen cuando las dos caras del molde no coinciden bien, y a deformación, que puede ser causada por daño mecánico al sacar del molde la rejilla recién fundida. Las rejillas se cortan después del vaciado para eliminar los bordos bastos e imperfecciones pequeñas, pero no debe requerirse un recorte considerable. Las rejillas para baterías pequeñas, como las que se usan en los automóviles se empastan cuando están todavía dobles. Después de ello, se cortan para separarlas, se cortan las salientes de placa a la longitud apropiada para conectar las rejillas a las abrazaderas de conexión, y se pulen con un cepillo metálico antes de unir las placas a las abrazaderas. A veces se reparan las rejillas grandes y costosas que tengan pequeños defectos poniéndoles nuevas costillas. Antes de empastarlas, las rejillas deben carecer de grasa o suciedad de cualquier clase.

Generalmente se prefieren las rejillas vaciadas en lugar de las rejillas perforadas, pero estas últimas se usan en cierto grado. Se hacen vaciando una cinta ancha y continua de la aleación de plomo que pasa por la prensa punzonadora y la máquina de empastado.

A fin de hacer más ligera la batería, en diversas ocasiones se han propuesto varios sustitutos para las conocidas rejillas de aleación de plomo y antimonio. Entre ellas figuran las rejillas de celuloide y ebonita, propuestas hace muchos años, y, más recientemente, rejillas de metales ligeros que se recubren con plomo. Las varillas de carbón pueden recubrirse con dióxido de plomo. Sin embargo, ninguno de estos métodos se usa mucho en la actualidad.

Ahora bien, la diferencia entre el electrodo positivo y el negativo está en la composición de las pastas que llenan las rejillas correspondientes.

Las placas positivas, que deben contener PbO_2 para la descarga, se llenan originalmente con una pasta de la siguiente composición:¹⁵

Minio (Pb_3O_4)	74 % a 79 %
H_2SO_4 (d=1.25 g/ml)	25 % a 20 %
(NH_4) ₂ SO_4	1 %
Densidad 3.78 g/ml a 4.63 g/ml.	

Las placas negativas, que serán de Pb esponjoso, para la descarga, se llenan de una mezcla de :

Litargirio (PbO)	74.2 % a 79.2 %
H_2SO_4 (d= 1.25 g/ml)	25.0 % a 20.0 %
$MESO_4 + Ba SO_4$	0.8 %
Densidad 4.26 g/ml a 5.06 g/ml.	

El $BaSO_4$ actuó como " Expansor o Difusor ", es decir, impide que las partículas de Pb metálico obtenido en la placa negativa, durante su preparación, se reúnan solidificando la placa. En la práctica de la fabricación de acumuladores, se utiliza como " expansor " una mezcla de: Sulfato de Bario, Negro de Humo y lignina. La cual no debe representar más de 1.5 % de la placa.

15.- E. Villarreal D. " Fuentes Electroquímicas de Corriente " - 50-51 Limusa-Wiley 1971.

CAPITULO II.

PROCESO DE EMPASTADO Y FORMACION DE PLACAS

CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS PASTAS. Las pastas que se usan comúnmente en la actualidad para hacer las baterías de placas empastadas se preparan mezclando un determinado óxido de plomo ó mezclas de óxidos con una solución diluida de H_2SO_4 . Ocurren reacciones que se traducen en la formación de un sulfato básico de plomo y la liberación de considerable calor. La temperatura de la mezcla se eleva a un máximo, que debe pararse para evitar la solidificación prematura antes de poder aplicar la pasta a las rejillas. El sulfato de plomo es el material de cementación que da una placa firme que pueda manejarse en el proceso que sigue. El $PbSO_4$ sirve también para dar volumen a la pasta, lo cual tiene un efecto importante en las subsecuentes características de operación del acumulador terminado. Si hay poca dilatación, resultan placas duras y densas, así como innecesaria limitación de la capacidad en amperes-horas de la batería. En cambio. La dilatación excesiva puede traducirse en desprendimiento de material activo y, por lo mismo, se acorta la vida útil de la batería.¹⁶

Los fabricantes tienen especificaciones individuales para la consistencia de la pasta y su " peso en gramos "; esto último se refiere a los gramos por pulgada cúbica o como algunas veces se le llama " peso cúbico ". Naturalmente varía con el proceso empleado, pero varias publicaciones indican que son normales de 64 a 67 gramos por pulgada cúbica para las pastas de la placa positiva y de 69 a 71 gramos por pulgada cúbica para las placas negativas. En general, las pastas, cuando están listas para ser aplicadas a las rejillas, tienen la consistencia de mortero o mezcla bastante rígida.

Son posibles muchas variaciones en las condiciones de preparación y aplicación de la pasta. La experiencia es un factor im-

portante para perfeccionar los métodos y técnicas apropiadas. - Entre las condiciones que afectan al producto terminado figuran las variaciones en las características físicas y químicas de los óxidos, el porcentaje de plomo rojo puro que se encuentre presente, la temperatura y fuerza de la solución ácida, el tiempo delmezlado, el tratamiento de la placa durante el proceso de empastado y después de él, y hasta la humedad atmosférica. Prestando atención a dichos detalles, puede obtenerse el control del volumen de la pasta, el tiempo de fraguado, la dureza de la placa, - el tiempo requerido para la formación, la capacidad inicial cuando se pone en servicio, y, en grado limitado, la vida de la placa.

El litargirio tiene una valiosa acción cementadora cuando se mezcla con cualquiera de varias soluciones ácidas, bases y sales. Con glicerina forma una masa dura y fuerte cuya porosidad es demasiado limitada para usarla en los acumuladores modernos, pero se conoce como cemento y para otros fines. Con otras soluciones, incluyendo las del H_2SO_4 o de $(NH_4)_2SO_4$ o $MgSO_4$, se preparan masas porosas que son mucho más adecuadas para usarse como material activo en los acumuladores. El proceso del $(NH_4)_2SO_4$ ha sido reemplazado por las pastas ácidas. El plomo rojo -- Pb_3O_4 , es mucho menos reactivo que el litargirio con esas soluciones, pero el plomo rojo de las baterías suele contener un 25% de litargirio. Mezclado con H_2SO_4 , la pasta se oscurece al formarse PbO_2 y agua con los sulfatos. Algunos de los tipos modernos de placas se hacen exclusivamente con el plomo rojo, pero para la batería de automóvil, el plomo rojo se mezcla con los óxidos no calcinados hasta en un 20 %. Tiene algunas ventajas para regular el tiempo que requiere la formación, y da una batería cuya capacidad alcanza rápidamente su valor máximo. Pero en cantidades demasiado grandes, el plomo rojo puede acortar la vida útil de la batería. El plomo rojo y el litargirio continúan siendo materiales importantes, pero hace unos 40 años se inició la tendencia a usar óxidos no calcinados de elevado contenido metálico, como los óxidos que se hacen por atrición de esferas de -- plomo agitadas en el aire o a los óxidos de Barton, los cuales -

contienen de 25 a 50 % de plomo pulverizado. Son muy reactivos-- con las soluciones de H_2SO_4 , y se oxidan rápidamente ante la humedad.

Las formulas para hacer las pastas son estrictamente prerrogativas del fabricante, y varían con el tipo de batería que haya de hacerse y las características de operación que se quiere obtener. Como mera indicación de lo que pueda esperarse de las pastas para acumuladores de automóviles, RITCHIE dice que muchas -- formulaciones de pastas para placas negativas se acercarán a la siguiente composición: $BaSO_4$, 50 %; negro de humo, 0.20 %; materia orgánica, 30 % y materiales de plomo, 99 %. Las pastas para placas negativas también contienen una cantidad preponderante de óxidos no calcinados en combinación con un 20 % del plomo rojo, Pb_3O_4 .

MEZCLA DE LOS INGREDIENTES.

Una vez que se han pasado los materiales secos y mezclados en una máquina mezcladora, se forma una pasta con una solución de ácido sulfúrico diluido. Si ésta tiene una gravedad específica de 1.100 ó menos, la solución puede agregarse directamente a la mezcla seca de los óxidos y difusores a condición de que se hayan mezclado completamente. Pero el procedimiento más común es el de agregar una porción considerable de agua a los óxidos antes de añadir una solución un poco más fuerte del ácido (Sp. Gr. -- 1.400). Este procedimiento tiene la ventaja de eliminar el polvo e impedir la formación de una pasta arenosa, como consecuencia de usar una solución demasiado fuerte. El ácido debe agregarse lentamente mientras continúa el mezclado. Entonces puede agregarse una porción final de agua, según se necesite, para dar a la pasta su consistencia correcta.

La cantidad de H_2SO_4 en la solución, cualquiera que sea su concentración exacta, determinada la cantidad de sulfato básico de plomo que se forma y, en consecuencia, la dilatación o volumen de la pasta. Si no es excesiva, la capacidad de las pastas -- ~~positivas~~ aumentará al aumentar la dilatación. Para el control --

en la fábrica, la dilatación de la pasta puede medirse determinando el peso de un volumen especificado de la pasta, como se hace para determinar la densidad de los óxidos secos.

El mezclado debe continuar hasta que la pasta sea uniforme y de la consistencia apropiada para aplicarse a las rejillas. La consistencia de la pasta se controla en gran parte por la cantidad de agua la pasta terminada deberá ser razonablemente rígida cuando se aplica a las rejillas. Si la pasta es demasiado blanda, se producen placas blandas, y las superficies lisas tienden a formar ampollas cuando se forman las placas. La consistencia suele expresarse generalmente con una escala arbitraria de números, los cuales, interpretados debidamente, indican si se obtienen la deseada uniformidad de la pasta. Por lo demás, dichos números tienen poca significación física.

Para obtener un mezclado completo en 5-15 min, se emplean comúnmente mezcladoras mecánicas, las cuales no deben contaminar a la pasta con impurezas que puedan perjudicar al acumulador. La mezcladora debe limpiarse fácilmente cuando se desee.

APLICACION DE LA PASTA.

En muchas plantas pequeñas, la pasta se aplica a las rejillas a mano, y en las plantas grandes por medio de un equipo empastador mecánico. Cuando el trabajo se hace a mano, la pasta se esparce en las rejillas con una espátula de madera o una paletalisadora. Puede interponerse una hoja de papel entre la mesa y cada rejilla. también se usa papel para cubrir la placa después del empastado. El papel impide que la placa se adhiera a la mesa y también recoge parte de la humedad. En la actualidad se acostumbra colgar las rejillas en ganchos inmediatamente después de empastarlas. Debe aplicarse suficiente presión para hacer que la pasta en contacto íntimo con las barras cruzadas de las rejillas la cual no debe tener grasa o suciedad antes de que se inicie el empastado. Algunas veces se lavan las rejillas y se sumergen en-

una solución de H_2SO_4 antes de empastarlas.

Se han ideado máquinas de varios tipos para empastar las --
placas. En la operación mecánica, las rejillas pasan sobre una --
tolva, de la que se recibe aproximadamente la cantidad correcta--
de pasta, la cual es presionada en las rejillas al pasar, y se --
elimina el exceso de pasta antes de salir de la máquina. En el --
empastado a mano.

SULFATOS BASICOS DE LA PASTA.

Desde hace tiempo se ha reconocido la existencia de sulfa--
tos básicos en la pasta, pero ahora es posible identificar di---
chos sulfatos básicos mediante los rayos X. Megudich¹⁷ dice que --
al agregar H_2SO_4 al óxido de plomo de la variedad tetragonal que
contenga de 10-20 % de plomo no reactivo finamente dividido, la--
primera reacción es la asimilación de los grupos de sulfato en --
la red de óxido sin la precipitación de ningunos componentes --
estequiometricos conocidos. Estos grupos ocupan posiciones ines--
tables en la red, forzándola y dándole un exceso de energía po--
tencial que, según cree, explica las propiedades de adhesión y --
cohesión. Otros autores han puesto en duda la validéz de esta --
conclición. La pasta que preparó en varios tamaños una relación--
fija de ácido a óxido. Su composición era de 51 ml de H_2SO_4 de --
1.400 de Sp. Gr. por 1 Kg. de óxido. En las diversas muestras --
observó pequeñas cantidades de sulfato tetrabásico, $PbSO_4$, que --
aumentó al 70% cuando se secaron las pastas en vapor sobrecalen--
tado. Se dice que estas placas eran satisfactorias, pero otras --
en que el sulfato básico había ascendido inicialmente a 60% o --
más como consecuencia de una temperatura demasiado elevada, re--
sultaron poco satisfactorias. En estas pastas, la red PbO se des--
truyó y fué sustituida por redes características del sulfato bá--
sico y el plo-

17.- Good Vinal. " Acumuladores " 35. Diana. Méx. 1960

mo. Al aumentar la estabilidad de la pasta, disminuyó la actividad.

Sus siguientes experimentos tenían por objeto determinar el efecto de cambiar la relación de ácido a óxido. Al aumentar la cantidad de ácido, hasta el doble del usado antes, hubo modificaciones progresivamente mayores en la red PbO sin que apareciera ningún compuesto nuevo hasta que, súbitamente, el sulfato básico se transformaba en $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ y éste continuaba hasta que se alcanzaba un máximo cuando se había usado 154 ml del ácido de 1.400 Sp. Gr.

Las determinaciones hechas por J.J. Lander corroboran las fórmulas para los sulfatos básicos. Dicho autor experimentó con compuestos preparados tanto por fusión como por el " método húmedo ". Mediante los rayos X, encontró el sulfato tetra básico, $4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, y el sulfato monobásico, $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Entre uno y otro se encuentra un compuesto hidroso, según lo llama, el sulfato tribásico, $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que es muy importante. El sulfato tetrabásico ocurre a temperaturas elevadas.

La exposición a la intemperie de placas secas no formadas por varios meses puede producir películas superficiales de carbonatos básicos de los que se conocen varios: se reconocen el 2 PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y el $4 \text{ PbCO}_3 \cdot 2 \text{ Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$ junto con el carbonato ordinario de plomo, PbCO_3 . La formación de estos carbonatos de dureza y fuerza adicionales a las placas.

CURACION DE LAS PLACAS EMPASTADAS.

Con la tendencia moderna a usar litargirio no calcinado que contengan un porcentaje considerable de plomo metálico finamente dividido, se han introducido cambios importantes en los métodos de manejar las placas inmediatamente después de empastarla. R. H. Greenburg (1951)¹⁸ dice que la necesidad de dichos cambios --

18.- R. H. Greenburg. " the curing of lead storage-battery plates" J. Electrochem. Soc. 98,474. 1951.

tiene su origen en el compartimiento peculiar del plomo pulverizado en la presencia del aire y la humedad. En una condición perfectamente seca, el plomo no se oxida, y esto sucede igualmente cuando hay abundancia de agua, Esta última condición es benéfica en las operaciones hasta el empastado de las placas, pero después de aplicar la pasta a las rejillas, adquieren significación la humedad residual, la humedad atmosférica y la temperatura ambiente. El problema consiste, entonces, en controlar estos tres factores de manera que ocurra la oxidación a litargirio y el contenido de plomo libre se reduzca de un 25 ó 30 % a un 5 %. Las placas positivas tratadas adecuadamente se vuelven fuertes y, a pesar de ello, son bastante porosas. Las placas negativas son menos sensibles a estas condiciones.

Con la humedad residual entre 7 y 8 %, el índice de oxidación del plomo está en un mínimo, pero la reducción adicional de la humedad en solo 2 %, es decir, entre 5 y 6 %, aumenta el índice de oxidación más de 10 veces. La reacción es exotérmica, y el calor liberado contribuye a secar las placas.

Las operaciones prácticas con el litargirio no calcinado que tenga un elevado contenido de plomo metálico siguen los procedimientos acostumbrados: primero se mezcla con agua, a lo que sigue la adición gradual de solución de H_2SO_4 (1.400 Sp. Gr. Aprox), y se continua el mezclado hasta que la temperatura ha pasado su máximo y ha caído $30^{\circ}F$ ($16.6^{\circ}C$) o más. Debe evitarse la adición demasiado rápida de la solución ácida, pues de otra manera, la temperatura del mezclado puede exceder de $140^{\circ}F$ ($60^{\circ}C$), que es bastante elevada. Las placas empastadas pasan por un desecador instantáneo para eliminar el exceso de humedad y permite el apilamiento por 3 o 4 días, durante los cuales ocurren los cambios mencionados. Las placas se calentarán en el apilamiento al ocurrir la oxidación del plomo libre, pero se enfrían cuando el contenido neto de plomo se acerca al 5 %. Aparte el aumento de fuerza de las placas desecadas, es indeseable un exceso de plomo libre por encima del 5 %, pues probablemente produzca levadura o formación-

de escamas de las positivas en los baños de formación o en la vida de servicio. Las placas negativas pueden hacerse directamente con estos materiales, agregando difusores. En general, los procedimientos prácticos son muy semejantes a las placas positivas, pero el peso cúbico de la pasta es ligeramente menor.

En la actualidad, el litargirio calcinado y sus mezclas con plomo rojo se usan menos que anteriormente para hacer pastas, pero todavía son importantes. El plomo rojo se forma rápidamente y puede usarse para ajustar el tiempo relativo de formación de las placas positivas y negativas cuando se forman juntas. La curación de las placas recién empastadas ha seguido diferentes procesos. Probablemente la práctica más común en la actualidad es la de curarlas en un secador de túnel en condiciones cuidadosamente controladas de temperatura, tiempo y humedad. El fabricante tiene la disyuntiva de secar completamente las placas antes de la formación o de transferirlas a baños de remojo o tanques de formación cuando se encuentran todavía húmedas. Las placas recién empastadas requieren que se les maneje con rapidéz, pues el secado parcial tiende a provocar dificultades cuando se forman las placas.

Las placas que han de secarse, suelen sumergirse por unos segundos en una solución de H_2SO_4 (1.100 a 1.125 Sp. Gr.) pero antes de hacerlo, es necesario quitarle los papeles, si se usan. Después de sumergirlas las placas se escurren, se cuelgan de ganchos y se dejan secar. La inmersión aumenta ligeramente la sulfatación y reduce la tendencia de la pasta a henderse o agriátarse. El desecado a temperatura y humedades ordinarias requiere de 2 a 4 días, pero a una temperatura de 100-150°F (38-65°C), pueden secarse en 12 a 15 horas. Pueden usarse ventajosamente los hornos de humedad controlada a temperaturas elevadas. Inicialmente la humedad es alta, por lo general al punto de saturación, pero se reduce gradualmente, y la temperatura se eleva al proseguir el desecado. Durante el proceso de desecado hay que impedir el aflojamiento de las pelotillas cuando se forman las placas. Hay que evitar los cambios súbitos de temperatura y de presión -

durante el desecado.

En ningún caso deben someterse las placas a temperatura de congelación.

Las placas que se tratan por el proceso " húmedo " deben -- protegerse con paños húmedos o medios equivalentes después de em pastarlas hasta que se transfieren a los tanques de remojo o de formación. El remojo, que difiere de la inmersión principalmente en el mayor tiempo que se sumergen las placas, suele hacerse en tanques especiales. El tiempo requerido varía de unas cuantas horas a un día o más, lo que depende de la fuerza de la solución. La gravedad específica de la solución decae rápidamente al principio, pero el índice aumenta al pasar el tiempo. Esta disminución de la gravedad específica sirve de indicación sobre la cantidad de sulfato de plomo formado en la placa. Como se conocen la fuerza y el volumen inicial de la solución, pueden hacerse -- cálculos razonables exactos si se hace corrección para la dilución del ácido por la humedad en las placas y para la evaporación. El tiempo se reduce si el ácido es relativamente fuerte, pero se forma más sulfato de plomo cuando se usan soluciones más débiles, a condición de que se deje suficiente tiempo para que el ácido penetre en las placas. En la siguiente tabla se dan los resultados de diversos experimentos sobre pequeñas placas remojadas en soluciones de fuerza media. Evidentemente, una gravedad específica de 1.250 es demasiado elevada y de 1.050 es demasiado reducida. El tiempo de remojo varía con el espesor de las placas. Si se omite el proceso de remojo, las placas pueden ir directamente del empastado a los tanques de formación.

TABLA V. PESO DEL ACIDO CONSUMIDO DURANTE EL PROCESO DE REMOJO.

(El peso se da en gramos para un Sp. Gr. de 1.250 a -- 1.050, 27°C)

Tiempo	1.250	1.200	1.150	1.100	1.050
hr	Sp. Gr.	Sp. Gr.	Sp.Gr.	Sp. Gr.	Sp. Gr.
2	1.99	2.50	2.27	1.57	0.96
5	2.39	2.82	3.27	2.59	1.50

21	3.12	3.46	4.28	4.83	4.50
45	3.23	3.48	4.92	5.22	5.31

OTROS MATERIALES USADOS EN EL EMPASTADO DE LAS PLACAS.

Se ha producido un compuesto de plomo, el cual consiste en 20 % de óxido de plomo y 80 % de sulfato de plomo combinados químicamente; dicho compuesto se conoce con el nombre de "superita" y se usa con los óxidos ordinarios de plomo para producir la pasta con el objeto de aumentar el volumen. Puede mezclarse de 5 a 10 % de este material con los óxidos de plomo, para después formarlo en el material activo de las placas. De manera semejante se usa el sulfato precipitado de plomo.

Ocasionalmente se usaron endurecedores y aglomerantes en la preparación de la pasta para aumentar la coherencia y dureza de la placa. Con este fin se ha usado una gran variedad de sustancias. Probablemente, las más conocidas de ellas son la glicerina u el H_2CO_3 para hacer placas duras, pero en la actualidad se sigue la práctica de controlar la dureza de la placa mediante el procesamiento correcto de los óxidos y las soluciones en lugar de recurrir al empleo de endurecedores.

En la preparación de las pastas se usaron algunas veces --- otra clase de materiales, llamados agentes de porosidad. El ---- $MgSO_4$ es la más conocida de ellas, pero se han usado otros sulfatos, y también el azúcar. La pasta de $MgSO_4$ tiene buena acción cimentadora debido a la estructura cristalina que se forma al secarse la pasta, pero parece faltar una reacción como la que se realiza con el $(NH_4)_2SO_4$.

OTRAS CLASES DE PASTAS.

Además de las pastas de uso común que se han descrito, hay algunas otras que merecen ser consideradas brevemente. Una de -- ellas es la llamada pasta de sulfato de plomo, que se hace con sulfato de plomo mezclado con NH_4OH . Esta pasta es una masa espesa que se endurece al secarse. La placa se forma en un baño de sulfato de amonio que contiene un pequeño porcentaje de amonio -

libre. En este baño el sulfato puede reducirse a la forma de plomo esponjoso, y las placas positivas se preparan por oxidación de las negativas. La pasta de glicerina consiste en 75 partes de litargirio, aproximadamente, mezcladas con 25 partes de glicerina. Esta pasta forma una placa excepcionalmente dura. La pasta de cloruro de plomo suele vaciarse en la forma requerida con 10% de $ZnCl_2$. La pasta de $PbCO_3$ se hace a partir del carbonato básico o normal de plomo y óxido de plomo, y se le da forma de pasta en una solución alcalina. Las placas negativas se preparan con esta pasta por reducción, y las placas positivas se preparan por oxidación de las placas negativas. Las pastas alcalinas se preparan con litargirio mezclado con una solución de potasa cáustica que tenga una gravedad específica de 1.10, más o menos.

C A P I T U L O III.

AGENTES DE ADICION PARA PLACAS NEGATIVAS DE ACUMULADORES PLOMO-ACIDO.

PROPOSITO Y EXTENCION O ALCANCE.

Este tema es la introducción a una serie de trabajos que se negocian con los resultados experimentales obtenidos para las -- pruebas de muchos compuestos organicos puros y otros materiales-- como " Expansores " en las placas negativas de los acumuladores-- plomo-ácido. El objetivo de esta introducción en el presente re-- sumen a tratar de la materia en general de los agentes que se -- adicionan a las placas negativas, las razones que han sido neces-- sarias, como agregamos a la placa y algunas de las ideas avanza-- das explicando como funcionan aunque " Expansores " pueden ser -- la clase más importante de agentes de adición.

En esta serie de trabajos el uso del término " Agente de -- Adición " es referido al indicio de materiales o compuestos meno-- res que tienden a agregarse para producir efectos especificos. -- El término de " Expansores " es usado para nombrar a un grupo es-- pecial de agentes de adición que producen un incremento en el vo-- lumen aparente del material activo negativo después de un ciclo-- y que se intenta incrementar a bajas temperaturas, en proporción a la capacidad de alta descarga en las placas negativas. Agentes de carga, como el H_2SO_4 , que hace posible la producción de mate-- riales activos de baja densidad que no se consideran como espan-- sores.¹⁹

El historial de la experiencia para el uso de agentes de -- adición.

19.- Everett Ritchie." Addition Agents for negative plates of -- lead-acid Storage Batteries." The Electrochemical Soc. Pre-- print. 92-34. 416-443. 1947

La historia de el desarrollo y el uso de los agentes de adición lleva dentro de la ayuda los defectos y fallas en los acumuladores de plomo-ácido y las dificultades de manufactura encontradas en ésta evolución. El desarrollo desde poco más o menos de 1881 cuando el tipo de placa empastada de la batería fué inventado, casi simultaneamente por C. A. Faure en Francia y C. H. Brush en América, teniendo a continuación a lo largo de estas mejoras líneas: (A) diseño mecánico de las rejillas, recipientes, separadores y otras partes, (B) producción controlada de óxidos de plomo y otros compuestos de plomo para uso como material activo; (C) Ingeniería de proceso y el efecto de variables de manufactura en el producto. (D) agentes de adición a desarrollar las propiedades específicas deseadas.

TIPO DE FRACASOS DEBIDOS AL MATERIAL ACTIVO.

Aparte de las causas puramente mecánicas, varios fracasos en las baterías son debidos a las pérdidas de capacidad estando cada material activo positivo o negativo. El típico fracaso en los materiales activos positivos son de dos tipos: (A) El material activo es también suave y quebradizo de la placa y eventualmente el sedimento bien puede contener el fundamento de asentarse completamente produciendo un corto. El material activo finalmente dividido cubre desde la placa positiva, estando suspendido un tiempo en el electrolito y contribuirá al crecimiento del plomo esponjoso en árboles en la placa negativa, que puede también producir cortos. La capacidad de la celda decrecerá como en la placa positiva cubriéndose este material activo (B) cuando el material activo es también denso y duro, los cambios en el volumen del material activo sobre el ciclo hace deformar la rejilla de modo que ocurra un doblamiento, causando cortos del separador y cortos de la celda.

Las fallas de las placas negativas se deben a los cambios de la estructura del material activo (plomo esponjoso). Bajo condiciones de servicio el material activo disminuirá, se romperá y su textura en ausencia de los agentes de adición será rápidamente granular ó arenosa. En estas condiciones la placa negati

va perderá mucha de su capacidad original en el porcentaje a alta descarga pero tiene una capacidad considerable a porcentajes-bajos.

RAZONES PARA USAR AGENTES DE ADICION.

Anteriormente tenían dificultades de varias clases en la manufactura de las baterías. Las características de la placa están actualmente bastante controladas por la selección y el manteni--miento del material activo apropiado, la densidad en la placa durante la manufactura y esto acompañado a su vez por el uso apropiado del H_2SO_4 como un agente importante.

La razón más importantes del uso actual de agentes de adi--ción en el material activo negativo, es aumentar la capacidad a-bajas temperaturas y a altos porcentajes de descarga. Otras razo-nes son producir placas resistentes, mejorar la adhesión del ma-terial activo en la rejilla, aumentar la conductividad de la ma-sa activa, efectuar un control en la operación de secado, contro-lar los voltajes de sobrecarga y reducir la corrosión de la reji-lla positiva. Sería muy ventajoso encontrar agente que pudieran-aumentar el porcentaje de difusión o reducir la viscosidad del - H_2SO_4 a bajas temperaturas sin que vaya acompañado de algún efec-to nocivo.

AGENTES DE ADICION Y SU USO.

1.- Metodos para usar los AGENTES DE ADICION

La forma en que se usan los agentes de adición dependerá de su estado físico y que sean solubles o no en H_2SO_4 diluido. Normalmente pueden adicionarse en cualquier etapa del proceso de manufactura, además puede adicionarse en un paso y posteriormente-eliminarse completamente sin haber tenido ningún efecto en la estructura física del material activo. Los métodos de adición para varios tipos de agentes son:

A.- Si es un gas, puede adsorberse en la pasta o en la pla-

ca en cualquier etapa de la manufactura. El dióxido de carbono es el ejemplo típico y frecuentemente es adicionado a la atmósfera de una placa secada sobre hornos para prevenir el rompimiento.

B.- Si es un líquido o una solución de una sal soluble, puede adicionarse a:

- (a) Al material activo cuando se está mezclando la pasta.
- (b) Si es soluble en ácido, puede adicionarse a la superficie o sumergiendola en el ácido.
- (c) Al formarse el electrólito.
- (d) Al terminar el electrólito de la batería.

C.- Si es un sólido, puede adicionarse como un polvo fino a:

- (a) Al material activo seco, cuando se está haciendo la pasta.
- (b) Al compuesto que contiene (1) o (2) del que están hechos los separadores.

2.- AGRUPACION DE LOS AGENTES DE ADICION POR SU FUNCION.

Los agentes de adición se agrupan de acuerdo con el efecto que se espera que produzcan en la batería. Algunos agentes pueden producir varios efectos y así aparecen en varios grupos.

A.- Agentes de adición para aumentar la fuerza mecánica en las placas. El desarrollo de la fuerza mecánica de las placas se fué probado por tres tipos de agentes:

(1) El uso de empastadores (tales como yeso de paris, la ca, cera de abejas, silicato de sodio ó potasio, alquitrán líquido y caucho), forman una red porosa o una armazón dentro del material activo. Mientras esos agentes produzcan placas resistentes, la presencia de una cantidad apreciable de material inerte no conductor, también, reducen la capacidad de la placa, al reducir la cantidad de material activo.

(2) Los materiales fibrosos que pueden reforzar al material activo se usaron para prevenir el desarrollo de grietas por

contracción. Entre estos materiales se probaron, la lana de vidrio, cabello, fibras de algodón, asbestos y plumas. Se han obtenido algunas ventajas reales al usar las fibras apropiadamente con este propósito.

(3) Se usaron agentes de adición Volátiles o Solubles los cuales producían una fuerte unión con la placa pero a la vez se eliminaba rápidamente. A este tipo corresponde el $ZnSO_4$, MgO , $MgSO_4$, glicerina, glicol, $Al_2(SO_4)_3$, CO_2 , $(NH_4)_2SO_4$ y $NaHSO_4$. Actualmente este tipo de agentes no se utilizan mucho, pero un gran número de buenas baterías se han fabricado usando tales materiales.

B.- AGENTES DE ADICION QUE AUMENTAN LA POROSIDAD DEL MATERIAL ACTIVO. De acuerdo con las patentes, la porosidad de una masa de material activo puede incrementarse por uno o varios métodos.

(1) Fibras que actúan como pabito para suplir la capilaridad de los canales a través de los cuales, el electrólito puede viajar.

(2) Las partículas porosas tales como polvo de madera y tierras diatomáceas, las que tienden a provocar la difusión para prevenir que se tapen completamente los poros internos o huecos.

(3) La porosidad de la placa aumenta al eliminar el agente que sea soluble, tales materiales son como $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 ó K_2SO_4 .

(4) También se usaron materiales como el polvo de madera que se descompone lentamente en contacto con el electrólito y -- que en relación a eso, mantiene un cierto grado de porosidad al alinearlos.

C.- AGENTES DE ADICION COMO NUCLEOS DE CRISTALIZACION DEL -

SULFATO DE PLOMO.

Los agentes CRISTALIZABLES en el mismo sistema como el sulfato de plomo y con dimensiones similares a la celda unitaria, provocan la acumulación del sulfato de plomo en la ausencia de partículas de plomo esponjoso. Estos agentes pueden tener solubilidades del mismo orden que el sulfato de plomo y bario, así como el sulfato de estroncio, los cuales deben reunir ciertos requerimientos. El uso tanto del sulfato de plomo normal como el básico en la composición del material activo también ha sido patentado. Su uso en cantidades apreciables, permite una baja en la mezcla de ácidos que se usan.

D.- AGENTES PARA ESTABILIZAR LA ESTRUCTURA DEL PLOMO ESPONJOSO.

La estructura del plomo esponjoso de una placa negativa formada se asemeja a un gel en un número de pasos. Sus partículas crecen teniendo como resultado una disminución en el volumen aparente y la producción de grietas. Los agentes que tienden a estabilizar la estructura original ó que actúan como agentes dispersantes de cualquier partícula grande que pueda estar presente en cada gel, en los materiales que forman al gel o en los respectivos compuestos. Los agentes representativos que se han tratado son como sigue:

(1) Gels

(a) INORGANICAS; Sílica y gels de aluminio.

(b) ORGANICAS; cola, gelatina, almidón, y preparaciones en polvo.

(2) ESTABILIZADORES.

(a) Compuestos puros. Esta en discusión el efecto de ciertos iones organicos. Se han probado muchos compuestos orgánicos puros, particularmente los fenoles y compuestos homólogos.

(b) SUSTANCIAS NATURALES.

(a) Sin previo tratamiento químico.- Las más frecuentemente usadas son los materiales de plantas de los cuales una gran variedad se han ensayado, materiales tales como madera, paja, cortezas, cáñamo, algodón, etc. así como materiales de origen animal, por ejemplo: lana, cabello y plumas.

(B) Con tratamiento Químico preliminar.- Los materiales de plantas y animales que se han mencionado arriba, pueden someterse a una gran variedad de tratamientos químicos antes de usarse. El producto final de muchos de estos tratamientos, así como la reacción con el electrólito es un material del tipo del " Acido húmico ".

E.- ADITIVOS PARA REDUCIR LA OXIDACION DEL PLOMO ESPONJOSO.

El plomo esponjoso que es el material activo de la placa negativa es muy fácilmente oxidable. La presencia de aditivos en el material activo que son poderosos agentes reductores pueden proteger al plomo esponjoso del oxígeno o de los compuestos oxidantes que pueden estar presentes en el electrólito. Se han usado agentes como el quinol, resocinol, pirogalol y otros.

Todo lo relacionado con la inhibición de la oxidación en esas patentes en las que se trata el aspecto mecánico, como en la eliminación, no hay contacto con la placa negativa, y también el uso de carbón activado en la placa positiva para prevenir el escape de oxígeno de su carga.

F.- ADITIVOS DIVERSOS. Dos tipos de aditivos que no se acomodan en los grupos anteriores, se discutirán así:

(1) INCREMENTAR LA CONDUCTIVIDAD DEL ELECTROLITO Y LA REACTIVIDAD DEL MATERIAL ACTIVO.

Se han realizado diversas pruebas para utilizar la propiedad de los materiales radiactivos para producir ionizaciones en sus alrededores por medio de las radiaciones emitidas. Por un continuo bombardeo radiactivo el electrólito podrá, por consi---

guiente, ser más altamente conductivo y el material activo, más reactivo, permitiendo que la batería se descargue a más altos porcentajes que lo normal. Los materiales radiactivos han sido patentados sin embargo cuando están incorporados en separadores de celuloide, en lana de vidrio insoluble, sales insolubles en el electrodo, y como sales solubles en el electrólito. La falta de información con respecto al uso práctico de este desarrollo es aprovechada por EVERETT y. RITCHIE.

(2) CONTROLAR LA SOBRECARGA EN LOS VOLTAJES DE LA CELDA.

La presencia de ciertos tipos de compuestos orgánicos en el material activo negativo puede causar la sobrecarga en el voltaje de las celdas haciendola más alta que lo normal que es de -- 2.5 Volts. Este puede ser un inconveniente por dos razones: si el voltaje del proceso de carga no puede aumentar, sería imposible cargar la batería y si el voltaje de carga puede aumentar, -- utilizando accesorios como la luz, podría quemarse rápidamente a causa del elevado voltaje de la línea. Se ha encontrado que la adición de cobalto, níquel o sulfato de telurio u otras sales para el electrólito para reducir el voltaje de sobrecarga. Estas sales se han ensayado cuando se adicionan al material activo y al electrólito.

III.- MECANISMO DE LA ACCION EXPANSORA.

A.- El motivo por el cual mejora la acción se debe al uso de expansores.

El elevado porcentaje en la capacidad de descarga de las baterías plomo-ácido que comunmente tiene litargirio negativo es -- mucho menor que la capacidad teórica y por el contrario la temperatura de descarga baja. El uso de expansores en la placa negativa hace posible la descarga de altos porcentajes según la capacidad teórica de la batería. Debe enfatizarse aquí que la capacidad adicional no proviene por sí misma del expansor, pero sí con el expansor mejora el aprovechamiento de la capacidad adicional. El mecanismo por el cual una pequeña cantidad del expansor puede doblar o triplicar la capacidad de la batería, involucra tanto --

fenómenos químicos como físicos.

B.- la capacidad negativa está limitada por la polarización. El estudio de los potenciales medidos en el electrodo negativo de cadmio durante la descarga a alto porcentaje, muestra que la capacidad está limitada (acoplándose comunmente el litargirio negativo con el promedio de la capacidad negativa) por la elevación en el voltaje del electrodo negativo de cadmio. Este aumento en el potencial del electrodo produce la disminución correspondiente en el voltaje de la celda y consecuentemente la disminución rápida de la corriente. Si después de haber descargado la batería a cualquier límite arbitrario de voltaje, se deja desocupado después de algún tiempo, puede jalar corriente adicional antes de que el límite del voltaje se alcance.

Está claro que de estos factores, la polarización de la placa negativa en la descarga, es la que limita la capacidad bajo las condiciones adecuadas.

La explicación de la acción del expansor muestra como pequeñas cantidades del material adicionado puede reducir la polarización de la placa negativa. La polarización del electrodo es el resultado directo de la reacción producida por la corriente en el electrodo. Cuando la velocidad de la reacción del electrodo es mayor que la velocidad a la cual se eliminan los productos de reacción, disminuye la velocidad de reacción del electrodo, disminuye también la corriente producida. La zona que está cerca del electrodo que contiene los productos de reacción será una barrera muy resistente. Se han realizado pruebas para mantener un flujo constante de corriente para disminuir la resistencia externa en el circuito de descarga incrementándose la diferencia de potencial en la sección de la barrera que es altamente resistente de acuerdo con la ley de OHM. Ese aumento en el voltaje se nota en el potencial negativo de cadmio cuando se descarga a corriente constante, puede usarse como índice del grado de polarización del electrodo negativo.

El sulfato de plomo se forma en el electrodo negativo durante la descarga. El electrólito que está en contacto con el electrodo, proporciona iones sulfato y el mantenimiento del flujo de corriente dependerá del movimiento de los iones sulfato hacia el electrodo por difusión. Según estos resultados, el electrodo estará rodeado por ácido el cual estará más diluido como producto de la reacción.

La ubicación y estructura física del sulfato de plomo formado en la reacción son factores importantes que influyen en el voltaje de polarización. Se ha probado que a bajos porcentajes de descarga el sulfato de plomo forma pequeños cristales separadores dentro de los huecos de las placas. A altos porcentajes de descarga aparentemente el sulfato de plomo forma una película delgada o un recubrimiento en la superficie de las partículas de plomo esponjoso y obviamente puede producir un rápido incremento en el voltaje de polarización. También puede incrementarse la polarización a bajas temperaturas debido a la disminución de la solubilidad del $PbSO_4$ en H_2SO_4 , y el aumento de la viscosidad del H_2SO_4 , puede reducir el porcentaje de difusión.

Willihnganz, concluyó de los datos de resistencia y de observaciones microscópicas que el mayor factor en la polarización del electrodo negativo, fué la producción de una solución sobresaturada de $PbSO_4$ estando en contacto con el electrodo de plomo. Su trabajo indica que a grandes porcentajes de descarga el $PbSO_4$ no cristaliza tan rápidamente como se forma, aumentándose enormemente la concentración del ión plomo. Esto no puede oponerse a los resultados encontrados por Clark y Rowan quienes concluyeron de un estudio realizado con indicios radiactivos que había muy poca ó ninguna transferencia de iones plomo durante la carga o descarga de cada placa. Es posible que la solución sobresaturada de $PbSO_4$ esté limitada casi por completo, por los poros del material activo y por consiguiente su migración pudiera ser sobre una microescala, lo cual no pudo ser medida por Clark y Rowan.

2.- NATURALEZA DE LAS PARTICULAS DE PLOMO ESPONJOSO.

Durante la formación de sulfato de plomo básico y de los óxidos de plomo de un litargirio negativo común, casi se reducen completamente a plomo esponjoso metálico. Es necesario discutir con detalle, si las propiedades de la placa negativa están íntimamente relacionados con la estructura del plomo esponjoso. Hay tres aspectos de las propiedades físicas de ésta esponja metálica que son: (1) la extensión del área superficial de las partículas, (2) El tamaño de las partículas, y la distribución de los tamaños y (3) la naturaleza de los huecos entre las partículas.

A.- Area Superficial. La baja temperatura para un elevado porcentaje en la capacidad de descarga, está comunicado por una cantidad determinada de materia activa negativa, no está muy incrementado por el aumento aparente de su superficie. Esto es para que la capacidad de las placas negativas en una 13-placa SLI de la batería será casi la misma que la capacidad del mismo peso de un material en una 17-placa de la batería. Es cierto que la capacidad de la placa 17 de la batería será un poco mejor que la del conjunto debido a que tiene mayor efectividad a utilizar el material activo positivo. El cambio de celdas de 13 a 17 placas, representa un incremento del 28.5 % en el area de la placa negativa y del 33.3 % en el area de la placa positiva. Este incremento en el area de la placa negativa, produce solamente una pequeña ganancia en la capacidad para un peso dado del material negativo.

Aumentando el area superficial activa se reducirá el efecto de polarización a una velocidad de descarga dada a la disminución de la densidad de la corriente por unidad de superficie activa. Esto resultará en la reacción del electrodo negativo haciendo posible que esto proceda por un largo tiempo antes que los productos de la reacción formen una barrera efectiva o con una mayor superficie en contacto con el electrólito puede tener lugar más lentamente el agotamiento del ácido en la superficie del electrodo, por lo tanto la difusión será más efectiva en la eliminación de los productos de reacción, en ácido nuevo.

Como el área superficial total de las partículas aumenta rápidamente y su diámetro disminuye, la capacidad extra se hace posible gracias a los expansores, puede ser un resultado directo del aumento tan grande de la superficie del material activo.

B.- TAMAÑO DE LA PARTICULA. El tamaño de la partícula del plomo esponjoso, determina la extensión del área de la superficie activa. Si las placas de litargirio negativo, tienen el mismo peso del material activo, están hechas tanto de cuarzo, como de finas películas de litargirio, que tendrán una elevada capacidad a bajas temperaturas y a elevados porcentaje de descarga.

El siguiente mecanismo puede ser aquel por el cual los expansores pueden reducir el tamaño de la partícula del plomo esponjoso. Los expansores orgánicos se adsorben en la superficie de las partículas de plomo durante la formación del material activo. En la descarga las partículas de plomo están parcialmente recubiertas con una película de sulfato de plomo la cual es porosa por la razón de que adsorbe el expansor orgánico. En la carga, el sulfato de plomo es reducido a plomo metálico pero una parte se separa por una película de compuesto orgánico forme por adición o por adsorción un compuesto químico con el plomo. El agente orgánico solo es transportado durante la carga y descarga de tal manera que en la carga, el plomo resientemente-reducido también se cubre parcialmente con una película de expansor.

Al examinar microscópicamente y con rayos X las placas negativas (Que contengan expansores orgánicos) después de haber estado en servicio, muestra que las partículas son extremadamente finas. Biet, Peitchard y Daily opinaron con respecto a los resultados obtenidos con sus expansores, que: " Los análisis con rayos X de la placa negativa muestran definitivamente que las partículas de plomo tienen un constante crecimiento cuando no se usan agentes, tal crecimiento deteriora gradualmente a la placa y va disminuyendo su capacidad eléctrica. Cuando se usa -

la lignina del ácido sulfónico como aditivo, en la pequeña varia
ción del porcentaje de crecimiento de los cristales de plomo es-
inhibida y previene totalmente la vida de la placa de la batería!

C.- HUECOS Y POROSIDAD. Si la mayor parte de la superficie-
está en contacto con el electrólito las partículas de pequeño ta-
maño y la gran actividad en el área superficial, pueden ser efec-
tivas para la producción de corriente. Esto necesita una separa-
ción parcial de las partículas de tal manera que el volumen apa-
rente de la esponja es considerablemente mayor que el volumen to-
tal de las partículas de plomo de las cuales está formada.

La " Porosidad " del material activo es el porcentaje del -
volumen total aparente ocupado por los huecos. Para un volumen -
definitivo del material activo aplomado, la porosidad solo puede
aumentar, al aumentar el volumen total aparente el cual disminu-
irá la densidad de la pasta. Una lectura cuidadosa de varias pa-
tentes que hablan del " aumento de porosidad " muestran que ac-
tualmente que muchos inventores tenían en mente el mantenimiento
de los huecos o los canales de difusión en el material activo, -
mejor que la producción de material activo de baja densidad con-
un elevado porcentaje de huecos. Otras patentes tienen por obje-
to producir muchos huecos pequeñísimos en lugar de un corto núme-
ro de huecos grandes, esto es hablar también de un incremento en
la porosidad.

La molécula de ácido sulfúrico, o del ión sulfato es hidra-
tada o solvatada y como el grado de solvatación está determinado
por la temperatura y concentración, su diámetro efectivo variará
de acuerdo con ésto. Esto elimina que una molécula de H_2SO_4 a --
temperaturas ordinarias puede pasar con facilidad a través de --
una cavidad lo cual no puede admitirse a bajas temperaturas. Por
lo tanto hay un límite inferior definido para la partícula y un-
tamaño del poro, el cual está en relación con el diámetro del --
ácido sulfúrico hidratado, ionizado. El aumento rápido de la vis-
cosidad del ácido sulfúrico con disminución en la temperatura, es

tá relacionada con el grado de hidratación, pero también puede incluir el conjunto molecular.

El volúmen total de los huecos en la placa expresado en por ciento como porosidad es importante puesto que representa el almacenamiento del ácido dentro de la placa y disponible para producir corriente en el instante en que el circuito se cierra. Si la porosidad de la placa también es elevada, el plomo esponjoso presente, será insuficiente para permitirle a la placa la capacidad deseada. Se ha mencionado la oportunidad de descargarse por sí sola que es mayor con más estructuras porosas lo que permite una mayor actividad de la superficie para estar en contacto con el ácido. Las placas negativas óptimas deberán tener un perfecto balanceo entre los volúmenes totales de las partículas de plomo y los huecos entre los tamaños de las partículas individuales de plomo y los huecos, y la superficie total activa.

3.- PREVENCIÓN DE LAS REACCIONES SECUNDARIAS NOCIVAS.

La eficiencia de una batería plomo-ácido puede estar reducida por la presencia de ciertas reacciones secundarias nocivas. Una de ellas es la oxidación del plomo esponjoso del material activo negativo por la disolución del oxígeno del electrólito cuando la celda esté en circuito abierto. El efecto de la oxidación es muy aparente durante la formación de una celda que tiene un gran exceso de material activo negativo, como el oxígeno que se forma en la placa positiva y que es eliminado, puede pasar casi completamente a la formación de la negativa. El fenómeno inverso también ocurre y un balance entre el material activo positivo y el negativo es el mejor camino para evitarlo.

A bajas temperaturas la solubilidad del oxígeno es lo suficientemente elevada como para que el oxígeno que queda en un litro de electrólito al final de la carga debe ser suficiente para oxidar un área grande de la superficie del plomo esponjoso, este bastaría para las superficies activas más expuestas. Esta posibilidad debe representar una pérdida considerable de la capaci-

dad a velocidades altas de descarga y debe presentar en tales características como " cinco segundos de voltaje."

La carga de las celdas plomo-ácido debe ser a bajas temperaturas, a corriente elevada, y elevada densidad del plomo para tener una concentración apreciable tanto de peróxido de hidrógeno como del ión persulfato. Estos productos probablemente también estén presentes en pequeñas cantidades a temperaturas elevadas, estos rastros de producto, aunque estén presentes solo por un tiempo corto, pueden tener un efecto oxidante, considerablemente fuerte sobre el plomo esponjoso, lo que puede contribuir en la disolución del oxígeno unicamente.

Es posible que el plomo esponjoso pueda protegerse del ataque por esos oxígenos transportadores de carga, si se encuentran rastros de compuestos más fácilmente oxidables que el plomo, en la masa del plomo esponjoso. Es posible que el mecanismo esté relacionado con los inhibidores de auto-oxidación usados para prevenir la oxidación de muchos materiales orgánicos. El uso de inhibidores orgánicos de corrosión son semejantes a los que se usan para proteger el hierro cuando se efectúa el decapaje. Muchos de los expansores tienen definitivamente propiedades reductoras y algunos de ellos son también antioxidantes efectivos a inhibidores de corrosión. Diversas series de compuestos entre los cuales están incluidos en series regulares los potenciales de óxido-reducción, muestran como los expansores mejoran las propiedades de las baterías al mismo tiempo que aumentan la acción reductora. Entre estas series están el catecol, resorcinol y quinol.

La mayoría de los compuestos fenólicos, así como muchos otros compuestos orgánicos hidroxílicos son fuertemente reductores, y la presencia de grupos oxhidrilo puede ser demostrada en materiales del tipo del ácido húmico, lignina, celulosa, almidón y otros materiales.

IV.- EXPANSORES DERIVADOS DE LA MADERA.

Una de las primeras patentes que mencionan el uso de la madera como un aditivo en las placas negativas es la de TOBIANSKY- en 1899. Patentes posteriores se basaron en parte en el tamaño de partícula de la tierra de madera, según concluyeron CHAMBERLAIN y WILLARD. La tierra que se prefiere en estas patentes son las de encino, cipres o alguna tierra que contenga una cantidad relativamente pequeña de tierras ácidas o resinas.

En las preparaciones que se describen a continuación, es obvio que la relación de los productos que se obtienen y en algún momento, la naturaleza de los mismos depende de la clase de tierra usada.²⁰

A.- LIGNINA. La composición elemental del complejo de lignina varía según la fuente de que proviene y con el método empleado para aislarlo. Está reconocido que los grupos metoxilo (OCH_3) están presentes en la molécula que va unida a un núcleo aromático por un eter. Están presentes los grupos hidroxilo, tal vez como grupos fenólicos unicamente aunque posiblemente también como grupos enólicos o grupos terciarios. La prueba para demostrar la presencia de los grupos enólicos y los grupos carbonilo es contradictoria.

La preparación de la lignina y derivados de la madera se efectúan en varios pasos pero puede resumirse en dos clases. La lignina queda como residuo después de efectuar una hidrólisis y extracción de la celulosa y otros componentes, o bien puede extraerse de los derivados de la lignina y precipitarla después, de su solución. Ambos métodos han sido usados en la preparación de dilatadores para baterías que son:

1.- El residuo que queda después de que la madera se ha extraído en frío ó hidrolizada en caliente, con H_2SO_4 al 72 %.

20.- O.W. Hisey, " Wood CHEMISTRY ". Wise and puldished by Reinhold Publishing Co. Caps. 7-22.716-733 (1944).

2.- El precipitado obtenido es una solución acidificada de lignina alcalinizada.

B.- LIGNOCELULOSA.- Este compuesto se presenta como un complejo de composición y estructura dudosa en la que la lignina es una combinación química con celulosa, y tal vez con otros carbohidratos, por medio de uniones éter o acetal. La lignocelulosa se puede definir como una madera " desgomada " de hecho la primera etapa en la preparación de los dilatadores a partir de madera, consiste en el tratamiento de la madera para eliminar las gomas solubles, grasas, aceites, azúcares resinas, y ácidos de la madera. Los acumuladores con separadores de madera después de tratarlos con alcalis diluidos también son lignocelulosa ó " Madera -- desgomada ".

El uso de lignocelulosa como dilatador en una batería, incluye lógicamente madera no tratada con poca cantidad de componentes extraños, así como estas preparaciones:

1.- El residuo que queda después de que la madera ha sido extraída en caliente, con agua caliente, o con solventes orgánicos como el alcohol o benceno.

2.- El residuo que queda después de que la madera ha sido hidrolizada con H_2SO_4 diluido.

C.- ACIDO LIGNOSULFONICO.- Más comunmente conocido como "licor negro", obtenido como subproducto en la preparación del sulfito de la pulpa de papel de madera. Cuando se trata la madera con una solución de bisulfito de calcio que contenga dióxido de azufre libre, la lignina de la madera reacciona dando un material soluble al que se le llamo ácido lignosulfónico. Como se dispone de grandes cantidades se ha hecho un gran esfuerzo para preparar dilatadores efectivos a partir de él. Esos esfuerzos se han hecho en tres ramas diferentes, ya que la publicación de una patente incluye el uso de los sólidos en el licor consumido.

(1) El licor negro esencialmente es una solución de una -

sal de calcio y según Biet, Pritchard y colaboradores no es satisfactoria para usarla en una batería. Sin embargo se han efectuado pruebas para producir una lignina muy pura del ácido sulfónico.

(2) Puede hacerse que el ácido lignosulfónico reaccione con amoníaco bajo ciertas condiciones de presión y temperatura - el uso de este producto también ha sido patentado.

(3) Se han preparado y analizado sales metálicas relativamente puras de la lignina del ácido sulfónico. Entre estas pueden mencionarse las de níquel, calcio, plomo y bario.

D.- LIGNINA DE ALCOHOL Y FENOL.- Se ha aislado la lignina sin usar en la extracción alcohol o fenol sino solamente sustancias que contengan grupos metoxilo. Si se han usado alcoholes o fenoles al final la lignina producida tendrá los grupos alcoxi o ariloxi usados en su aislamiento, se han preparado y patentado un gran número de estos productos para usar estas ligninas como expansores en las baterías, se han obtenido por hidrólisis de la madera con una pequeña cantidad de HCl en presencia de alcohol o fenol necesarios.

E.- LIGNINA ALCALINA.- La preparación de la pulpa de papel a partir de madera se hace por medio de el " proceso Soda ", incluye el cocimiento de la madera con cerca del 20 % de su peso de alcali durante 4 a 6 hrs. a temperaturas de 165-175°C, los productos estan impuros con celulosa ó " pulpa soda " y un licor negro que contiene la lignina alcalina, se degrada la celulosa y los carbohidratos y las sales de sodio de varios ácidos orgánicos que están presentes o que se formaron durante el cocimiento.

La lignina alcalina en solución cáustica puede ser precipitada por acidificación y se han preparado dos fracciones, habiéndose identificado como lignina alcalina A y lignina alcalina B,-

por sus solubilidades en dioxano-eter y sus relaciones de oxhi - drilo fenólico a grupos metoxilo. Los expansores de las baterías basadas en lignina alcalina es una mezcla de ambas ligninas y -- contiene también un poco de los productos de degradación de la - celulosa y la lignina.

F.- CELULOSA. " La Alfa-celulosa, es la parte más estable - de la celulosa y se define en base de su insolubilidad en Na OH- al 17.5 % a 20°C. Aun no está definida esta identidad química - pero si se ha definido convenientemente esta fracción de la celu - losa. Tratamientos continuos con alcali, incrementando la cantida - dad de celulosa que va en la solución.

La fracción del alfa-celulosa es muy semejante a las fibras de algodón en muchas de sus propiedades. Por análisis de diver-- sos blanqueadores de la pulpa de papel muestran los siguientes - contenidos: pulpa Alfa 93.4 %, pulpa sulfito. 84.4 %. Pulpa soda 71.1 % pulpa Kraft 82.8 %.

La celulosa es el tema de varias patentes de expansores, -- aunque también hay algunas que se refieren al papel o a la pulpa de papel de varios tipos. Uno de los primeros expansores orgáni - cos es conocido con el nombre de " expansor Goo " que fué una mo - dificación de la celulosa que se preparó remojando la pulpa de - madera en H₂SO₄ conc. y precipitando el producto por una dilue-- ción con agua. También se usaron otros materiales celulosicos ta - les como papél para periódico, polvo de madera y fibra de algo-- dón.

G.- CELULOSA HIDRATADA O ALCALINA.- La reacción entre la ce - lulosa y las soluciones de hidróxido de sodio de varias concen-- traciones y temperaturas producen un grán número de fracciones - llamadas " Celulosas-Alcalinas " De esta o éstas fracciones llama - das por Hess y Gunderhann como celulosa alcalina III y IV tie - nen estructuras como de rejillas muy cerradas así como la celu - losa hidratada llamada comunmente celulosa mercerizada.



En las baterías cuyo expansor es la celulosa, es muy probable que en realidad sea hidratado de celulosa, aunque en la descripción de la patente se le llama hidrocélulosa la cual se obtuvo tratando la madera con una solución acuosa de BaS. Posteriormente este producto se trató con una solución de Na_2SO_3 para precipitar el BaSO_4 con toda la masa orgánica. La lignina alcalina y otros derivados solubles se forman en el residuo alcalino.

H.- HIDROCELULOSA.- Las " Hidrocélulosas " son compuestos heterogéneos, insolubles en agua fría, la mezcla de productos de la fisión de la celulosa, resultan de la hidrólisis del material celulósico en presencia de un exceso de iones H. La hidrocélulosa se obtiene en forma de mezcla, no como producto puro.

La hidrocélulosa que se usa como expansor en las baterías se ha obtenido diluyendo con agua una solución de celulosa en H_2SO_4 conc. y caliente, o por dilución de una solución de ácido concentrado frío, ésta solución ya debe tener algún tiempo, como por ejemplo en la producción de " expansores goo ". Las extracciones de la madera usando ácidos diluidos calientes, producen indudablemente algo de hidrocélulosa.

I.- Oxícélulosa. Cuando la celulosa se somete a agentes oxidantes, se obtiene una mezcla de compuestos de donde la porción que es insoluble en agua se le denomina oxícélulosa.

Aunque es casi seguro que hay algo de oxícélulosa presente en muchos expansores, esto solamente se menciona en algunas Patentes.

J.- HEMICELULOSA.- La definición del término hemicélulosa es menos precisa que la mayoría de otros constituyentes de plantas y se basa en gran parte, en sus propiedades. Esto normalmente está limitado para los polisacáridos solubles en alcalis, para los componentes de azúcares hidrolizables por ácidos diluidos y azúcares ácidos. Sin embargo esta es insuficiente a menos que se conozca un extracto alcalino de madera que pueda contener pé-

lisacáridos fundamentalmente de dos tipos diferentes, los polisacáridos que invariablemente contienen grupos urónicos, y polisacáridos de cadenas cortas derivadas de la celulosa y conocida como " celulosans". La primera puede describirse como " hemicelulosas poli-urónidas ", y son componentes ínfimos de la madera.

El ácido algínico, que es un ácido urónico obtenido de las algas marinas, se ha patentado para usarlo como un aditivo en la placa negativa. Las celulosans que son rápidamente hidrolizables pueden formar pentosas y furfural. La presencia de furfural en los expansores de las baterías, se reconocía hace algún tiempo.

K.- DATOS ANALITICOS DE LA MADERA. La variación en los análisis de varias especies de madera, se muestran en la siguiente tabla con respecto a la celulosa, la lignina y el ácido acético, el cual es típico de un grupo de maderas ácidas, y pentosas las que indican la cantidad de hemicelulosa y oxichelulosa que hay en la madera. Estos datos fueron recopilados por Wise, de el libro -- " Química de la madera ", pag. 658,660 y 661.

TABLA VI

Madera.	Acido.	total.	Celulosa	Lignina
	Acetico	Pentosas		
Pino amarillo del oeste	1.09 %	8.97 %	57.41 %	26.65 %
Pino blanco del oeste	1.03	10.19	59.71	26.44
Corteza curtida del oeste	5.23	19.59	58.03	24.85
Balsa	5.80	18.51	54.15	26.50
Roble blanco	2.87	23.30	50.88	31.88
Cipres	0.55	11.85	52.02	33.91

3.- EXPANSORES DE SUSTANCIAS HUMICAS.

A.- INTRODUCCION.- Las tierras fértiles contienen humus, que son un tipo especial de materiales orgánicas, además de los-

componentes minerales. El origen del humus está en la degradación microbiana del tejido de las plantas bajo condiciones de ataque, tanto aeróbicas como aneróbicas. Estos materiales juegan un papel importante como tierras coloidales y también como buffers para prevenir cambios muy bruscos y grandes en el p^H de la tierra. Obviamente, existe una gran variedad de productos y son posibles pasos intermedios cuando se considera la gran variedad de materiales iniciales así como las condiciones necesarias.

La naturaleza exacta del humus, así como su preparación y los compuestos que pueden obtenerse de él, han sido objeto de mucho estudio y discusión. Se han aislado los siguientes compuestos a partir del humus: hidrocarburos de la parafina, esteroides, grasas, ceras, ésteres, ácidos orgánicos, aldehídos orgánicos. Junto con estos compuestos identificados que dan en el análisis alrededor del 40 a 50 % del contenido original de carbón no considerados en fracciones insolubles y no identificadas. El humus representa productos de degradación de la celulosa, lignina y otros componentes de la planta original. Aunque la lignina es más resistente para el proceso de humificación que la celulosa o los carbohidratos, el humus tiene una relación más íntima con la lignina que con la celulosa.

Las patentes sobre expansores que están basadas en material húmico deben tener validez para el método de preparación descrito por los materiales usados. Las preparaciones difieren mucho en las propiedades y es el sistema de nomenclatura la causa de mucha confusión.

B.- CLASIFICACION. La siguiente clasificación tiene principalmente un valor histórico ya que no proporciona datos para identificar compuestos químicos específicos:

SOLUBLES EN ALCALIS

NO PRECIPITADOS por ácidos.

ACIDO CRENICO. (También llamado ácido apro

crénico y ácido fulvico).

PRECIPITADOS POR ACIDOS.

Producto de un ataque Microbiano Anaeróbico.

ACIDO HUMICO (cuerpos negros)

Producto de un ataque Microbiano Aeróbico.

Acido Ulmico (Cuerpos café)

Soluble en Alcohol.

Acido Hymatomelánico

Insoluble en Alcalis

Huminas.

C.- PREPARACION Y USO. Las sustancias húmicas artificiales pueden prepararse por oxidación de fenoles y sus homólogos así como por la degradación de carbohidratos, lignina o lignocelulosa. Los materiales húmicos también pueden extraerse de plantas o de sustancias leñosas que ataquen por micro-organismos tales como estiercol ó abonos artificiales, casca, turba, tierra vegetal y carbón lignita. Una pirólisis controlada de carbohidratos, como el almidón, azúcar dará un producto caramelizado que también producirá materiales intimamente relacionados con ciertos materiales húmicos.

El primer consumidor de materiales húmicos como aditivos en las placas negativas probablemente fué Pescetto en 1898, -- SCHANSCHIEFF en 1899 y por Butler y May en 1902. Pescetto hizo reaccionar azúcar con H_2SO_4 conc. y llamó al producto ulmato de ulmina. Bijur encontró en 1908 que la eficiencia del Planté negativo pueden improvisarse sumergiendola en solución de azúcar, secandolo y cociendo a suficiente temperatura para carbonizar la azúcar. En muchas otras patentes anteriores se discute la -- preparación y uso del carbón bajo tales condiciones que su producto actual seguramente fué un material húmico mejor que el -- carbón elemental actual.

El uso de materiales tales como azúcar, almidón, materia--

les húmicos, carbohidratos, fenoles, taninos, madera, corcho, paja, cortezas, algas marinas, hierbas, etc. se revelaron en patentes antes de 1900. Aunque es cierto que muchas de esas patentes anteriores describen esos materiales como agentes empastadores o que producen porosidad, la explicación en las patentes no es tan importante para nuestra actual consideración, puesto que la simple mención de esos materiales que tienen valor cuando se usa en pequeñas cantidades en el material activo, tiene la misma importancia.

El efecto de los productos de descomposición de las plantas fué reconocido por Leon Gagnaux en 1909 y publicado en 1928. El Artículo original no fué posible obtenerlo, pero el resumen que se publica en " CHEMICAL ABSTRACTS " es lo suficientemente importante como para justificar completamente la copia. " Proceso para mantener o renovar la actividad de las placas negativas en -- los acumuladores de plomo ". Al tratar ciertas sustancias orgánicas tales como resinas, almidones, aceites, grasas, hidrocarburos, etc. , con H_2SO_4 conc. en caliente se forman ciertos productos, los que al adicionarlos al electrólito en los acumuladores (cerca de 2 a 4 g/l), mantiene, aumenta ó renova la actividad de las placas negativas. La actividad puede renovarse continuamente por medio de adiciones repetidas. Lo anterior no tiene --- ningún efecto nocivo sobre las placas positivas, pero por el contrario retarda la desintegración. El material no sulfonado puede adicionarse a las placas durante el curso de la manufactura, ya sea solos o juntos con el material inerte generalmente usado, -- sulfonandose durante la carga de la batería. Las placas negativas preparadas por el proceso Planté pueden tratarse ya sea reduciendo un electrólito que contenga una cierta cantidad de productos sulfonados o sumergiéndole después de la reducción en una -- solución concentrada del producto no sulfonado, secando, sumergiéndolo después en H_2SO_4 a una temperatura bastante elevada para carbonizar y sulfonar la sustancia.

4.- EXPANSORES DE LA DESTILACION DESTRUCTIVA DE LA MADERA Y DEL CARBON.

Sin embargo, aunque no es de gran importancia práctica, es de gran interés que muchos de los tipos de productos producidos por la destilación destructiva de la madera y del carbón no se han patentado para usarlos como aditivos en baterías.

V.- USOS PRACTICOS DE LOS EXPANSORES.

Actualmente, la composición de las placas negativas es la siguiente: Sulfato de Bario, normalmente como un precipitado blanco, de 0.3-3.0 %, Negro de Humo, a un grado que es relativamente aceite libre y que es rápidamente humedecido por agua o por H_2SO_4 diluido, 0.05 % a 0.30 %. Expansores orgánicos es normalmente una modificación de la madera o de productos de plantas, de 0.05 % a 1.0 % Oxidos de plomo, u otros materiales con plomo, forman el residuo. En este rango de composición los sólidos de muchas formulaciones quedará finalmente como sigue: precipitado blanco 0.50 %; negro de humo 0.20 %; material orgánico 0.30 %. Materiales aplomados 99.0 %.

El uso de negro de humo parece de valor en la clarificación de la placa negativa en formación. Puede dar al material activo, la conductividad eléctrica necesaria durante la parte de formación fácilmente en que es permeable en un mínimo al ácido. Para el final de la formación el negro de humo parece ayudar el remover la película gris de la superficie ocasionalmente encontrada. El negro de humo es también usado en algunas plantas de manufactura de baterías para prevenir el error de que se lleguen a formar placas negativas por positivas. Esto se efectúa especialmente cuando se usan algunos óxidos de plomo o cuando la fórmula tiene poca cantidad de plomo rojo o que carece de él.

Se ha demostrado que el uso de materiales orgánicos con sulfato de Bario, tiene una especial ventaja, puesto que el sulfato de Bario parece estabilizar el efecto favorable que tiene el aditivo orgánico sobre un período largo, para alargar la vida, que si el sulfato de Bario estuviera ausente.

LISTA DE ADITIVOS.

La siguiente lista de materiales y compuestos fué recopilada de la bibliografía de las patentes. Se intentó hacer una lista con la mayoría de las patentes que se refieren a un agente, - así como aquellas patentes que reclaman al agente como invención propia. En algunos casos las referencias de las patentes pueden indicar los efectos nocivos producidos por usar un agente en --- particular y muchos de la misma lista son perjudiciales.

Se considera que la lista está muy incompleta, al menos en cuanto se refiere a las patentes U. S. que han interesado. Se revisaron los resúmenes del Journal OF THE CHEMICAL SOCIETY, y el ABSTRACTS CHEMICAL. La lista podía utilizarse como un índice de las referencias de las patentes sobre los agentes mencionados.

Acido Acético	Carbonato de Amonio
Acetona	Cloruro de Amonio
Acroleína	Cromato de Amonio
Agar Agar	Hidrosulfito de Amonio
Acido Acrílico	Hidróxido de Amonio
Almidón	Himatomelanato de Amonio
Alcohol Etilico	Persulfato de Amonio
Alcohol Metilico	Fosfato de Amonio
Alcohol Ligninico	Sulfato de Amonio
Acido Algínico	Anemonina
Alizarina	Antraceno
Alcali de Lignina	Antraceno, Acido Disulfónico
Tiosulfato Alcalino	Antraceno, Acido Monosulfónico
Alcoxy-Lignina	Atraquinona, Acido Monosulfónico
Alumina Gel	Antrol
Sulfato de Aluminio	Antimonio
Ambar	Oxido de Antimonio
Amoniaco	Sulfato de Antimonio
Alginato de Amonio	Sulfito de Antimonio
Acido Apocrínico	Acido Apocrínico
Ariloxo-Lignina	Asbestos

Asobotexin	Axiol
Baño	Bafin
Acetato de Bario	Carbonato de Bario
Humato de Bario	Lignosulfonato de Bario
Peróxido de Bario	Persulfato de Bario
Sacarinato de Bario	Sulfato de Bario
Corteza	Coke
Cera	Colodina
Acido Benzoico	Columbina
Beta-naftol	Sulfato de Cobre
Oxido de Bismuto	Corcho
Sulfito de licor negro, amoniacal	Grano de masorca
Sulfito de licor negro, de hidrato	Cornina
Ceniza de Hueso	Corcina
Harina de Hueso	Algodón
Acido Botulinico	Acido Crénico
Brazilia-Brazilone	Cresol
Madera de Brazil	Creosota
Bromo-nitrotolueno	Cubelina
Acido Butirico	Cupremo
ESTERES DE ACIDO BUTIRICO	Madera Desgomada
Sulfato de Cadmio	Dextrina
Acetato de Calcio	Dinitro Banceno
Humato de Calcio	Acido Diftalico
Hidróxido de Calcio	Eloexantina
Nitrato de Calcio	Etilenglicol
Fosfato de Calcio	Plumas
Sulfato de Calcio	Desperdicio de Fieltro
Alcanfor	Fieltro de Lana
Cantaridina	Papel Filtro
Carbón	Lino
Dioxido de Carbono	Fluor
Carbol	Formaldehido
Carotina	Acido Formico
Cariofilina	Gomas Fosilizadas

Caspaicina	Tierra de Batán
Aceite de Castor, oxidizado	Furfural
Catecol	Gantisina
Celuloide	Gardenia
Celulosa	Gelatina
Celulosa mercerizada	Lana de vidrio
Celulosa Soluble	Glucosa
Carbón de Leña	Cola
Arcilla China	Glicerina
Crisofanina	Granos
Acido Cítrico	Grafito
Carbón de Piedra	Yerbas
Carbón de piedra Café	Goma arábica
Sulfato de Cobalto	Pelo
Hematina-Hematexilina	Hemicelulosa
Cañamo	Lignina Alcalina
Cascos	Acido Lignosulfónico
Cuerno	Acido Lignosulfónico puro
Cascaras de Cereal	Lignato
Acido Húmico	Lignocelulosa
Sustancias Húmicas	Lignona
Humina	Complejo Ligno-proteína
Humus	Limonina
Hidrato Celulosa	Extracto de Leños de madera
Hidro Celulosa	Lutidina
Acido Hidrofluorico	Nitrato de Magnesio
Peróxido de Hidrógeno	Oxido de Magnesio
Hidroquinina	Fosfato de Magnesio
Producto condensado de	
Hidroquinona-diisobutilen	Sulfato de Magnesio
Acido Himato Melánico	Condensado de Acido Maleico
	Hidroquinona
Ilixantina	Oxidos de Manganeso
Tierra Infusorial	Celulosa Mercerizada
Hierro en Polvo	Mercurio
Oxido de Fierro	Bisulfuro de Mercurio
Jute	Bisulfito de Mercurio

Caolin	Sulfato Mercurico
Acido Láctico	Nitrato Mercurioso
Lactucina	Acido Metagálico
Acetato de Plomo	Lignosulfonatos metálicos
Alginato de Plomo	Melaza
Cloruro de Plomo	Trióxido de Molibdeno
Plomo en polvo	Sulfuro de Molibdeno
Himatomelanato de Plomo	Uñas
Lignosulfonato de plomo	Naftaleno
Nitrato de Plomo	Acido Naftalensulfónico
Oxalato de Plomo	Naftol
Peróxido de plomo	Lignosulfonato de Niquel
Fenilato Básico de Plomo	Silicato de Niquel
Fosfato de Plomo	Sulfato níqueloso
Sulfato de plomo normal	Mono-nitrobenceno
Sulfato de Plomo básico	Nitrocelulosa
Sulfito de Plomo	Mono-nitrocelulosa
Cuero	Aceite de Abedul
Levaduras	Aceites de Arboles resinosos
Lecitina	Viejo Fustoc
Lignina	Cascaras de Olivo
Alcohol de lignina	Trementina
Compuestos ligneos Organicos	Caucho
Acido Oxálico	Acido Salicilico
Oxícelulosa	Scoparina
Papel	Shellac
Pulpa de Papel	Silica Gel
Parafina	Aceite de Vábera
Acido Persulfúrico	Sodio
Fenol	Alginato de Sodio
Fenolignina	Bicarbonato de Sodio
Acidos Fenosulfónicos	Bisulfato de Sodio
Fluoroglucinol	Borofosfato de Sodio
Acido Fosfórico	Carbonato de Sodio
Acido Ftalico	Clorato de Sodio
Producto condensado Acido	
Ftalico-Hidroquinona	Cloruro de Sodio

Fisalina	Cromato de Sodio
Picolina	Hidróxido de Sodio
Picroliquenina	Himatomelanato de Sodio
Picrotoxina	Nitrato de Sodio
Pez	Fosfato de Sodio
Yeso de Paris	Fluoruro de Sódico
Bioxalato de Potasio	Tartrato de Potasio y Sodio
Bicarbonato de Potasio	Silicato de Sodio
Bisulfato de Potasio	Sulfato de Sodio
Cloruro de Potasio	Tartrato de Sodio
Cromato de Potasio	Tiosulfato de Sodio
Hidróxido de Potasio	Almidón
Nitrato de Potasio	Paja
Persulfato de Potasio	Humato de Estroncio
Fosfato de Potasio	Sulfato de Estroicio
Silicato de Potasio	Azúcar
Sulfato de Potasio	Sulfuro
Tartrato de Potasio	Brea
Patatas	Brea de Corteza
Proteínas	Acido Tartárico
Piedra Pómez	Sulfato de Telurio
Piridina	Terpentina
Pirocatequina	Tulucinina
Acido Pirogálico	Acido Ulmico
Quercitina-Quercitona	Sulfato de Urea
Quinol	Acido-Urico
Sulfato Radio-Bario	Viscina
Trapo de Algodón	Desperdicio de Licor de Sulfito
Resorcina	Madera desgomada
Sulfato de Zinc-Polvo de Zinc	

b) Corrosión de Plomo en soluciones de H_2SO_4

El siguiente contenido es un compendio de los siguientes --
Artículos:

1.- J. J. Lander "JOURNAL OF THE ELECTRO CHEMICAL SOCIETY "
Vol. 103 (1). (1956). Pags. (1-8)

2.- J. Casanova. PATENTE FRANCESA. 1.307,002 (1960)
" Accumulateuren-Fabrik Aktien Gesells Chaft ".

3.- K. Ekler " CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY "
Vol. 42 (6) (1964) . Pags. (1355-1364)

4.- Von A. Racheb. " WERKSTOFFE UND KORROSION "
Vol. 16 (8) (1965). Pags. 676-681

5.- E. Tarter And K. Ekler. " Canadian Journal Chemistry "
Vol. 47 (12) pags. 2191-2196 (1969)

J. J. LANDER hizo estudios sobre la corrosión de plomo en -
soluciones de H_2SO_4 en 1956.²¹

La corrosión de plomo en ácido sulfúrico se estableció se--
gún las técnicas de potencial constante. El rango de potencial -
fue de cerca de 0.1-1.0 volts siendo menos noble que el potencial
reversible $PbO_2 / PbSO_4$; recientemente se estudió la corrosión -
con detalle a potenciales cercanos al potencial de la placa posi-
tiva, ya que los porcentajes de corrosión a esos potenciales es-
tan más directamente relacionados con las condiciones de servi-
cio de las baterías. Es decir que con el estudio de la cinética-
y termodinámica en el proceso de corrosión se espero encontrar -
algún método para prevenir o disminuir la corrosión y prolongar-
de esta forma, la vida de la rejilla positiva.

Termodinamicamente los potenciales del electrodo standar --
para algunas reacciones en la electroquímica del plomo se dan en
la tabla VII.

La electroquímica de las parejas H_2 / H^+ y Hg / Hg_2SO_4 se-
incluyó como referencia. La oxidación de agua a oxígeno es teóri-
camente reversible a 1.23 V, pero actualmente esto está sujeto -
a que con un elevado sobre voltaje no se observa la producción -

21.- J. J. Lander. " Further Studies on the anodic corrosion of
lead in H_2SO_4 Solutions " Jornal of the Electrochemical Soc.
Vol. 103. 1. 1-8 (1956)

Tabla No. VII

Potenciales del electrodo standar para varias reacciones

Reacción	Eo
$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	- 0.355
$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0
$\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+0.242
$\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+0.252
$2\text{H}_g + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_g\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+0.616
$\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	+0.666
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+1.100
$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	+1.230
$\text{Pb} + \text{PbO}_2 \longrightarrow 2\text{PbO}$ (Limite de voltaje de la fase sólida)	+1.58
$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+1.684

de oxígeno excepto que a potenciales de varias décimas de volts, es más noble el potencial reversible por la pareja $PbO_2 / PbSO_4$.

El límite de potencial de la reacción $Pb + PbO_2 = 2PbO$, que se ha mostrado, tiene lugar en la fase sólida, a + 1.58 V. Con objeto de discusión, podría suponerse aquí que la reacción en realidad, ocurre abajo del potencial dado. Puede razonarse que para que la reacción se efectúe, el dióxido de plomo debe tomar electrones que no sean del plomo metálico, en tal caso, existe la posibilidad de que el plomo pueda polarizarse por un potencial positivo ajeno, de donde el dióxido de plomo no pueda tomar electrones, parandose la reacción en forma efectiva. Se supone que este potencial no dependerá de la concentración del electrolito como sucede en los potenciales reversibles de otras reacciones.

La reacción $Pb + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + 2H^+ + 2e$ se efectúa en la placa negativa de la celda plomo-ácido. Esta no interviene cuando ocurre el proceso de corrosión en la placa positiva de la batería y se da en la tabla exclusivamente como orientación. Esta puede ser la 1ª reacción que ocurra en el proceso de anodización.

Se ha demostrado que la oxidación de plomo a monóxido de plomo ocurre a potenciales más nobles que + 0.252 (1,3). y se encontró que el monóxido de plomo (tetragonal) es el principal producto de la reacción a potenciales muy cercanos a los del circuito abierto para la placa positiva (1). Evidentemente el revestimiento de sulfato de plomo que se formó en la parte externa, protege a la capa de óxido de plomo de un ataque rápido del ácido. A potenciales más nobles, la reacción que en seguida puede ocurrir, es la oxidación directa del plomo a dióxido de plomo por acción del agua, $E_0 = + 0.666$ V, y si la capa es porosa, puede esperarse que la reacción ocurra. Debe notarse que es posible la formación de dióxido de plomo a un potencial bastante más bajo que el reversible de la placa positiva. Sin embargo, no es estable a ese potencial bajo, tendiendo a reaccionar la solución de la superficie con ácido sulfúrico proporcionándole un hidrógeno al sulfato de plomo y al monóxido de plomo y el metal de la

superficie va hacia el monóxido de plomo por medio de la fase sólida de la reacción. Un potencial superior a + 1.100, corresponde a la reacción $PbO + H_2O \longrightarrow PbO_2 + 2H^+ + 2e$, el dióxido de plomo puede ya no ser inestable debido a la reacción con el ión hidrógeno, pero aún puede ser inestable en otros casos. Como consecuencia de tener un voltaje alto se tiene que el monóxido de plomo es el principal producto y muestra que el proceso de corrosión se efectúa por oxidación directa del monóxido de plomo ó por oxidación del dióxido de plomo seguido por la reacción de la fase sólida. La posible reacción $PbO + H_2O \longrightarrow PbO_2 + 2H^+ + 2e$ no va por cualquier grado apreciable de cualquier manera, de una forma u otra el dióxido de plomo puede encontrarse como producto de la reacción o el sulfato de plomo pudiera ser el principal producto. El análisis con rayos X indica que solo en el monóxido de plomo y en el sulfato de plomo, la reacción corresponde a la ley de Faraday para $Pb \longrightarrow Pb^{++} + 2e$.

A potenciales más nobles, si la reacción primaria a la oxidación de plomo a dióxido de plomo, entonces el dióxido de plomo se encontrará como producto de la reacción cuando el potencial pasa de + 1.58. Puede ocurrir que no se encuentre presente el dióxido de plomo junto con el sulfato de plomo. Finalmente a un potencial superior al reversible de $PbO_2 / PbSO_4$ puede ser que se encuentre el PbO_2 como unico producto sólido.

Cinéticamente cuando se forma una capa no porosa, puede obtenerse una grafica lineal o parabólica dependiendo de la influencia de la reacción en una de las interfases o bien por la migración de iones a través de la capa.

Evans²² consideró que había una falla mecánica en el desarrollo de los films en el medio gaseoso y mostro que si la falla de los films es continua, produce grietas demasiado finas como para permitir la oxidación del medio para que el metal llegue a la superficie, en tal caso la migración de iones a través de las --

22.- U. R. Evans. Trans. Electrochem. Soc., 91. 547. (1947

grietas podría realizarse en un alto porcentaje, y se tendría una curva parabólica. Si resulta que la falla se debe a la formación de burbujas, y las burbujas de la orilla son impermeables al oxidante, en tal caso, las cavidades resultan ser barreras para la migración, obteniéndose una relación logarítmica entre el film y el tiempo que se expuso. Puede observarse en este caso, que el porcentaje de fallas es menor que las que puedan tenerse en un film continuo. Factores análogos en porcentajes análogas, pueden tenerse para procesos electroquímicos de formación de film.

Si el film es poroso, la situación no es de ningún modo clara y el porcentaje de las gráficas es difícil determinar ya que depende de la forma de cristalización y del grosor de la capa de la substancia. Sin embargo, si el poro del área es constante después de un tiempo se simplifica el tratamiento matemático y podrán derivarse las ecuaciones para los porcentajes de las gráficas --- lineales o parabólicas. Puede esperarse una relación lineal si el porcentaje intrínseco de la reacción a la superficie del metal, puede controlarse. En este caso, la relación constante puede ser pequeña, no obstante que el porcentaje no pueda limitarse por difusión. Se obtienen ecuaciones parabólicas si el porcentaje es de difusión-controlada o si el aumento de la capa está limitada por la resistencia del electrolito en los poros del film.

Evidentemente, existen diversos mecanismos en que el plomo puede describir una gráfica lineal o una parábola según la relación de W contra T ; aunque con los datos obtenidos se tienen la gráfica adecuada, pero la forma no es suficiente para caracterizar el mecanismo. La selección del mecanismo puede hacerse en base a las constantes de las ecuaciones. Esto puede dificultarse debido a la falta de valores de algunas constantes que pueden interezar, por ejemplo, el poro del área.

La corrosión anódica de plomo en ácido sulfúrico fue estudiada con cierto detalle a un potencial cercano al potencial reversible de la placa positiva usando técnicas a potencial constante. - Esto indica en general, que las reacciones electroquímicas espera

das en base a los datos de termodinámica se efectúan a sus propios potenciales. Existen diversas reacciones de este tipo y también ocurren además, reacciones químicas.

No se han determinado aún los mecanismos por los que se obtienen los porcentajes en todas los rangos de potencial necesarios; en realidad esta bastante complicado presentar todos los cuadros debido al número de reacciones que ocurren.

Los datos para diversos rangos de potencial pueden interpretarse más específicamente como sigue:

1.- Formación de dióxido de plomo por medio de la reacción-
 $Pb + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e$ que es el primer paso en el proceso de corrosión arriba del potencial reversible para esa reacción.- Esta reacción es inestable tanto en el aspecto químico como en el electroquímico a potenciales bajos, pasando a monóxido de plomo y a sulfato de plomo.

2.- A un voltaje arriba del límite en el que se efectúa la reacción en fase sólida, $Pb + PbO_2 \longrightarrow 2 PbO$ no puede efectuarse ya que se ha mostrado que debe ser a cerca de + 1.58 V para el electrodo standard de hidrógeno. Este voltaje marca la presencia de dióxido de plomo en el producto de corrosión y está caracterizado por un pico en la curva de porcentaje de corrosión contra potencial, el cual separa el compartimiento cinético del proceso de corrosión. A potenciales más nobles, justamente abajo del potencial reversible de la placa positiva, el porcentaje de corrosión esta limitado por la penetración de la reacción de descarga de la placa positiva en una película fundamental de dióxido de plomo. Esta penetración esta controlada por la difusión de SO_4^- a través de una película porosa formada por una mezcla de dióxido de plomo y sulfato de plomo. A potenciales un poco menos nobles, el control de la difusión se tiene un camino para que se efectue el proceso relativamente rápido ya que se va a efectuar la reacción en fase sólida y la película de dióxido de plomo va a ser atacada por ambos lados.

Tabla No. VII

Porcentajes de corrosión cerca de potencial de $PbO_2/PbSO_4$

% ácido	Voltaje	Relación de penetración (cm/ gr)	
		30°C	50°C
10	1.15	3.0×10^{-3}	3.5×10^{-3}
	1.20	4.2	4.3
	1.25	3.0	7.7
30	1.125	1.5	—
	1.20	1.2	2.1
	1.25	1.3	2.4
	1.30	0.9	3.9
40	1.25	0.4	1.5
	1.30	—	2.8
	1.35	0.9	3.3

3.- Arriba del potencial reversible para $PbO_2/PbSO_4$ el porcentaje de corrosión disminuye muy rápidamente hasta llegar a valores extremadamente bajos, ya que forma la película protectora de dióxido de plomo. Dentro del error experimental, los porcentajes en este rango de potencial no varían con el potencial a temperatura ambiente pero se pueden aumentar al aumentar la temperatura disminuyendo la concentración del ácido.

Aprovechando los conocimientos del proceso de corrosión obtenido de este trabajo, no parece indicar la forma definitiva para disminuir la corrosión en celdas de servicio cíclico. Se indica la posibilidad de disminuir la corrosión en celdas flo-tantes aumentando la concentración del electrolito.

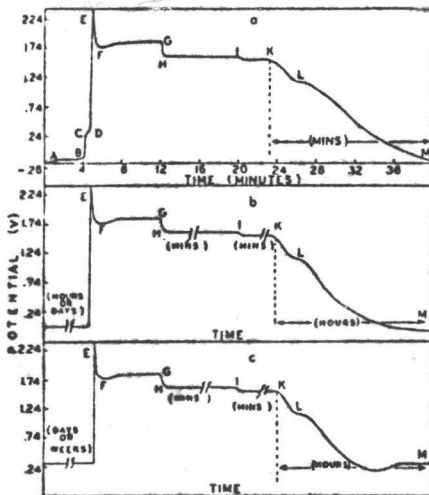
K. EKLER²³ en 1963 de acuerdo con las teorías para explicar las reacciones que ocurren en las baterías plomo-ácido estudió el funcionamiento de los electrodos de plomo en soluciones de ácido sulfúrico.

Observó que los electrodos de plomo atacados anódicamente en NH_2SO_3H , tienen un típico de un tiempo-potencial que se muestra en la fig. 10 para un electrodo que ha sido polarizado anódicamente inmediatamente después de haberlo sumergido en solución de H_2SO_4 (inmersión corta).

El potencial del electrodo se observó inmediatamente después de sumergir el electrodo un H_2SO_4 , en ausencia de corriente anodizante. Este potencial de inmersión está entre el rango de -420 a - 240 mv. (Fig. 11).

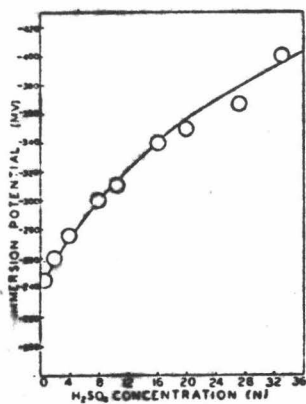
El potencial de inmersión constante durante un periodo de horas a días, dependiendo de la concentración del H_2SO_4 , después del cual se tiene un valor más anódico alrededor de + 300 = 30 mv. El tiempo requerido para alcanzar ésta disminución del potencial con un incremento en la concentración de H_2SO_4 se muestra en la (Fig. 12).

23.- K. EKLER. " the Behavior of lead Electrodes in H_2SO_4 Solutions ". Canadia Journal of Chemistry. Vol.42. No.6 pag. - 1355-1364. 1964



Typical potential-time recording. A to G: charging; G to M: discharging; A: Pb/PbSO₄ potential; F to G: PbO₂/O₂ potential; H to I: PbSO₄/PbO₂ potential; I: PbO/PbO₂ potential. Fig. 1a: short-immersion electrode; 1b: long-immersion electrode (type A); 1c: long-immersion electrode (type B).

FIGURA 10



Immersion potential vs. H₂SO₄ concentration.

FIGURA 11

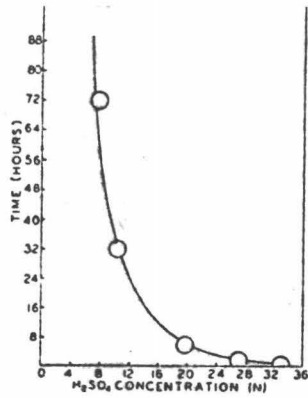
Después de aproximadamente 15 min. este potencial cambia lentamente, haciéndose más catódica, hasta alcanzar un valor de $+ 20 \pm 40$ mV, el designar como el potencial hidrógeno. Este valor permanece constante durante 2 semanas más o menos ver (Fig. 13) después de éste tiempo el valor cambia a más anódico de $+ 300 \pm 30$ mV, de aquí en adelante se tiene el mismo potencial. El cambio del potencial de inmersión al potencial de hidrógeno fue rápido, se tiene una elevación en la concentración de H_2SO_4 en donde se sumergió el electrodo.

Parece ser que a partir de un valor de $+ 20 \pm 40$ mV. en el potencial hidrógeno puede originarse la presencia de $PbO.PbSO_4$. Ohse dió un valor de $+ 34$ mV para el potencial del electrodo de $Pb, PbSO_4 / PbO.PbSO_4$ (a $P^H = 0$). El asegura que: " es probable que esté presente el compuesto $PbO.PbSO_4$ en los pozos de la placa de $PbSO_4$ ".

La disminución del tiempo requerido para alcanzar el potencial hidrógeno con aumento en la concentración de H_2SO_4 , puede atribuirse al aumento en la solubilidad del $PbSO_4$ en soluciones más concentradas.

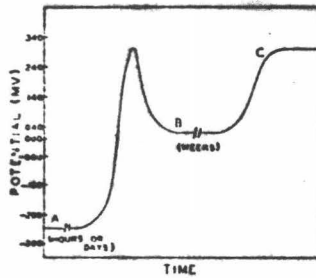
El cambio del potencial de $+ 300 \pm 30$ mV a el potencial hidrógeno puede que tenga lugar posiblemente por una eliminación temporal del centro de impurezas en soluciones concentradas de H_2SO_4 , y la formación de $PbSO_4$ normal de éste modo el potencial se hace más catódico. Cuando es suficiente el tiempo que se deja, como por ejemplo, dejándolo un tiempo prolongado en H_2SO_4 , adsorción de átomos de oxígeno, los cuales se van formando (Casey y Campney), pudiéndose entonces, cambiar el potencial a más anódico, un valor que permanece constante. Una explicación para lograr que el valor del potencial permanezca constante --- puede ser mediante la reacción del Pb con H_2O .

Con el cambio de corriente sobre los datos obtenidos al sumergir los ánodos en el electrólito durante el menor tiempo posible (inmersión corta), se alcanza el potencial hidrógeno, lo



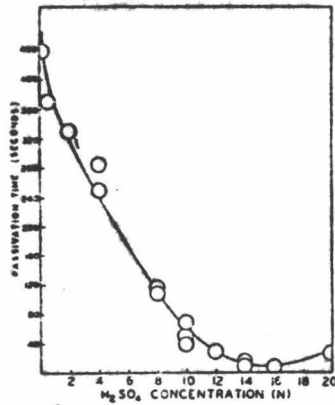
Time to reach hydrogen-like potential vs. H₂SO₄ concentration.

FIGURE 12



Change of potential vs. time in absence of anodizing current: A, immersion potential; B, hydrogen-like potential; C, self-passivation potential.

FIGURE 13



Passivation time vs. H₂SO₄ concentration.

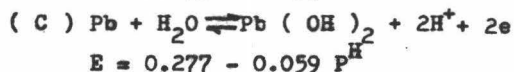
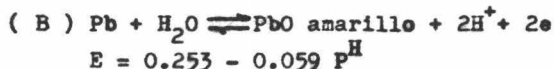
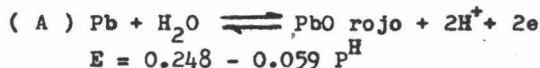
FIGURE 14

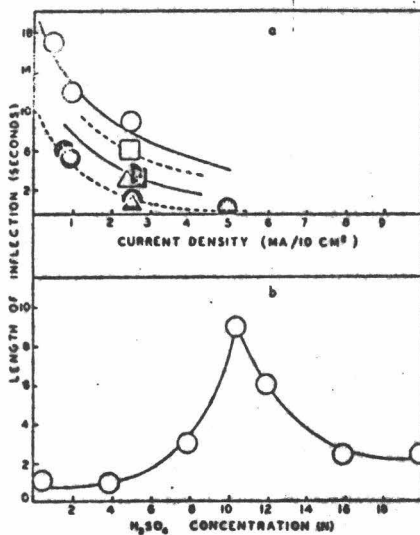
grandose que el potencial permanezca constante antes de que se conecte la corriente. Cuando se cambia la corriente para ánodos de corta inmersión (Fig. 13) el potencial pasa por una " declinación " (C D). La interrupción de la corriente no presenta ninguna influencia sobre el tiempo de estandarización, o sea, el tiempo necesario para alcanzar el máximo (E).

A una densidad de corriente, el tiempo de estandarización disminuye el aumentar la concentración del H_2SO_4 (Fig. 14). - Esto se debe probablemente a una disminución en el coeficiente de difusión del $PbSO_4$. También puede influir una diferencia en el carácter de la película.

La inflexión C D (Fig. 10a) de la última fracción de un Seg. a 17 seg. depende la densidad de corriente y de la concentración de H_2SO_4 (Fig. 15). El valor potencial de $+ 300 \pm 30$ mV, depende de la densidad de corriente y el sobrevoltaje, resultando esencialmente idénticos con el potencial de estandarización.²⁴

Esta inflexión no se presenta en concentraciones de H_2SO_4 menores a 0.088 N, a ésta concentración, aún se notó. Con una concentración del ácido, superior a 10.5 N, se observa una elevación en la curva, con concentraciones superiores a ésta hay una desminución en la curva nuevamente. El H_2SO_4 10.5 N presenta la inflexión óptima para una densidad de corriente determinada. Las reacciones electroquímicas que pudieran llevarse a cabo en la inflexión son :





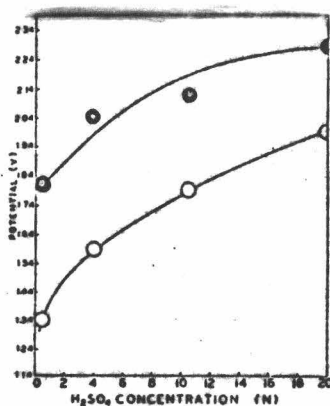
(a) Length of inflection vs. current density:

○ 10.5 N H₂SO₄;
● 0.5 N H₂SO₄;
□ 20.0 N H₂SO₄;

△ 8.0 N H₂SO₄;
▲ 4.0 N H₂SO₄;
□ 12.0 N H₂SO₄;
□ 16.0 N H₂SO₄.

(b) Length of inflection vs. H₂SO₄ concentration: (current density = 2.5 ma/10 cm²).

FIGURA 15



■ Potential vs. H₂SO₄ concentration: ● PbO₂/O₂ potential during charging; ○ PbO₂/PbSO₄ potential (first plateau).

FIGURA 16

Aunque los presentes cálculos son los suficientemente exactos como para permitir tomar una decisión sobre lo que probablemente ocurra en la reacción antes mencionada. Burbank²⁵ identificó por medio de rayos X, tanto el PbO como el $Pb(OH)_2$ en el rango de potencial que interesa.

Como la declinación es máxima a una concentración del ácido de 10.5N, si ocurran las reacciones A, B y C, deben obtenerse a un porcentaje mínimo para una corriente dada. Fig. 15 (a).

Cuando un electrodo de corta-inmersión es anodizado en la inflexión y se descarga, disminuye rápidamente del potencial - hasta tener un valor de 40 ± 10 mV más anódica que el potencial de inmersión, el porcentaje depende de la concentración de ácido, cuando se cambia la corriente una vez más, se obtiene una duplicación del trazo anterior. Cuando se cambia totalmente la corriente de la inflexión decae el potencial, siendo ahora de 80 ± 10 mV más anódica que el potencial de inmersión. El procedimiento se repitió 3 veces y en cada caso, la disminución del potencial fué más anódica. Se dejaron intervalos de 5 minutos - entre el encendido y el apagado del switch de la corriente, de modo que el efecto de la concentración puede disiparse. Después de que se conecto la corriente cuatro veces no se observó ninguna declinación, elevandose el potencial al máximo en el mínimo tiempo. Tal vez pueda concluirse, que a más de PbO ó $Pb(OH)_2$ formando cada vez, permite formar la declinación, para tener -- más anódica la mezcla de potencial.

Como el potencial de la inflexión se mantuvo solo por un corto tiempo durante la carga, la cantidad total de PbO ó $Pb(OH)_2$ formada puede calcularse completamente al minuto.

Cuando un electrodo de larga-inmersión se anodiza se incrementa el potencial al mismo tiempo que el nivel del PbO_2/O_2 --- no sufre ninguna inflexión, como se esperaba, ya que el potencial del electrodo ya había alcanzado el nivel de Pb/PbO antes-

de que se conectara la corriente. Cuando se desconectó la corriente, ya sea en los electrodos de corta inmersión ó de los de larga inmersión, estaban anodizados después de 7 min., habiéndose tenido una disminución, en los 40 segundos siguientes, de --- cerca de 300 mV de la " carga de mesa " (Fig. 10a F G) para un nivel que debe terminar en la " descarga de mesa " (Fig. 10a HK) Los potenciales de carga y la primera " descarga de mesa " dependen de la concentración (Fig. 16).

La duración de la forma " descarga de mesa " depende de la concentración, tanto con electrodos de corta-inmersión como de larga inmersión sin embargo existe una marcada diferencia (cf.- Figs. 17 y 18).

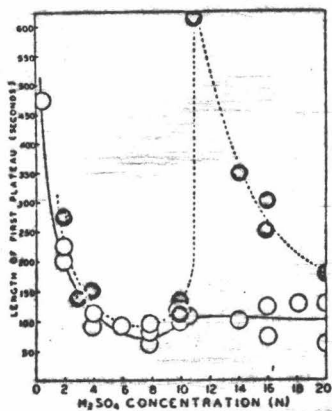
De acuerdo con los resultados obtenidos por Wynne-Jones,²⁶ la duración de la primera " descarga de mesa " así como la segunda inclinación (Fig. 10 KM) aumenta con la cantidad de corriente que pasa, formándose lentamente el PbO_2 , además de que esta formación del PbO_2 , continúa durante la anodización.

Los dos subniveles de la primera descarga de mesa también fueron observados por Ruetchi y Cahan,²⁷ quienes asociaron el nivel alto con la forma (ortorrómbica) y el nivel bajo con la forma (tetragonal) del PbO_2 (Fig. 10a HI y IK).

El comportamiento de la primera " descarga de mesa " con respecto a los electrodos de larga inmersión, se estudiaron con cuatro tipos de superficies. La primera de ella fué grabada en agua electroquímica estandarizada en H_2SO_4 , y anodizado también en H_2SO_4 de la misma concentración que la usada en la estandarización. La longitud máxima de la mesa se observó en H_2SO_4 10.5 N (Fig. 13). El espesor y caracter de la placa de $PbSO_4$ formada, pueden variar, aún cuando el electrodo se haya estandarizado en diferentes concentraciones de ácido. Por lo tanto, los experimentos se-

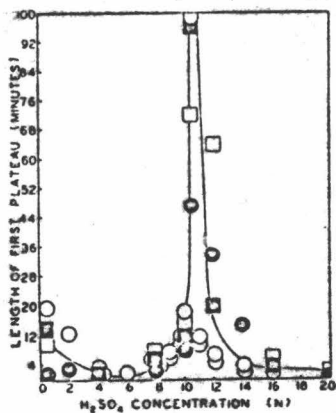
26.- H. R. Ruetchi and W.F.K. Wynne-Jones. J.Chem. Phys. 49. c. 151 (1962).

27.- P. Ruetchi and B.D. Cahan. J. Electrochem. Soc. 104-406 --- (1958) en el 106. 547 (1959).



Length of first plateau vs. H₂SO₄ concentration (short-immersion electrodes): ○ H₂SiF₆ etch; ● Ni₂SO₃H etch.

FIGURA 17



Length of first plateau vs. H₂SO₄ concentration (long-immersion electrodes): ■ self-passivated in 10.5 N H₂SO₄ (Ni₂SO₃H etch); ● self-passivated in 16.0 N H₂SO₄ (Ni₂SO₃H etch); □ filed electrode; ○ self-passivated in own acid (Ni₂SO₃H etch).

FIGURA 18

hicieron con una segunda serie de electrodos, estandarizandolos en H_2SO_4 16.0N (se seleccionaron por un tiempo relativamente corto para la estandarización). Después de la estandarización, los electrodos se pasaron a otro recipiente que contenía el H_2SO_4 con la concentración adecuada para la anodización. Los mejores resultados se encontraron en la concentración del H_2SO_4 de 10.5N, fué de interes checar el compartimiento de series semejantes de electrodos, estandarizados en H_2SO_4 10.5N. Los resultados fueron los mismos a los encontrados utilizando electrodos estandarizados en H_2SO_4 16.0N.

Es posible que la duración de la primera descarga de mesa esté relacionada con la solubilidad del $PbSO_4$ y que la etapa lenta de la reacción depende de la solubilidad del $PbSO_4$ en H_2SO_4 . La solubilidad fué determinada por Kameyama y Fukomoto en rango de concentración de H_2SO_4 , de 0.5N, mostrando un máximo en 2.0N y un mínimo en 10.5N.

La segunda declinación de los ánodos de larga-inmersión se efectúa por uno de los caminos dependiendo del potencial antes de la anodización, teniendo que alcanzar el potencial de hidrógeno de $+ 20 \pm 40$ mV (Fig. 10b) o el potencial de estandarización de $+ 300 \pm 30$ mV (Fig. 10c). Si prevalece la primera condición, la segunda disminuye llegando a tener de $- 40 \pm 30$ mV - el cual se fué haciendo ligeramente más catódica que el potencial hidrógeno.

Sin embargo, para la segunda condición, el potencial alcanza un mínimo de $+ 220 \pm 15$ mV, y recobra gradualmente su potencial de estandarización. Parece que, durante la descarga de los electrodos de larga inmersión, hay un cambio en el potencial de inmersión por la formación de oxidos de Pb y (o) $PbSO_4$ a partir de PbO_2 , lo que está en oposición con la formación de sustancias que provocan los potenciales de hidrógeno ($PbO.PbSO_4$) y el de estandarización PbO ó $Pb(OH)_2$. Con los electrodos de corta-inmersión, los productos de oxidación aparentemente vuelven a ser $PbSO_4$, mientras que esto no fué posible con las ---

Substancias formadas con los electrodos de larga inmersión.

Para alcanzar el potencial de estandarización, un electrodo tiene que permanecer un tiempo considerable en ácido. Pudiera -- ser que el establecimiento del potencial de estandarización produzca PbO y (ó) $Pb(OH)_2$ y que, como el PbO es mal conductor de la electricidad, no se oxida totalmente para dar PbO_2 , pero queda introducido en los espacios intergranulares de la superficie. Su presencia ahí, junto con el $PbSO_4$ formando durante la -- descarga, lo que debe provocar una elevación en la mezcla de potenciales (el potencial de hidrógeno). Puede observarse que -- experimentalmente se observó que la anodización de 30 min. y 2 hrs. dieron resultado semejante a los obtenidos solamente con 7-min.

Además, cuando los electrodos de corta-inmersión fueron marcados al agua electrolíticamente en H_2SiF_6 ó en NH_2SO_3H , se presenta una gráfica de la primera descarga de mesa contra la con-centración del H_2SO_4 mostrando la distinta discontinuidad para -- los electrodos tratados con NH_2SO_3H (Fig. 17) y examenes mi---croscopicos mostraron que el NH_2SO_3H atacó al grano limitante más fuertemente que el H_2SiF_6 .

Además E. TARTER y K. EKLER²⁸ en 1968 efectuaron pruebas para investigar las relaciones que existen entre la concentración del ácido y el tiempo de estandarización, y la cantidad de PbO_2 que obtiene durante la carga, así como la estabilidad del PbO_2 -- en varias concentraciones de ácido.

Cuando un ánodo se descarga fuertemente aplicando una co -- rriente en dirección inversa, se usan resistores con un rango de 7 a 30 $K\Omega$, dependiendo de la corriente de descarga usada, in--corporandose en el circuito para evitar circuitos cortos del ---

28.- F. TARTER y K. EKLER. " Behavior of lead electrodes in H_2SO_4 soluciones " Canadian Journal of Chemical. 47.12 2191-2196- (1969).

ánodo y del cátodo a través de baja impedencia de suministro de poder llevandose a cabo una descarga de fuerza. Se emplearon los métodos de Ruetchi y Cahan para obtener la máxima carga anódica por una fuerza de descarga a una densidad de corriente sucesivamente mayor y extrapolandose el producto $i \times t$ a un tiempo cero, en donde t es el tipo de descarga en s.

la cantidad de $PbSO_4$ formado en el ánodo durante el tiempo de estandarización se determinó polarográficamente (Radiómetro-Polarita PO_4). El electrodo activado se limpió completamente -- con agua destilada y se sumergía por 3 min. en 1.8ml de una solución de $CH_3 - COO Na$ 4.ON. Cuando se efectuó la disolución del $PbSO_4$, se retiró el electrodo, sacando el líquido mezclado con 18 ml. de $CH_3COO Na$ 4.ON, estando listo el polarograma. Se estableció una curva de calibración usando muestras de $PbSO_4$ de 1.0- a 10 mg. Se uso un blanco, que en una solución reciente de H_2SO_4 agitando el electrodo recientemente grabado el agua, durante 3 minutos presentandose una cantidad insignificante de Pb.

El PbO_2 formado en el electrodo durante la carga, se determinó por medio de una semi-micro titulación, adaptada de un método estandar. Para disminuir al mínimo la propia descarga, el ánodo cargado se lava con agua destilada tan rápidamente como fué posible, sumergiéndolo después en un exceso de As_2O_3 0.004N. El As_2O_3 que no mencionó se titula por titulación residual (en presencia de HCl 1.5 N y 0.5 g de KBr) con $KBrO_3$ 0.004 N, usando una gota de 0.1 % de anaranjado de metilo como indicador, que -- 0.70 ml. de $KBrO_3$ se requirieron para oxidar al indicador. Cerca del punto final se adicionó el $KBrO_3$ a intervalos de 20 seg. ó más. El método fué ensayado utilizando de 5.0-10 mg demuestra de PbO_2 , en presencia y ausencia del polvo de Pb finalmente dividido, siendo capaz de detectar alrededor del 96-98 %, de PbO_2 . El análisis no se afectó por la digestión del PbO_2 en H_2SO_4 y fué reproducible con \pm 0.05 mg. PbO_2 .

Para obtener la primera descarga de mesa, fué necesario que ésta fuera lo suficientemente grande como para reducir al mínimo

la propia descarga durante la fuerza de descarga y para formar el PbSO_4 y el PbO_2 en suficiente cantidad para permitir una determinación cuantitativa con la precisión requerida, la influencia de la temperatura sobre la longitud de la mesa se investigó en el rango de -40 a $+70^\circ\text{C}$. La mesa para un electrodo cargado a 5.0°C y $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ por 14 min. Mostró un incremento algunas veces mayor en la longitud relativa, a 25.0°C y $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$, ya se han reportado con anterioridad, y por ésta razón, la mayoría de los experimentos se hicieron a baja temperatura y corriente densa. La longitud de la mesa para varias concentraciones de ácidos muestran nuevamente el máximo peculiar en H_2SO_4 10.5 N (Fig. 19).

(a) Formación de PbSO_4 .

El tiempo de estandarización fué registrado para ánodos en ácidos con un rango de 1.0-14.0 N a 5.0°C y 0.5 mA/cm^2 y se encontró que aumentaba con una disminución en la concentración de H_2SO_4 en forma similar a la que se reportó anteriormente para 25.0°C y 1.0 mA/cm^2 .

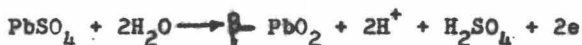
Parece estar involucrada una diferencia en el carácter de la capa del PbSO_4 , ya que el recubrimiento formado en H_2SO_4 2.0N tuvo una apariencia grisacea opaca, mientras que elevadas concentraciones de ácido fueron transparentes. Esto está de acuerdo con los descubrimientos de Kabanov quien encontró que el PbSO_4 formado en ácidos concentrados cristaliza en una capa densa en soluciones diluidas. La causa de esto probablemente es la disminución del coeficiente de difusión del PbSO_4 a elevadas concentraciones de H_2SO_4 .

(b) Formación de PbO_2

(i) Pasivación y carga, a una concentración constante de ácido.

Para correlacionar las cantidades de PbSO_4 y PbO_2 formados durante la activación y carga, respectivamente, los ánodos fueron estandarizados y cargados en el mismo rango de concentración

del ácido, de 1.0 a 16.ON, e inmediatamente después se desconecta la corriente de carga, el PbO_2 se determinó por titulación -- (Fig. 21b). La cantidad de PbO_2 formada, fué similar a la cantidad de $PbSO_4$, aumentando al disminuir la concentración del -- ácido. Esto, sin embargo, pudo anticiparse, ya que está bien reconocido que la cantidad de PbO_2 formado, por periodos cortos de carga en soluciones concentradas de ácido, es equivalente aproximadamente al $PbSO_4$ depositado en el electrodo durante la estandarización.

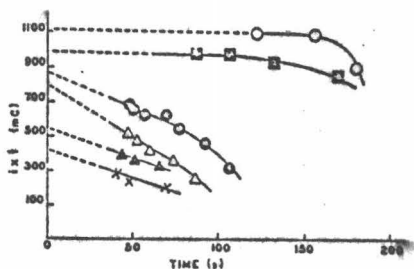


(ii) Pasivación y descarga con concentración constante -- del ácido en la carga con concentración variable del ácido.

Las observaciones se sostuvieron para otros experimentos en los que los ánodos estandarizados en un ácido, como antes, transfiriéndolos y cargándolos en un segundo ácido, como antes, pero se regresa al primer ácido para descargar la fuerza (Fig. 22). El acortamiento de la mesa junto con el aumento en la concentración del ácido de carga, refleja la mínima cantidad de PbO_2 formada en los ánodos, con un incremento en la estandarización y/e- la concentración del ácido de carga.

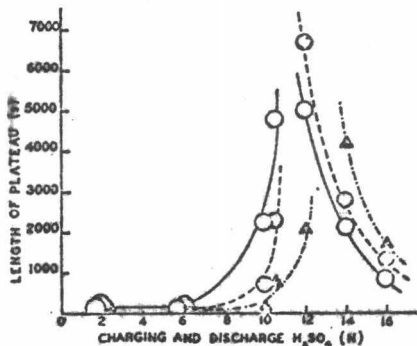
Resultados semejantes se obtuvieron usando ánodos estandarizados en un ácido (2. ON) transfiriéndolos para la carga en soluciones progresivamente más concentradas (2.0-14.ON), y regresando al primer ácido (2.ON) para la propia descarga. La continua disminución de la longitud de la mesa (Tabla VIII) para -- cargar con ácidos cuyas concentraciones están entre 2.0 y 14.ON- provoca una oxidación incompleta del $PbSO_4$ a PbO_2 durante la carga.

Se conoce que las dos reacciones pueden ocurrir entre otras, al potencial de PbO_2/O_2 durante la anodización, ya que la conversión de $PbSO_4$ a βPbO_2 en la interfase del $PbSO_4$ electrolito y -- en forma secundaria, la oxidación del Pb restante a $\alpha - PbO_2$, debido a que prevalecen posiblemente, las condiciones básicas. Según



Dependence of amount of PbO_2 (extrapolation) on force-discharge time for electrodes charged at $5.0^\circ C$ and $0.5 mA/cm^2$ for 14 min. O, 2 N; \square , 4 N; \circ , 6 N; Δ , 8 N; Δ , 10.5 N; \times , 12 N.

FIGURA 23



Dependence of "first discharge plateau" on charging and/or discharge acid concentration for electrodes charged at $25.0^\circ C$ and $1 mA/cm^2$ for 7 min (self-discharge). Passivating acid concentration: O, 2 N; \circ , 6 N; Δ , 10.5 N.

FIGURA 24

Burbank, el porcentaje de la formación de α - PbO_2 está controlada por el porcentaje de penetración del oxígeno a través de la capa de β - PbO_2 . Tal vez el porcentaje de penetración puede aumentarse en ácidos más diluidos. Este puede dar la relación de la cantidad de α - PbO_2 a la ligadura del metal junto con el β - PbO_2 obtenida en la interface del electrolito, lo que provoca que se forme más PbO_2 ($\alpha + \beta$) en soluciones más diluidas.

La reducción electroquímica (Fig. 23) se usó como un método alternativo para la determinación del " PbO_2 inicial " (la cantidad de PbO_2 formado durante la anodización), Ruetchi y Cahhan habían reportado que " la titulación de la cantidad absoluta de PbO_2 en una capa recientemente formada de oxido, no se concluyó debido al efecto que tuvo la propia descarga ... debe anticiparse un error muy pequeño cuando se titulan las placas de descarga ". El producto de $i \times t$ fué extrapolado a un tiempo cero, convirtiéndolo a mg. de PbO_2 para la cual se adicionó el valor " PbO_2 inerte " (PbO_2 no descargable electroquímicamente), determinados por titulación después de una fuerza de descarga (Tabla IX Voss y FREUND LICH²⁹ han postulado varias razones para justificar la existencia del " PbO_2 inerte " con referencia a las placas de la batería, por medio del aislamiento de los cristales de PbO_2 por PbSO_4 . La cantidad de " PbO_2 inerte " en el presente caso, fué esencialmente independiente de la fuerza de descarga de la densidad de corriente.

En La Fig. 21 se muestran al mismo tiempo para comparar los resultados obtenidos por los metodos de extrapolación y titulación con el " PbO_2 inerte " . Sin embargo, tuvo lugar una auto-descarga en un grado considerable cuando se usó el metodo de titulación. La inclinación fué similar para ambas curvas. Los dos métodos indican el hecho de que en cargas elevadas y ácidos concentrados, se forma menor cantidad de PbO_2 para una cantidad de carga pasada.

29.- F. Voss and J. Freundlich. " Proc 3rd. Intern. Symp. Batteries. Bournemounth, England. Oct. 1962. Macmillan, New York D463.

T A B L A No. VIII

Influencia de la concentración del ácido de carga en la mesa de autodescarga.

H_2SO_4 (N)

Pasivación	Carga	Autodescarga	Longitud de mesa (s)
2.0	2.0	2.0	306
2.0	6.0	2.0	306
2.0	10.0	2.0	100
2.0	10.5	2.0	75
2.0	12.0	2.0	57
2.0	14.0	2.0	12

T A B L A No. IX

Cantidad de PbO_2 por el método de extrapolación

Pasivación carga, y fuerza-descarga H_2SO_4 (N)	" Tiempo Cero " PbO_2 (mg)	" Inerte " PbO_2 (mg)	Total PbO_2 (mg)
2	1.26	0.70	1.96
4	1.11	0.70	1.81
6	1.00	0.48	1.48
8	0.92	0.38	1.30
10.5	0.63	0.26	0.81
12	0.50	0.21	0.79

(c) Estabilidad del PbO_2

(i) Pasivación y carga, concentración constante del ácido
Descarga.

Concentración variable del ácido.

Para examinar el problema de cual de las dos diferentes contracciones de ácido causan una variación en el porcentaje de descarga, de una cantidad dada de PbO_2 , ambos electrodos fueron pasivados y cargados en un ácido, transfiriendolas a un segundo ácido de concentración diferente, y permitiendo la auto-descarga. Las longitudes de la mesa, dependieron de los factores, en primer lugar, de la cantidad " PbO_2 inicial " y en segundo lugar -- de la concentración del ácido en la auto-descarga (Tabla X). - Los ánodos que fueron tanto pasivados como descargados en ácidos sucesivamente más concentrados y autodescargados en un ácido en particular, formaron una mesa progresivamente más pequeña, reflejándose esta disminución en la cantidad de " PbO_2 inicial ". Por otro lado, las longitudes de la mesa, sufrieron un gran aumento, cuando los ánodos, pasivos así como cargados en ácido particular, fueron transferidos para ser descargados en un ácido cuya concentración variaba de 2.0 a 16.0N como la cantidad de " PbO_2 inicial " se mantuvo constante, puede concluirse que la descarga -- alta en el ácido concentrado, es el mejor efecto estabilizante-- en la descarga de PbO_2 .

El máximo característico observado para la mesa de autodescarga en H_2SO_4 10.5N (Fig. 19). Puede explicarse en términos de los datos arriba mencionados. Los experimentos Nos. 1,6, 11 y 16 (Tabla X) corresponden a algunos de los puntos principales de la (Fig. 19). Una disminución gradual en la cantidad de PbO_2 formada, está relacionado con un incremento simultáneo en la concentración del ácido en la descarga, siendo factores opuestos causando una elevación del máximo en H_2SO_4 10.5N. Para los ánodos que han sido pasivados y cargados en el mismo ácido, las magnitudes de la autodescarga de mesa dependen tanto del " PbO_2 inicial " como de la concentración del ácido en la auto-descarga.

(ii) Pasivación, concentración constante del ácido-carga-

T A B L A No. X

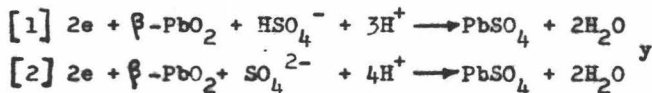
Influencia de la mesa en la cantidad del " PbO_2 inicial " y la concentración del ácido en la autodescarga

Esperimento	Pasivación y carga H_2SO_4 (N)	Auto-descarga H_2SO_4 (N)	Longitud de mesa (min)	PbO_2 formado (mg)
1	2.0	2.0	16	
2	2.0	6.0	5	
3	2.0	10.5	57	1.12
4	2.0	16.0	550	
5	6.0	2.0	5	
6	6.0	6.0	2.5	
7	6.0	10.5	60	0.74
8	6.0	16.0	250	
9	10.5	2.0	1.25	
10	10.5	6.0	3	
11	10.5	10.5	42	0.43
12	10.5	16.0	57	
13	16.0	2.0	0	
14	16.0	6.0	0.5	
15	16.0	10.5	1.25	0.21
16	16.0	16.0	3.25	

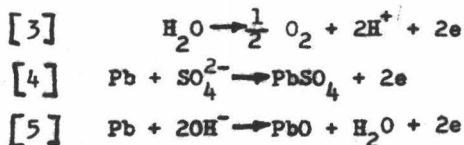
y descarga, concentración variable del ácido.

Las longitudes de la mesa pasaron nuevamente a través de un máximo cuando los ánodos fueron pasivados en un ácido, y -- transferidos a un segundo ácido con rango de concentración de -- 2.0-16.ON para la carga así como para la autodescarga (Fig.24). Esto probablemente se debió también al hecho de que una pasivación dada, la concentración del ácido controla la cantidad de -- PbSO₄ formado durante la pasivación. El PbSO₄ se oxidó menos -- cuando se transfiere a mayores cargas en ácidos concentrados. -- Sin embargo, las longitudes de la mesa se incrementan debido al efecto estabilizante del segundo ácido.

La mayor estabilidad del PbO₂ es en soluciones de H₂SO₄ -- más concentradas (Tabla X), esto está de acuerdo con el trabajo realizado por Ruetchi y Cahan quienes reportaron un comportamiento similar con los electrodos de PbO_x (donde x tiene un valor de 1.4-1.6) : " las medidas del Potencial en H₂SO₄ -- más diluido, de gravedad específica 1.225 indicó que el autodescarga aumenta grandemente con la disminución de la concentración del ácido " Ruetchi y Angstadt formularon un mecanismo de autodescarga como sigue: " la superficie de la película cercana a la superficie del electrolito β-PbO₂ se reduce electroquímicamente en medio ácido de acuerdo a.



Como la superficie se recubre con PbSO₄, se inhibe la posterior reducción de β-PbO₂ y principalmente de α-PbO₂ a PbSO₄ - debido a la lenta difusión del H₂SO₄ en la película. " Ellos -- reportaron posteriormente que los electrones para esas reacciones se suplen durante la autodescarga por reacciones tales como:



y que la reacción [4] pudo proceder rápidamente y con menos restricciones que las otras reacciones. Puede observarse en la Tabla que el mejor porcentaje de autodescarga en bajas concentraciones de ácido está regida por el incremento de la solubilidad del PbSO_4 en el ácido, permitiéndole a la reacción [4] proceder rápidamente. La solubilidad del PbSO_4 en H_2SO_4 fué determinada por Kameyama y Fukumoto en una concentración de 0.5-10.5N y por Craig y Vinal en concentración de 14.2N y muestra un máximo en 2.0N en donde el PbO_2 es el menos inestable.

Esto demuestra que los tiempos de pasivación en ácidos -- diluidos corresponden a un incremento en el producto de PbSO_4 - en los electrodos, que la eficiencia de oxidación de PbO_2 en el PbSO_4 de esta forma es elevado, mientras más diluido sea el ácido, y la estabilidad de el PbO_2 se toma mayor entre más concentrado sea el ácido. La máxima longitud de la placa de descarga en 10.5N H_2SO_4 puede explicarse en términos de dos factores que influyen: a). El incremento de la cantidad de PbO_2 formado en el ánodo y simultáneamente incrementa la estabilidad del PbO_2 - con un incremento en concentración del ácido.

C A P I T U L O I V

MECANISMO DE LOS PROCESOS DE FORMACION DE LAS PLACAS POSITIVAS DE LOS ACUMULADORES PLOMO-ACIDO.

La formación es una etapa en el proceso tecnológico de la producción de baterías plomo-ácido, mezclando polvo de plomo -- oxidado con H_2SO_4 , se obtiene una pasta que consiste de PbO y sulfatos básicos de plomo; después de aplicar en una rejilla y ser curada la pasta se sujeta a formación, durante la formación el PbO y los sulfatos básicos, se convierten por reacciones -- electroquímicas en el material activo, es decir; a plomo en el plato negativo y PbO_2 en el plato positivo, esta formación toma lugar en una solución de H_2SO_4 . El PbO y los sulfatos básicos de plomo son inestables en el H_2SO_4 y por lo tanto las reacciones electroquímicas aparecen acompañadas por procesos químicos de sulfatación, todo esto imparte una gran complejidad al proceso de formación. Hasta ahora la atención ha sido enfocada en la influencia de la pasta, la densidad de la corriente y el electrolito, de temperatura Etc., en los procesos en el plato positivo. Este interés puede ser explicado por el hecho de que las placas formadas contienen tanto el ácido (β) y el alcalino (α) polimorfo del PbO_2 ³⁰.

Por otra parte la capacidad y la vida de la placa positiva la determinan las razones existentes entre los polimorfos presentes en ella, con un aumento en el contenido del polimorfo β en la masa activa, la capacidad aumenta pero la vida de la placa disminuye. Intentos de dilucidar los procesos de formación en la placa positiva, intentaban más bien el mecanismo de formación del α PbO_2 .

Dos formas de pensar mencionaremos, de acuerdo con la primera la solución en los poros es alcalinizada localmente, lo --

30.- D. Pavlov, G. Papazov, and. " Mechanism of the processes -- of lead-acid Battery Positive plates ". J. Electrochem. Soc. 119. J. 8-19 (1972).

que lleva a la formación de $\alpha\text{-PbO}_2$, de acuerdo con la segunda el $\alpha\text{-PbO}_2$ es el resultado de reacciones en el sólido dentro de los cristales de sulfato de plomo básico.

Con intención de dilucidar el mecanismo de los procesos -- que toman lugar en la formación de la placa positiva, no es suficiente el determinar las causas que llevan a la formación del $\alpha\text{-PbO}_2$, para esto deben ser estudiados por difracción de rayos X y análisis químicos

EXPERIMENTAL. (D. Pavlov, G. Papazov y V. Lliev. 1972)

Se formaron placas de dimensiones 143 x 125 x 1.8 mm (14A -hr) la pasta se preparó mezclando polvo de Pb con H_2SO_4 (4.5 % en peso con respecto al polvo de plomo). La densidad de la pasta fué de 3.60 g/cm^3 . La densidad de la corriente de electro formación fué de 5 mA/cm^2 y la temperatura de 25°C , la formación se llevó a cabo en 3 clases de soluciones: H_2SO_4 sp. Gr. - 1.05 ($\text{P}^{\text{H}} = 0.25$); y 1.15 ($\text{P}^{\text{H}} = 0.20$) y 0.7 M Na_2SO_4 ($\text{P}^{\text{H}}=7$). Las fases en la pasta seca fueron identificadas, se formaron -- muestras de las cuatro esquinas y de la parte media de la placa. El material fué homogenizado en un mortero y transferido al porta objetos de un T u R - M 61 de un difractómetro de rayos X -- (De radiación de cobre filtrado).

Se usaron celdas construidas por 3 placas positivas y 3 -- negativas en la investigación de los procesos.

(i) Potencial de la placa positiva bajo una carga ϕ_c

(ii) Potencial de la placa positiva con un circuito a --
bierto ϕ_o

(iii) Composición de la fase de la pasta y de la masa -- activa. Una de las placas positivas se quitó y se lavó, se tomaron muestras como se mencionó anteriormente y estas fueron radiografiadas.

(iv) La composición química de la pasta y de la masa activa. Los siguientes componentes fueron determinados analíticamente ($\alpha + \beta$) PbO_2 , PbO total (PbO libre + PbO en los sulfa ---

tos básicos) y PbSO_4 total (PbSO_4 libre + PbSO_4 enlazado en los sulfatos básicos).

(v) La distribución de los productos de la reacción a lo largo de un corte transversal de la placa. Bajo el microscopio binocular las distribuciones de los compuestos fueron regulares a lo largo del corte. Se tomaron fotos de blanco y negro y a color. Después del muestreo la placa fué devuelta a la celda, la corriente ajustada y la formación reasumida.³¹

RESULTADOS.

Formación en H_2SO_4 de sp. Gr. 1.15 .- la figura 25a) muestra los cambios en la intensidad de las líneas características de la difracción del PbO_4 .

$$d = 3.00 \text{ \AA}, \quad 3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$d = 3.26 \text{ \AA}, \quad 2 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$$

$$d = 2.95 \text{ \AA}, \quad \text{tet- PbO y } \alpha\text{-PbO}_2$$

$$d = 3.12 - 3.13 \text{ \AA}, \quad \beta \text{ PbO}_2$$

$$d = 2.79 \text{ \AA}, \text{ medidos en la difracción por rayos X durante la formación.}$$

De la figura (25a) se ve que $3 \text{ PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ desaparecen dentro de las primeras 2 horas de la formación mientras que el análisis químico (Fig.25b) muestra que el Pb reacciona completamente hasta la sexta hora. El PbSO_4 se origina como un resultado de estas reacciones. Este compuesto constituye hasta tanto como la mitad de todos los compuestos de plomo en la placa durante las dos primeras horas de la formación (Fig. 25b).

La cantidad de PbSO_4 comienza a disminuir a partir de cuarta hora y después de 18 hrs. de formación solo queda un 10% de él; lo que es más las figuras 25a y 25b muestran que hasta -

31.- V. H. Dodson. J. Electrochem. Soc., 108, 401 (1961).

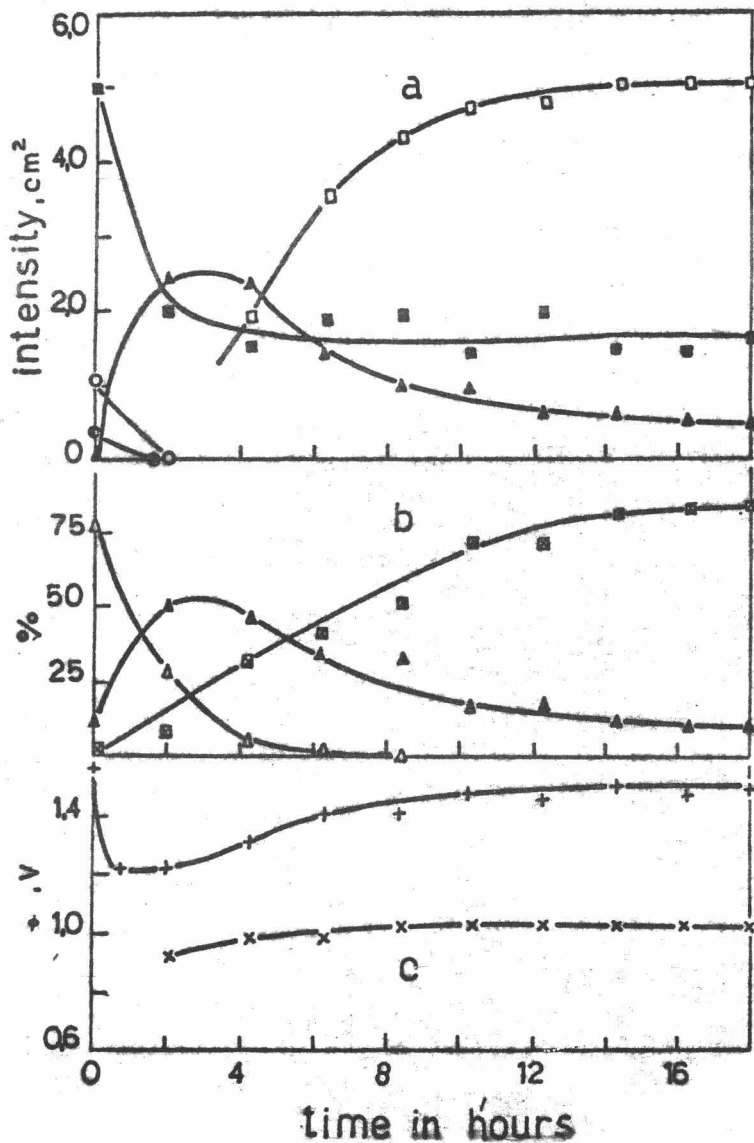
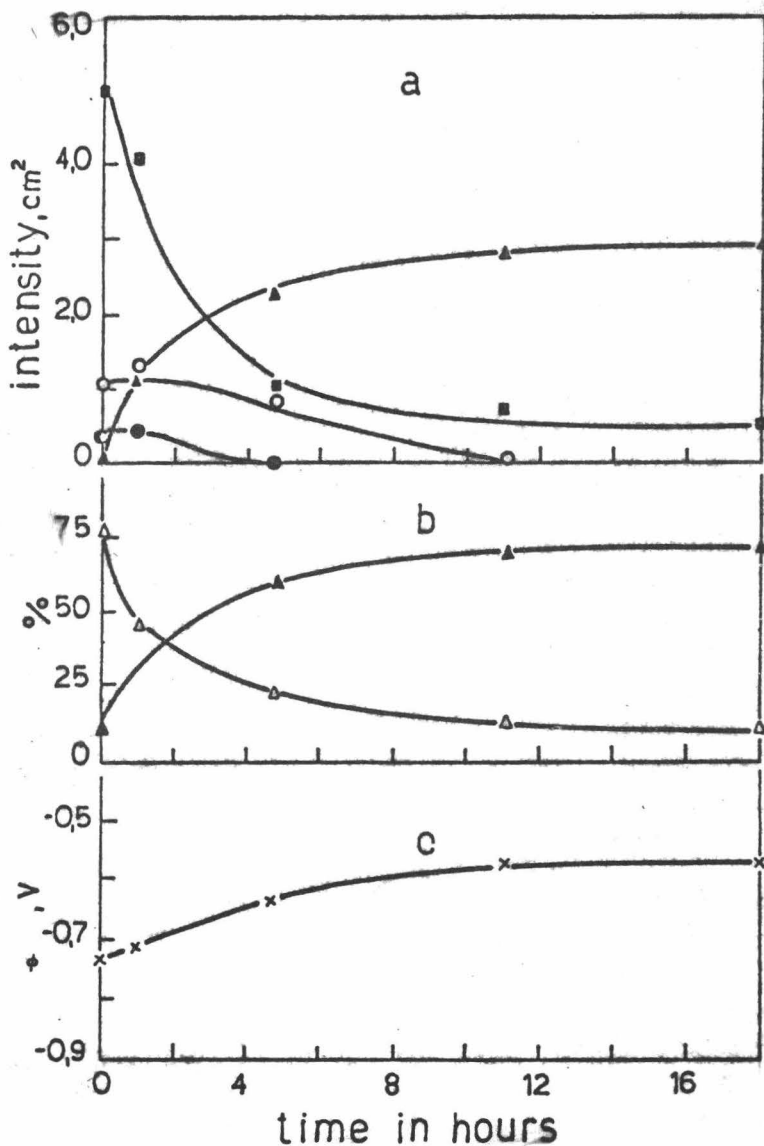


FIGURA 25

(a). Intensity changes of the characteristic diffraction lines of $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ with $d=3.26\text{\AA}$ (○), $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ with $d=2.95\text{\AA}$ (◻), PbSO_4 with $d=3.00\text{\AA}$ (△), $\beta\text{-PbO}_2$ with $d=2.79\text{\AA}$ (◻); tot-PbO + $\alpha\text{-PbO}_2$ with $d=3.12-3.13\text{\AA}$ (◻) during formation in H_2SO_4 of sp gr 1.13. (b). Changes in the amounts of ($\alpha + \beta$)- PbO_2 (◻), PbSO_4 (△) and total PbO (△) in percentages during formation. (c). Change in plate potential (with respect to the $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ electrode) under load ϕ_1 (+) and at open circuit ϕ_0 (○) during formation.

FIGURA 26

(a). Intensity changes of the characteristic diffraction lines of $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ with $d = 3.26\text{\AA}$ (\circ), $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ with $d = 2.95\text{\AA}$ (\oplus), PbSO_4 with $d = 3.00\text{\AA}$ (Δ), tet-PbO with 3.12\AA (\boxplus) upon leaving the plates in H_2SO_4 of sp gr 1.15. (b). Changes in the amounts of the total PbO (Δ) and PbSO_4 (\triangle) upon leaving the plate in H_2SO_4 of sp gr 1.15. (c). Change in the plate potential (with respect to the $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ electrode) ϕ_0 (x) upon exposure to H_2SO_4 of sp gr 1.15.



la cuarta hora solo al tet-PbO y los sulfatos básicos se han -- oxidado electroquímicamente para convertirse en PbO₂.

La línea de difracción de 3.13 Å del α -PbO₂ coincide con la línea de difracción de 3.12 Å del tet-PbO.³²

La intensidad de esta línea de difracción, común a ambos - compuestos decrece abruptamente durante las cuatro primeras horas del proceso de formación después de lo cual permanece constante. Esto muestra que el α -PbO₂ se forma solamente durante las primeras 2-4 horas. Resultados similares fueron reportados en - otras partes como durante este periodo solo el tet-PbO₄ básicos se oxidan, asume que el α -PbO₂ se origina por la acción electro- química de estos compuestos. Después de 6 horas de formación la línea de difracción de 3.13 Å se diagnóstica para el α -PbO₂. - β -PbO₂. Se forma abundantemente en la placa después de la cuar ta hora, el PbSO₄ se oxida durante este intervalo de tiempo. El momento en que empieza la formación del β -PbO₂ puede ser deter- minado por difracción de rayos X, solo con una gran dificultad a inseguridad. Esto se debe a que la línea de 2.79 Å del β -PbO₂- se confunde con la línea de 2.80 Å del tet-PbO, mientras las -- líneas marcadas del β -PbO₂ coinciden ya sea con aquellas del - PbSO₄ o las del α -PbO₂. Al final de la formación los datos obte- nidos por difracción de rayos X muestran que la placa contiene una cantidad mucho mayor de β -PbO₂ que una de α -PbO₂.

Los valores de potencial de placa bajo la polarización y - en un circuito abierto están graficados en la (Fig. 25c). An- tes de la formación la rejilla es el único elemento conductor de- la placa. Al principio del proceso de formación la densidad de- la corriente es grande debido a la pequeña area de la rejilla.- Por lo tanto los valores de ϕ_1 son altos. Con la formación de - PbO₂, la superficie sobre lo cual puede ocurrir un proceso elec- troquímico aumenta y la densidad de la corriente disminuye, lo- que lleva a una disminución de ϕ_1 .

Esto ocurre durante los primeros 30 min. después del inicio de la formación. Subsecuentemente hasta las 4 horas, el potencial retiene un valor relativamente constante. Este período está conectado con la oxidación de tet-PbO y los sulfatos básicos que producen el PbO₂. Cuando la cantidad de PbO disminuye - hasta volverse muy pequeña, el potencial aumenta y el PbSO₄ comienza a oxidarse para formar β-PbO₂. con un $\phi_1 = 1460$ mV aparece oxígeno en la placa positiva, esto llega a un descenso en la eficiencia de la corriente para la formación de PbO₂. La curva de PbO₂ en la (Fig. 25b) aumenta más lentamente. Tomando en consideración los cambios y los parámetros ya mencionados, los procesos de formación se dividen en dos etapas:

Primera etapa (anterior a la cuarta hora). Las reacciones químicas entre el H₂SO₄ y el tet-PbO y los PbSO₄ básicos como un resultado; reacción electroquímica durante la cual al tet-PbO y los PbSO₄ básicos se oxidan más que nada al α-PbO₂ y parcialmente al β-PbO₂.

SEGUNDA ETAPA (Después de la cuarta hora). El PbSO₄ se oxida para formar el β-PbO₂. No se forma α-PbO₂. La reacción electroquímica se lleva a cabo en un lugar de potenciales positivos en los cuales el OH⁻ se oxida para formar O₂. Durante este intervalo de tiempo una parte considerable de la corriente se consume para la formación de O₂.

Para poder dilucidar las reacciones que ocurren dentro del H₂SO₄ y la pasta tanto como la influencia de las reacciones electroquímicas y químicas en la placa, el mismo número de placas positivas que en el experimento de formación fueron ensambladas en una celda y bañadas en H₂SO₄ de sp. Gr. 1.15. Al abrir el circuito solo ocurren reacciones químicas en la pasta. Los resultados de las investigaciones analíticas y de fase y las medidas de potencial se muestran en la Fig. 26 los PbSO₄ básicos reaccionan completamente con el H₂SO₄ hasta la décima hora, mientras que el 12 % del tet-PbO se mantiene en la placa incluso después de estar 18 hr. sumergida en H₂SO₄. Comparando

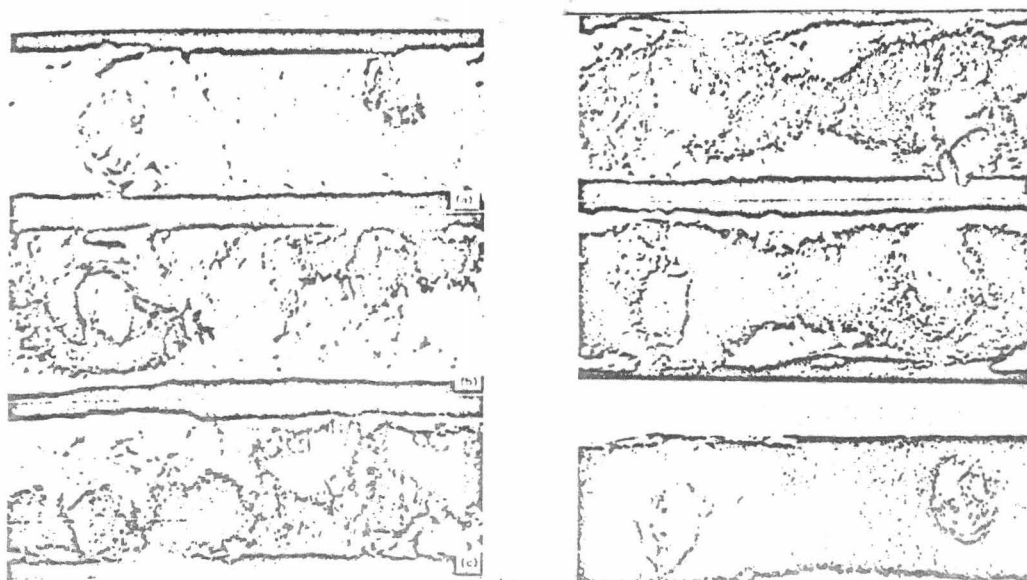
estos resultados con los de la (Fig. 25) se vuelve obvio que la reacción de formación del PbSO_4 es acelerada por una reacción electroquímica.³³

Los valores del potencial de los electrodos en H_2SO_4 de sp. Gr. 1.15 se muestran en la (Fig 26c). Estos cambios en el potencial se deben a las reacciones químicas que ocurren en la pasta en la superficie de la rejilla. El Pb/PbSO_4 potencial de equilibrio es aproximadamente 0.5 volts más negativo que aquel del Pb/PbO electrodo en el mismo ácido. De la (Fig. 26a) se ve que la cantidad de tet- PbO disminuye, mientras que la del PbSO_4 aumenta con el tiempo. No obstante el potencial de la placa se vuelve más positivo. El compartimiento electroquímico de la placa está relacionado con los fenómenos de pasivación que ocurren en la misma rejilla de plomo, los que fueron considerados en algún detalle para el electrodo de Pb/PbSO_4 en un trabajo previo.³⁴

33.- D. Pavlov. and R. Popova. Electrochem. Acta 15. 1483 (1970)

34.- V. H. Dodson. J. Electrochem. soc. 108. 5. 401-405 (1961).

La Fig. 27 muestra microfotografías de la sección transversal de la placa durante varias etapas de formación.



Photomicrographs of cross sections of a portion of the plate between two grid bars at different stages of formation in H_2SO_4 of sp gr 1.15. (a). Unformed plate. (b-e). The dark portions are PbO_2 zones, while the light ones are zones of unformed divalent lead compounds. (f). Completely formed plate.

Se ve claramente que la formación procede por zonas. Las barras de la rejilla están arregladas en forma alterna con respecto a las caras de la placa. Al poner la polarización de esas porciones de la barra que están más cerca de la solución se protegen con una capa de PbO_2 . Una reacción electroquímica toma lugar en la superficie de PbO_2 y como resultado de ésta la pasta se oxida y surge una zona de PbO_2 . Esta última está colocada entre la barra y la solución (Fig. 27b). Esta zona crece hacia adentro en la pasta y es precedida por una capa blanca que contiene cristales de $PbSO_4$ (esto se ve en las fotos a color).

Las zonas de PbO_2 de dos barras vecinas se alcanza una --

hacia la otra en el interior de la pasta Fig. 27a. Estas incluyen a los cristales de $PbSO_4$ obtenidas antes de ellas. Esto dura hasta que las dos zonas de PbO_2 se unen Fig. 27d. Las reacciones químicas de sulfatación comienza con el H_2SO_4 y las capas de $PbSO_4$ - comienzan a formarse en las dos caras de la placa (fotografías a color) con el proceso de formación se alcanza un punto en que el tet- PbO y los $PbSO_4$ básicos desaparecen y las zonas de $PbSO_4$ - cubren al PbO_2 uno Fig. 27d. Bajo la acción de la polarización - del PbO_2 éste ahora crece hacia la mayor parte de la solución a - costa de la oxidación de las zonas de $PbSO_4$. Se forma $-PbO_2$ -- Figs. 25a y 27e. Los cristales de $PbSO_4$ incluidos durante la primera etapa en la zona de PbO_2 también son oxidados hasta $-PbO_2$. A diferentes alturas y profundidades de la placa muestra diferentes etapas de este curso tan general que está seguido por el movimiento de los procesos a través de su sección transversal.

De este curso zonal de las reacciones químicas y electroquímicas se concluye que la composición de fase del material activo es diferente en diversas porciones de cualquier segmento de la - placa. Esta diferencia en la composición fué también observada - por otros (3). De acuerdo con las Figs. 25 y 27 al rededor de las rejillas y en una grán porción interna de la placa consiste - principalmente de $-PbO_2$ mientras que el $-PbO_2$ se encuentra en la superficie de la placa formada.

FORMACION EN H_2SO_4 DE Sp. Gr. 1.05. La fig. 28 de los valores de los parámetros durante la formación. El patrón de los cambios en la composición química y de fase es similar al que aparece en la Fig. 25. El descenso gradual del H_2SO_4 en la solución - de formación aminora el papel jugado por las reacciones químicas de sulfatación en los procesos de formación. Como resultado, la primera etapa de formación dura al rededor de 8 hrs, los sulfatos básicos reaccionan hasta la sexta hora (a partir de la cual ya no reaccionan) Fig. 28a y el PbO hasta la décima hora Fig. - 28b. El contenido de $PbSO$ en la placa alcanza el 30 % solo después

de la octava hora empieza el PbSO_4 a oxidarse para formar $\beta\text{-PbO}_2$. Un análisis de las líneas fuertes (gruesas) en el patrón resultante de la difracción de rayos X del $\beta\text{-PbO}_2$ muestran que las líneas de 2.79 y 3.51 Å aparecen solo al llegar la sexta hora de formación.

Al mismo tiempo la placa contiene gran cantidad de $\alpha\text{-PbO}_2$ - consecuentemente el intervalo de tiempo durante el cual el $\alpha\text{-PbO}_2$ polimorfo que se origina a raíz de la formación en H_2SO_4 de sp. Gr. 1.05 es más largo que el que ocurre en la formación con H_2SO_4 de sp. Gr. 1.15. En una placa positiva completamente formada el contenido de $\alpha\text{-PbO}_2$ es aproximadamente igual al de $\beta\text{-PbO}_2$ Fig.28 (a). El comportamiento θ_1 y θ_0 siguen los cambios que ocurren en la fase de composición Fig. 28c y confirma que la primera etapa de formación dura más tiempo.

La figura representa los cambios en la fase y composición química de las placas en baño de H_2SO_4 de sp. Gr. 1.05 con un circuito abierto.

Con esta concentración de H_2SO_4 la razón de sulfatación del tet-PbO y los sulfatos básicos decrecen fuertemente.

Las microfotografías de secciones transversales de las placas durante varias etapas de formación indican que el avance de las zonas de PbO_2 y PbSO_4 es similar al observado durante la formación en H_2SO_4 de sp. Gr. 1.15.

FORMACIONES EN H_2SO_4 0.7 M.- la Fig.30 da los valores de los parámetros medidos durante la formación. Los sulfatos básicos van reaccionando hasta la octava hora Fig. 30a y el PbO hasta la décima hora Fig.30b. La formación de PbSO_4 es lenta y su contenido alcanza un valor máximo solo a la octava hora Fig. 30a y 30b. En la doceava hora el PbSO_4 comienza a oxidarse. De la Fig. 30a se ve que solo se forman $\alpha\text{-PbO}_2$ y PbSO_4 durante la primera etapa. La intensidad de las líneas de difracción de 3.12 Å decrece hasta la quinta hora, debido al descenso en la cantidad -

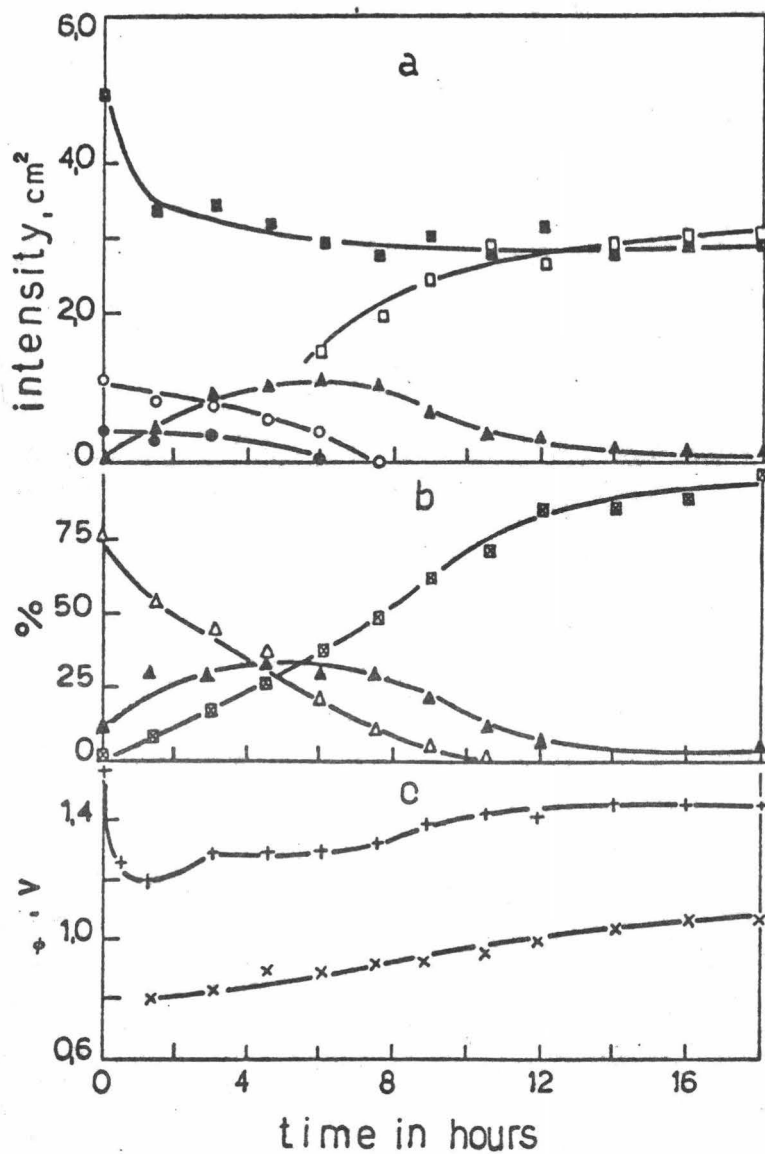
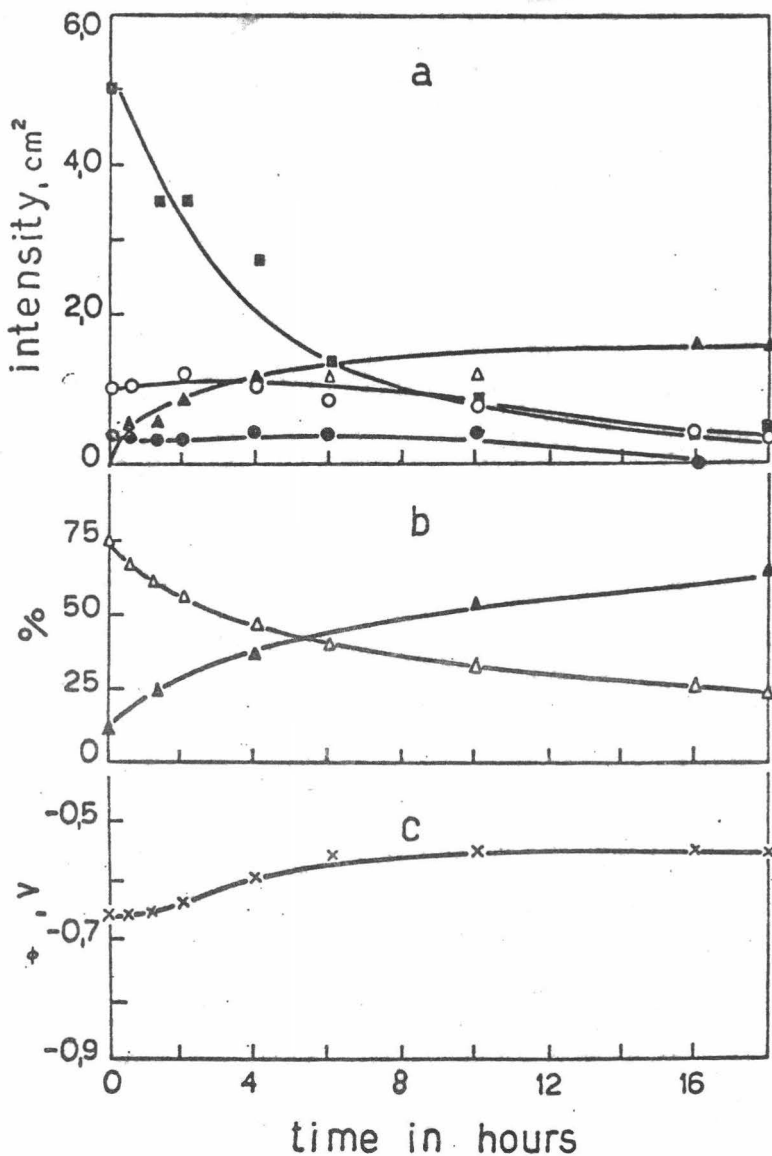


FIGURA 28

(a). Intensity changes of the characteristic diffraction lines of $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ with $d = 3.26\text{\AA}$ (○); $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ with $d = 2.95\text{\AA}$ (⊙), PbSO_4 with $d = 3.00\text{\AA}$ (▲), $\beta\text{-PbO}_2$ with $d = 2.79\text{\AA}$ (□), tet-PbO + $\alpha\text{-PbO}_2$ with $d = 3.12\text{-}3.13\text{\AA}$ (■) during formation in H_2SO_4 of sp gr. 1.05. (b). Changes in the amounts of ($\alpha + \beta$) PbO_2 (⊞), PbSO_4 (▲), and total PbO (△) in percentages during formation. (c). Change in the plate potential (with respect to the $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ electrode) under load ϕ_i (+) and at open circuit ϕ_o (x) during formation.

FIGURA 29

(a). Intensity changes of the characteristic diffraction lines of $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ with $d = 3.26\text{\AA}$ (○), $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ with $d = 2.95\text{\AA}$ (●), PbSO_4 with $d = 3.00\text{\AA}$ (△), tet-PbO with $d = 3.12\text{\AA}$ (■) upon leaving of the positive plates in H_2SO_4 of sp. gr 1.05. (b). Changes in the amounts of total PbO (△) and PbSO_4 (△) upon leaving the plates in H_2SO_4 of sp gr 1.05. (c). Change in the plate potential (with respect to the $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ electrode) ϕ_0 (x) upon exposure to H_2SO_4 of sp gr 1.05.



de tet-PbO. Por lo tanto la intensidad de esta línea de difracción en particular está controlada por el α -PbO₂ y por lo tanto aumenta hasta alcanzar un valor constante. Después de 10 horas - la línea de 3.12 Å se vuelve característica para el α -PbO₂.

Entre la octava y la decima hora de formación la cantidad de PbO en la placa es muy pequeña. La oxidación de este componente es incapáz de mantener una corriente constante, es por esto - que el potencial de la placa aumenta Fig. 30c y comienza la evolución de oxígeno. A partir de la doceava hora de formación el PbSO₄ se oxida para formar β -PbO₂. Durante este tiempo la evolución de oxígeno es la segunda reacción electroquímica. Una comparación entre las intensidades de las líneas de difracción del α -y β -PbO₂ Fig. 30a muestra que el α -PbO₂ existe en una mayor cantidad en la placa formada que el β -PbO₂.

La figura 30 indica que las dos etapas de formación están claramente separadas.

La primera termina entre la octava y novena hora mientras - que la segunda comienza entre la onceava y doceava hora. Durante la primera etapa se encontró que el P^H de la solución es alcalino. La segunda etapa comienza solo cuando la solución se acidifica. Esto ocurre después de la décima hora de formación cuando al P^H se vuelve menor de 2. Estos cambios en el P^H de la mayor parte de la solución son determinados por el balance total de las iones que se consumen y originan en las placas positivas y negativas.

Se llevó a cabo un experimento en el cual el P^H de la solución de formación se mantuvo entre 10 y 11 por 23 hrs. utilizando para el efecto NaOH. Al terminar la octava hora el PbO y los sulfatos básicos ya se habían convertido en α -PbO₂ y PbSO₄. Desde la octava hasta veintitresava hora los análisis de rayos X y químicos no revelaron ningún cambio en las cantidades de α -PbO₂ y PbSO₄. Durante este período se formó oxígeno en la placa positiva. Al llegar la 23 hr de formación la solución se acidificó -

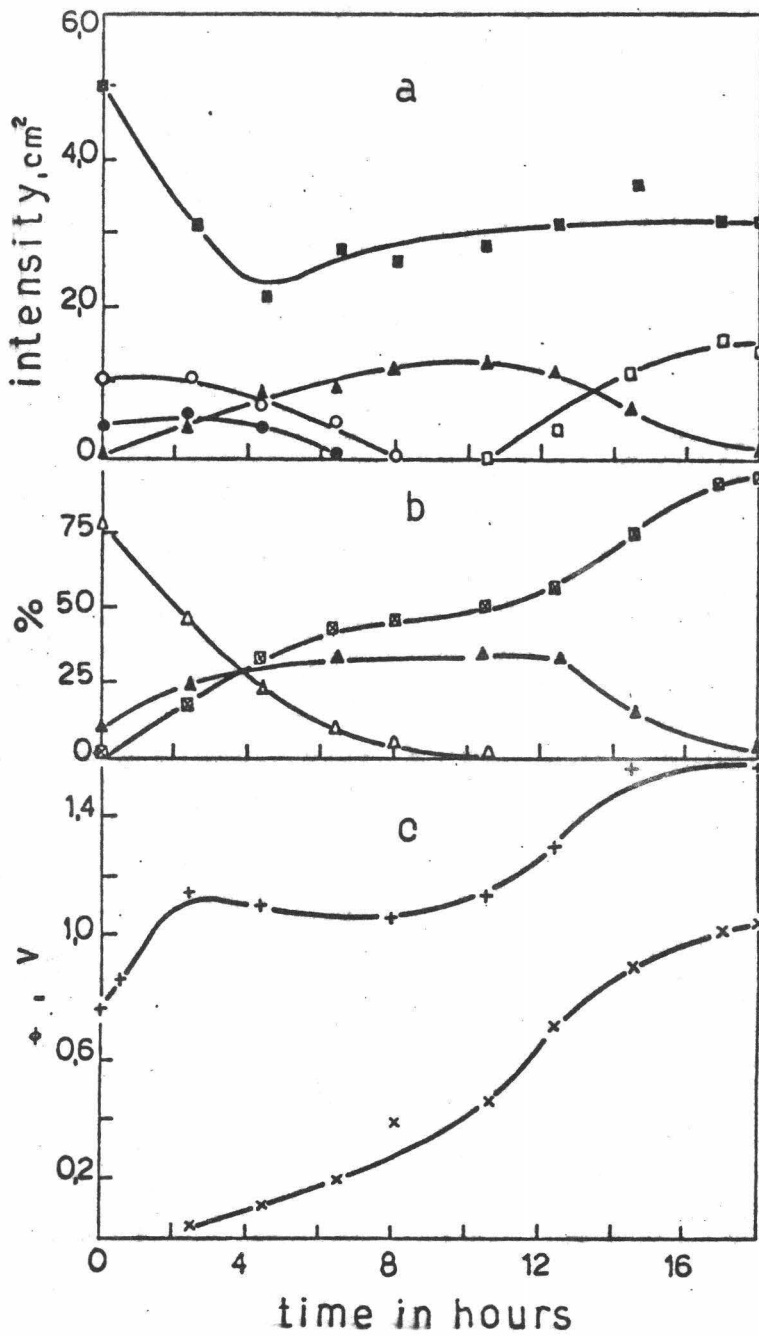
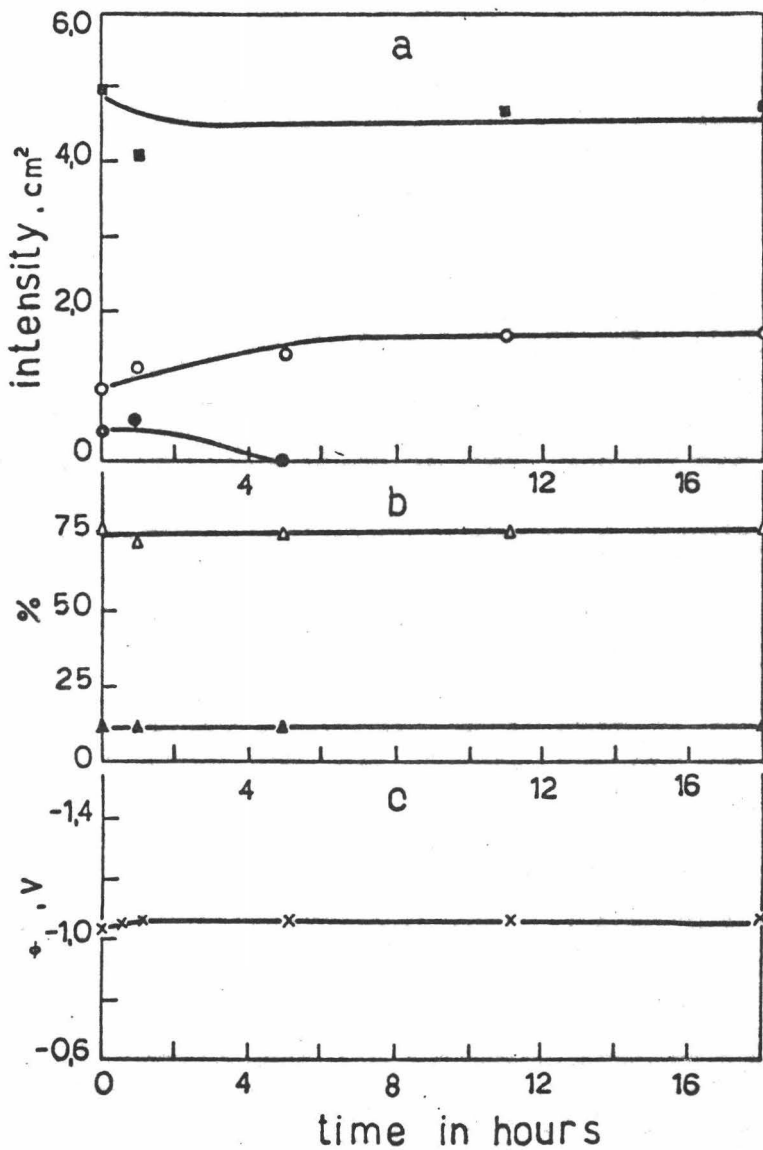


FIGURA 30

(a). Intensity changes of the characteristic diffraction lines for 3PbO·PbSO₄·H₂O with $d = 3.26\text{\AA}$ (○), 2PbO·PbSO₄ with $d = 2.95\text{\AA}$ (●), PbSO₄ with $d = 3.00\text{\AA}$ (▲), β-PbO₂ with $d = 2.79\text{\AA}$ (□), tet-PbO + α-PbO₂ with $d = 3.12-3.13\text{\AA}$ (⊠) during formation in 0.7M Na₂SO₄. (b). Changes in the amounts of total PbO (Δ), PbSO₄ (▲) and (α + β) PbO₂ (⊠) in percentages during formation. (c). Potential change in the plate potential (with respect to the Hg/Hg₂SO₄ electrode) under load φ₁ (+) and open circuit φ₀ (x) during formation.

FIGURA 31

(a). Intensity changes of the characteristic diffraction lines for $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ with $d = 3.26\text{\AA}$ (○), $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ with $d = 2.95\text{\AA}$ (●), tet-PbO with $d = 3.12\text{\AA}$ (■) upon leaving of the positive plates in a 0.7M Na_2SO_4 solution. (b). Changes in the amounts of total PbO (Δ_1) and total PbSO_4 (Δ_2) upon leaving of the plates in a 0.7M Na_2SO_4 solution. (c) Change in the plate potential (with respect to the $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ electrode) ϕ_0 (x) upon exposure to a 0.7M Na_2SO_4 solution.



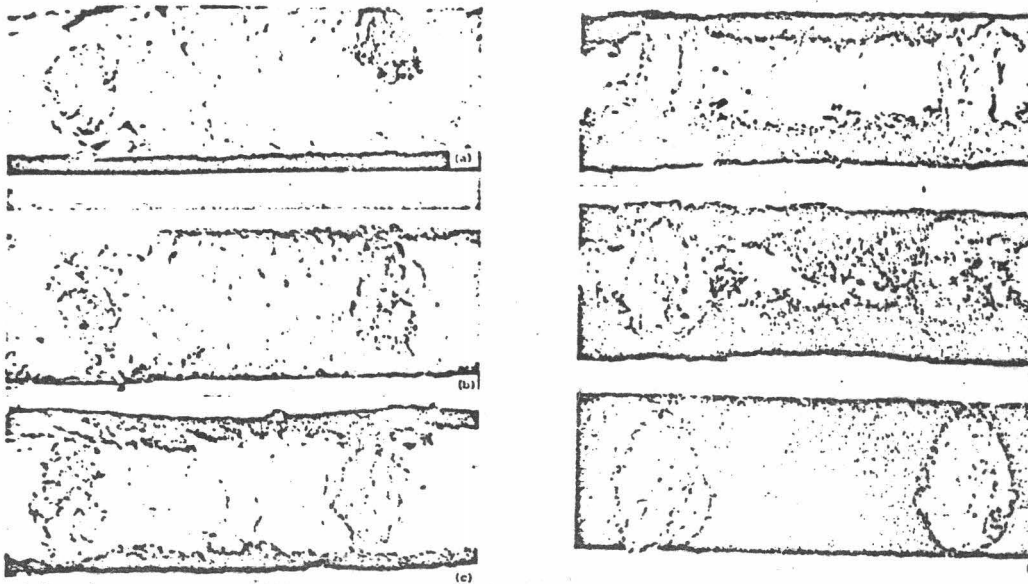
con H_2SO_4 y el P^H quedó en 2. Por 4 hrs. La cantidad total de $PbSO_4$ en la placa de oxidó para formar β - PbO_2 . Por lo tanto la duración de la primera etapa y el comienzo de la segunda pueden ser controladas por medio del P^H de la solución.

La Fig. 31 da el resultado de los analisis de fase y químicos de las placas positivas bañadas en una solución de Na_2SO_4 0.7M como una función del tiempo de exposición a un circuito --abierto. De la Fig. 31a se ve que el $2PbO \cdot PbSO_4$ desaparece de la placa después de 4 hrs. La cantidad de tet - PbO disminuye en cierta forma mientras que aumenta algo la de $3 PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$. Esto muestra que existe una conversión del $2PbO \cdot PbSO_4$ a $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$. No fué posible grabar las líneas de difracción del $PbSO_4$ con el análisis de rayos X. La Fig. 31b muestra que las cantidades totales de PbO y $PbSO_4$ en la placa no cambian. Esto significa que no hay reacciones entre los componentes de la placa y el Na_2SO_4 . Si comparamos estos resultados con los de la Fig. 30 es claro que el $PbSO_4$ Fig. 30a se produce durante la --formación por un proceso inducido por la reacción electroquímica de oxidación de los sulfatos básicos presentes en la pasta.

La figura 32 muestra microfotografías de diversas etapas de formación en el Na_2SO_4 0.7M. En este caso también, la formación comienza en aquellas porciones de las barras de la rejilla que están cerca de la superficie de la placa Fig. 32b.

Sin embargo la distribución de las fases durante la formación es distinta de aquella que se observa en un medio ácido. --Primero la zona de PbO_2 crece a lo largo de la superficie de la placa. Luego la placa se cubre con una laminilla delgada café de α - PbO_2 Fig. 32c. Luego la laminilla de PbO_2 continúa creciendo desde la superficie hacia el interior de la pasta Fig. 32d. --Los cristales de $PbSO_4$ se originan antes de las zonas de PbO_2 (fotos a color). Estos cristales aparecen en las zonas de -- PbO_2 Figs. 32c, d; e. Por lo tanto las porciones internas de la placa formadas durante la primera etapa consisten de α - PbO_2 y --
- $PbSO_4$ mientras que la superficie de la placa consiste sola-

mente de PbO_2 . Después de la conversión completa del PbO y los sulfatos básicos a los componentes de arriba y la acidificación de la solución, el $PbSO_4$ se oxida para formar β - PbO_2 . La placa completamente formada consiste de α - PbO_2 en el cual el β - PbO_2 se precipita Fig. 32 f.



Microphotograph of cross sections of a plate segment between two grid bars at different stages of formation in 0.7M Na_2SO_4 solution. (a). Unformed plate. (a-e). The dark portions in the section of the plate are PbO_2 zones while the light ones consist of unformed divalent lead compounds. (f). Completely formed plate.

FIGURA 32

Fig. 32.

DISCUSION DE RESULTADOS.

PROPIEDADES ESPECIFICAS DE REACCIONES QUIMICAS Y ELECTROQUIMICAS EN ELECTRODOS POROSOS. Los procesos químicos y electroquímicos de formación de un medio poroso consisten en el comienzo y final de los productos de la reacción. Por lo tanto el número de procesos elementales que ocurren (Hidratación, disociación, difusión de iones y migración, neutralización, transferencia de carga; nucleación, crecimiento de cristales, Etc.) es considera ---

ble. Cual de estos procesos elementales juega un papel limitante en las reacciones químicas y electroquímicas depende de las condiciones específicas creadas por los electrodos porosos. Lo cual puede delinarse de la siguiente manera.³⁵

Primero, la superficie de los cristales está en contacto con la solución en los poros. El volumen de la solución en los poros es pequeño comparado con la superficie de los cristales que rodean a los poros. Por esto es que la hipo e hiper saturación en los poros es rápida y fácil de obtener. Esto favorece enormemente los procesos de cristalización y disolución de los cristales, tanto como la hidratación y neutralización dentro de la placa. Estos procesos se llevan a cabo en muy altos valores.

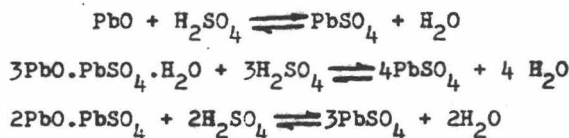
Segundo, los poros en el material no formando conectan eléctricamente la zona de PbO_2 o la rejilla con la mayor parte del electrolito. Un circuito eléctrico equivalente de las placas incluiría resistencias paralelas cada una correspondiendo a un poro. Los procesos de formación comienzan en esos lugares de la placa en los cuales el largo de los poros que conectan la superficie del electrodo con la mayor parte de la solución es más pequeño. Es ahí donde la resistencia eléctrica de la pasta es menor. Claro está, la formación comienza en aquellas porciones de las barras de la rejilla que están más cerca de la mayor parte de la solución. La zona de PbO_2 se origina ahí Fig. 27b y 32b, con su aparición la densidad de la corriente disminuye y la importancia de los otros parámetros que controlan la dirección del movimiento de la zona de PbO_2 en la pasta aumenta. Por otra parte los poros tienen resistencias eléctricas que difieren enormemente. Los poros grandes tienen poca resistencia y favorecen el transporte de los iones, entre la mayor parte de la solución y las porciones internas de la pasta y el material activo. Los poros pequeños no favorecen este movimiento de iones. Pero, como la suma de las superficies de los poros pequeños es generalmente varias veces mayor que la de -

35.- P. Ruetschi and. B. D. Cahan. J. Electrochem. Soc. 105. 7 -

los poros grandes. Se sigue que los procesos químicos y electroquímicos se determinan por las condiciones prevalentes en los poros pequeños. La razón existe entre estos dos tipos de poros controla la influencia limitante de la difusión y migración de iones en las evaluaciones de reacciones químicas y electroquímicas en las diversas porciones de la Placa.³⁶

TERCERO, durante el proceso electroquímico las cargas positivas en los iones de plomo aumentan de 2 a 4. En orden para que las soluciones en los poros se vuelva electricamente neutra, el exceso de cargas positivas debe emigrar desde el interior de la placa hasta la mayor parte de la solución. La migración de los iones positivos si es más lenta, no favorece la reacción electroquímica en las porciones dadas de la placa. Ahí al crecimiento de la zona de PbO_2 también procede en forma positiva lenta. La participación de una dada especie iónica en la migración está controlada por su movilidad y concentración. Los iones de H^+ poseen una movilidad varias veces mayor que la de los restantes. Por lo tanto su participación en el proceso de migración será determinante. Esto imparte un papel considerable al P^H de la solución en los procesos que ocurren en la placa.

MECANISMO DE LOS PROCESOS DE FORMACION.- Las reacciones químicas y electroquímicas totales que se llevan a cabo durante la formación de la placa positiva pueden determinarse del diagrama E/P^H del sistema $Pb-H_2SO_4$ -base. Un diagrama de E/P^H bastante completo fué determinado por Ruetschi y Angstadt, por lo cual se ve que las siguientes reacciones químicas y electroquímicas pueden ocurrir durante la formación:



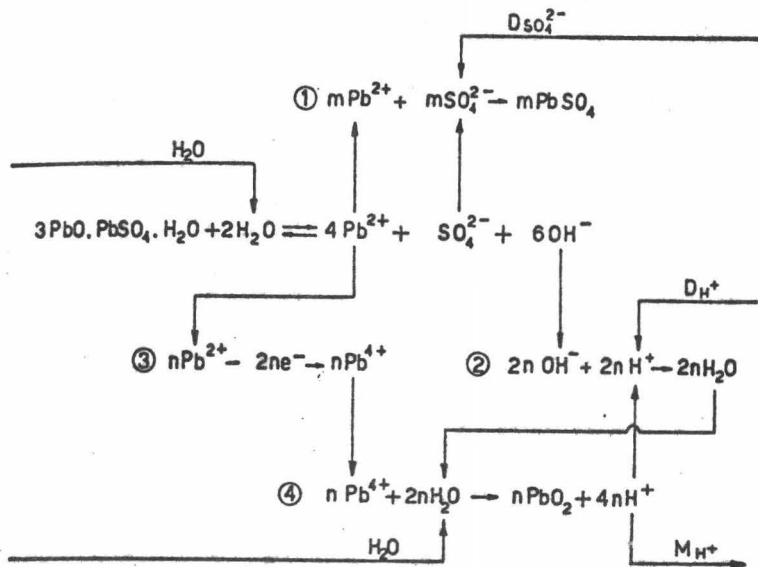
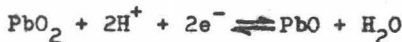
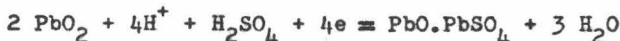


FIGURA 33

Diagram of the elementary chemical and electrochemical processes during the first stage of formation.



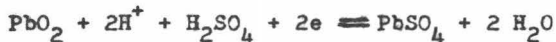
$$\phi_r 2 = 1.107 - 0.059 \text{ P}^{\text{H}}$$



$$\phi_r 2 = 1.422 - 0.089 \text{ P}^{\text{H}} + 0.015 \log a_{\text{SO}_4}$$



$$\phi_r 2 = 1.285 - 0.074 \text{ P}^{\text{H}} + 0.007 \log a_{\text{SO}_4}$$



$$\phi_r 2 = 1.685 - 0.118 \text{ P}^{\text{H}} + 0.029 \log a_{\text{SO}_4}$$

Las ecuaciones muestran que las reacciones que ocurren durante la formación de la placa dependen del P^{H} de la solución. Lo que es más los mismos compuestos iniciales de la pasta participan en dos reacciones competentes: químicas y electroquímicas. Las reacciones químicas de sulfatación está controlada por la concentraciones de los iones en solución en los poros. Las reacciones electroquímicas de la formación del PbO_2 dependen no solo de la composición iónica de la solución sino que también del potencial electroquímico de la superficie.

En orden para definir los procesos de formación dos preguntas debieron ser contestadas. Primero ¿cómo es el mecanismo por el cual el polimorfo alcalino α se origina durante su formación -- en un medio ácido? ¿cuáles factores afectan el radio α/PbO_2 ? segunda. ¿Qué determina la dirección de avance de la zona PbO_2 durante la formación? . Para este efecto la reacción total química y electroquímica deberá ser analizada dentro de las reacciones elementales. Las relaciones existentes entre los últimos poros -- deberán ser establecidas. En la Fig. 33 se hizo esto para la primera etapa de formación, tomando como ejemplo $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -- después de que el agua ha penetrado en la placa, este componente se hidrata como resultado del cual ciertas concentraciones de -- Pb^{2+} , SO_4^- y OH^- se mantienen en los poros. Además del agua, el H_2SO_4 también se difunde en la placa ($D_{\text{SO}_4^-}$ y D_{H^+}). Después de moverse hacia el interior de la pasta este H_2SO_4 reacciona de acuerdo a las reacciones 1 y 2 y luego desaparece. Hablando generalmente el tet- PbO y los cristales de sulfato básico se disuelven como -- resultado de esta reacción y da PbSO_4 y H_2O .

Evaluar la reacción y la profundidad a la cual el H_2SO_4 penetra en la placa depende de la concentración de la solución --- ácida de formación. Estos experimentos mostraron que en un H_2SO_4 de sp. Gr. 1.15 la evaluación de formación de PbSO_4 es más alta- Fig. 29 que la de H_2SO_4 de sp. Gr. 1.05 Fig. 29. De acuerdo con el diagrama de E/pH en soluciones neutras no se forma PbSO_4 . Es por esto que las reacciones 1 y 2 no se llevan a cabo cuando las placas están bañadas a circuito abierto en una solución de Na_2SO_4 - Fig. 31.

Exámenes microscópicos de las reacciones químicas entre la pasta y el H_2SO_4 , muestran que durante un lapso considerable de tiempo las porciones internas de la placa permanecen sin ser --- afectadas por el H_2SO_4 . El sulfato tribásico de plomo en estas -- porciones internas, está en equilibrio con los iones de Pb^{2+} , -- SO_4^{2-} y OH^- en la solución de los poros. Cuando estos poros reaccionan con la superficie de PbO_2 , las reacciones electroquímicas 3 y 4 ocurren. En la reacción 4, cuatro iones H^+ desplazan por --

cada ión de Pb. Dos de estos iónes de H deben emigrar fuera de la placa (M_{H^+}) en orden para que ocurra la electroneutralidad de la solución en los poros. Los dos restantes participan en la reacción de neutralización número 2. Esta reacción disminuye el P^H de la solución en los poros. La estabilidad del campo de $PbSO_4$ se alcanza, los cristales de $PbSO_4$ se depositan en los poros ante la zona de PbO_2 . Este puede ser observado en las Fig. 27 y 32. Los cambios en el P^H de la solución en los poros ocurren en el rango ligeramente ácido y levemente alcalino y neutral de P^H y dan como resultado el α - PbO_2 polimorfo.³⁷

Las figuras 25, 28 y 30 muestran que el α - PbO_2 se forma cuando la placa contiene PbO y sulfatos básicos. Por lo tanto el aumento de $PbSO_4$ en los sulfatos básicos lleva un descenso en los iónes OH^- de la solución en los poros. Esto disminuye el papel de la reacción 2 en mecanismo de oxidación. Por otro lado cuando el contenido de PbO_2 en la pasta y en los sulfatos básicos es mayor, la cantidad de α - PbO_2 es más grande. Como consecuencia la cantidad de α - PbO_2 en el material activo está controlada por la razón existente del $PbO/PbSO_4$ en la pasta, sin importar de que si estos componentes están presentes como fases discretas o combinadas como sulfatos básicos.

La razón existente entre el PbO sobre el $PbSO_4$ cambia en la pasta cuando la cantidad de H_2SO_4 con respecto al polvo de Pb es combinado durante la preparación de la pasta. Lo que es más esta razón cambia durante la formación en H_2SO_4 como una consecuencia de las relaciones químicas 1 y 2 entre la pasta y la solución. Por lo tanto la cantidad α - PbO_2 en el material activo depende de la concentración del H_2SO_4 en la solución. En caso de que el H_2SO_4 sea de sp. Gr. 1.15 el material activo contiene menos α - PbO_2 -- Fig. 25a que cuando el material activo se obtiene como resultado de la formación H_2SO_4 de sp. Gr. 1.05 Fig. 28a; porque a esta última concentración ácida se ha producido $PbSO_4$ durante la formación Fig. 25b y 28b. La dirección del movimiento de la zona PbO_2 en la pasta constituye el segundo aspecto importante del --

37.-V. Dodson. J. Electrochem. Soc. 108. 5. 401-405. (1961)

mecanismo de los procesos que se llevan a cabo durante la formación. De las ecuaciones del potencial de equilibrio de él:

PbO_2/PbO , $PbO_2/3 PbO$, $PbSO_4 \cdot H_2O$, $PbO_2/PbO.PbSO_4$ y $PbO_2/PbSO_4$ electrodos se ve que, a un lado P^H los valores de estos potenciales se vuelven más positivos con un aumento en el contenido de $PbSO_4$ de los compuestos divalentes de plomo. Por lo tanto aumentando el potencial de la placa, las potenciales de equilibrio del PbO_2 sobre PbO y los sulfatos básicos se alcanzan sucesivamente. Una densidad de corriente constante de 5 mA/seg se mantiene por la oxidación de estos compuestos. Esto explica por qué durante la primera etapa el potencial es bajo Figs. 25c, 28c, 30 c. Durante la formación en H_2SO_4 la superficie de las placas esulfatada. El PbO y los sulfatos básicos de las porciones internas de la placa permanecen sin ser atacadas por el ácido durante largo tiempo. Es por esto que las zonas PbO_2 , avanzan en la placa, oxidando el PbO y los sulfatos básicos. Como un resultado de la reacción electroquímica en la zona de PbO_2 se forman cristales de $PbSO_4$; porque el potencial electródico es más bajo que el que se requiere para su oxidación. Y las Figs. 27b y 27c muestran el avance de la zona de PbO_2 en aquellas localizaciones de la pasta, donde el contenido de PbO los sulfatos básicos es mayor. Cuando la cantidad de estos componentes de la pasta alcanza un valor pequeño, el potencial aumenta hasta alcanzar valores donde el $PbSO_4$ se oxida Figs. 25c y 28c. La zona de PbO_2 avanza desde el interior hacia la superficie de la placa Figs. 27d y 27 e. Durante la formación de Na_2SO_4 , la solución en la superficie de la placa tiene un P^H mayor que en los poros de la solución interna. Es por esto que la zona PbO_2 avanza primero a lo largo de la superficie de la placa Figs. 32b y 32c. La dirección de movimiento de la zona de PbO_2 no está determinada solo por estas causas termodinámicas, si no también por factores cinéticos. Por lo tanto, la evaluación de migración de los iones H^+ obtenidos por la reacción 4 también pueden controlar la dirección del movimiento de la zona de PbO_2 . Si se impide esta migración la solución de los poros se cargará positivamente. Esto disminuye el --

valor de oxidación electroquímica del Pb^{+2} porque como un resultado de este proceso el número de cargas positivas de la solución de los poros aumenta. Es por esto que los valores de formación del PbO_2 disminuye en aquellas regiones de la zona PbO_2 en las cuales el transporte de iones de H^+ se disminuye. La migración de los iones de H^+ se favorece en aquellos poros que contienen solución con el P^H positivo elevado. En ellos la dirección de la difusión de H^+ coincide con la dirección de su migración. Durante la formación el H_2SO_4 , los poros de las porciones internas de la placa retienen por más tiempo la solución con el P^H elevado. La zona de PbO_2 avanza durante la primera etapa -- hacia el interior de la placa Fig. 27 b, 27 c, 27 d. Durante la formación en Na_2SO_4 o en cualquier solución debilmente alcalina la migración de los iones de H^+ es mayor que la superficie de la placa. Esto explica por qué la zona PbO_2 primero cubre la superficie de placa y luego avanza hacia el interior Fig. 32b y 32c.

Los datos obtenidos por medio de los rayos X en la fase -- inicial de la composición de la pasta no mostrarón la presencia de Pb sin oxidarse en ella. En la práctica sin embargo la pasta informada frecuentemente contiene un porcentaje variable de Pb sin oxidar. De acuerdo con Ness, Ruetschi y Cahan, durante la formación el polvo de Pb se oxida para formar α - PbO_2 . La diferencia entre el potencial de la placa ϕ_1 y el potencial de equilibrio de electrodo Pb/ PbO_2 es mayor, y , por lo tanto, el Pb será muy inestable termodinámicamente durante la formación y -- las partículas de Pb se oxidarán durante la primera etapa de -- formación, en la cual se obtiene el α - PbO_2 .

Durante el segundo período de formación, el $PbSO_4$ se oxida para formar PbO_2 y el OH^- para formar oxígeno. Estos procesos -- se indica en la Fig. 34.

La oxidación del $PbSO_4$ toma lugar enteramente en un medio -- ácido, por lo tanto solo se forma β - PbO_2 Fig. 25a, 28a y 30a. -- El ácido sulfúrico formado como un resultado de la reacción 5,-

acuerdo con ellas el radio entre el α y β -PbO₂ se determinan por la siguiente ecuación:³⁸

$$\alpha/\beta\text{-PbO}_2 = \frac{q^0_{\text{PbO}} - q^1_{\text{PbSO}_4} - q^1_{\text{PbO}}}{q^0_{\text{PbSO}_4} + q^1_{\text{PbSO}_4} + q^1_{\text{PbO}}}$$

q^0_{PbO} es la cantidad total e inicial de PbO presente en la pasta como una fase discreta o enlazada en un sulfato básico. Su valor se determina por la razón existente entre el peso del polvo de Pb oxidado y el H₂SO₄ que se utilizó en la preparación de la pasta. q^1_{PbO} es la cantidad de PbO que se convierte en β -PbO₂. Este proceso ocurre entre la primera y segunda etapa de oxidación. Durante este periodo intermedio la cantidad de PbO que ha quedado; sin reaccionar es relativamente pequeña. Por lo tanto es incapaz de mantener constante la corriente de formación y el potencial de la placa aumenta, mientras que el PbSO₄ y el OH⁻ negativo comienza a oxidarse. De esta forma acidulando la solución de los poros y llevando a la formación del β -PbO₂ a partir del PbO.

$q^0_{\text{PbSO}_4}$ es la cantidad inicial de PbSO₄ que está presente combinada en sulfatos básicos. Ella está controlada por la cantidad de H₂SO₄ que se ha agregado al polvo de Pb durante la preparación de la pasta.

$q^1_{\text{PbSO}_4}$ es la cantidad PbSO₄ producida durante la primera etapa de producción. Ella depende de los siguientes parámetros:

- 1) Cantidad de H₂SO₄ en la solución de formación (conc. de H₂SO₄ y su volumen por placa).

Con volúmenes iguales, a mayor concentración H₂SO₄, más β -PbO₂ se formará. Esto lo confirma tanto los resultados de Dedson.

Durante la formación en H₂SO₄ dil. uno debe tomar en consi-

deración los procesos que ocurren en la placa negativa. Los productos formados o consumidos en esta placa cambian la composición iónica de la solución de formación.³⁹

ii) Densidad de la corriente de formación.

Este parámetro determina la velocidad del avance de las zonas de PbO_2 en la pasta, además del potencial bajo corriente.

iii) Densidad de la pasta.

iv) Exposición de las placas a un circuito abierto H_2SO_4 - antes de la formación entre más largo sea este período mayor será la cantidad de $PbSO_4$ formado en la pasta.

v) Diseños de la rejilla, en placas más anchas o en menores distancias entre las rejillas, la cantidad de $PbSO_4$ durante la primera etapa de formación deberá ser menor.

vi) La Temperatura. Si la pasta contiene plomo inoxidable - en un término adicional que toma en consideración la oxidación - del Pb por formar $\alpha-PbO_2$ deberá ser sumada a la ecuación de arriba. Esta considerable variable de parámetros que influyen en los procesos de formación implica graves dificultades en la producción de placas que tengan características estrictamente definidas.

39.- P. Ness. Electrochim. Acta. 12. 161 (1967).

C A P I T U L O V

ESPECIFICACIONES DE MATERIALES PARA BATERIAS.

1. Requisitos para los materiales⁴⁰

1.1 Materiales no descritos.

A menos que haya alguna indicación diferente, en las especificaciones todos los materiales usados en las construcciones de baterías deben de estar de acuerdo con los mejores hechos en el comercio.

El material activo, las rejillas impuras o mezclas de plomo de otras baterías, se pueden refinarse antes de usarse posteriormente en nuevas baterías.

1.2 Especificaciones standar para lingotes de plomo. Esas especificaciones incluyen al plomo refinado en forma de lingotes hechos de algún mineral en otro material por un proceso de reducción y refinación. El plomo mejorado, es un producto comercial - obtenido por el recubrimiento del plomo metálico y sus impurezas, por medio de un plomo de fusión, escoriamiento, no incluyendose el vaciado ya que no es aceptable bajo esas especificaciones.

Tabla XI. Requerimientos Químicos.

	Plomo de corrosión	Plomo Químico	Plomo ácido Cobre	Plomo común Separado de Plata
	(a)	(b)	(c)	(d)
As, % máximo	0.0015	0.020	0.002	0.002
Ag, % mínimo	-----	0.002	-----	-----
Cu, % máximo	0.0015	0.080	0.080	0.0025
Cu, % mínimo	-----	0.040	0.040	-----
Ag y Cu juntos, % máximo	0.0025	-----	-----	-----
As, Sb y Sn juntos % máximo	0.002	0.002	0.002	0.005

40.- Battery Council International. " The storage Battery Manufacturing Industry " 1971-1972

Zn % máximo	0.001	0.001	0.001	0.002
Fe, % máximo	0.002	0.002	0.002	0.002
Bi, % máximo	0.050	0.005	0.025	0.150
pb, (por diferencia				
% mínimo	99.94	99.90	99.90	99.85

(a) Plomo corroído, es el nombre que se le ha dado comercialmente durante muchos años para tener un alto grado de pureza.

(b) Plomo Químico, ha sido usado en el comercio para describir el plomo no separado de la plata.

(c) Plomo Ácido-Cobre se hace por adición de cobre para finalizar el refinado del plomo.

(d) Plomo común, separado de plata, es término usado para describir el plomo completamente separado de plata y refinado.

1.3 Envases.

Cuando se analizan los envases de acuerdo con el procedimiento ASIM deben cubrir los siguientes requisitos.

Manganeso (máximo)	0.003 %
Hierro (máximo)	0.3 %
Resistencia al Acido	
(a) Dias Exactos de Inmersión	28 días
(b) Cambio de Dimensiones (máximo)	2 %
(c) Cambio en Peso (máximo)	35 mil/ inch ² (35mil por 6.45cm ²)
(d) Penetración en Acido (máximo)	1/64 inch (0.40 mm)
Resistencia al Impacto.	
(a) 2.0 ± 0.05 lb (907 ± 23 g)	
(b) Los puntos de Impacto se muestran en la siguiente Fig. 35	

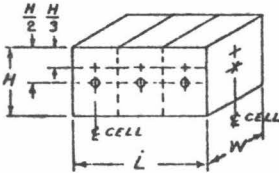
El primer punto que se eligió fue exactamente el que se nombra como H/2, sin embargo, si se realzan las letras las --- uniones diseñadas, Etc. llegan a interferir, y el punto de impacto puede estar entre H/3 y H/2.

(Debe notarse que el punto de impacto siempre está en la línea central de la celda).

(FIGURE A) IMPACT POINTS FOR VARIOUS CONFIGURATIONS

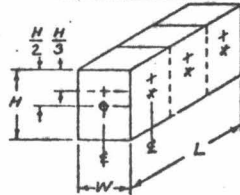
6
VOLT

FOR "S" ASSEMBLY



8 TOTAL TEST POINTS
(O) 6 SHORT SPAN
(X) 2 LONG SPAN

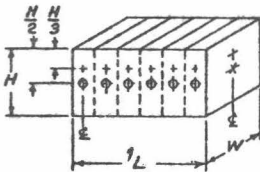
FOR "E" ASSEMBLY



8 TOTAL TEST POINTS
(O) 2 SHORT SPAN
(X) 6 LONG SPAN

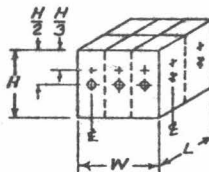
12
VOLT

FOR "S" ASSEMBLY



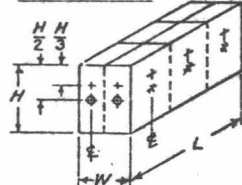
14 TOTAL TEST POINTS
(O) 12 SHORT SPAN
(X) 2 LONG SPAN

FOR "K" ASSEMBLY



10 TOTAL TEST POINTS
(O) 6 SHORT SPAN
(X) 4 LONG SPAN

FOR "EE" ASSEMBLY



10 TOTAL TEST POINTS
(O) 4 SHORT SPAN
(X) 6 LONG SPAN

FIGURA 35

- (c) El número de Puntos se Impactan, como se muestra en La Fig.
- (d) El promedio de dos valores debería compararse con los siguientes valores, así como el último valor para cada tramo. El tramo corto será promediado (12 valores en el caso de reunirse un 12 V " S "), el tramo largo sera un promedio de (2 valores de los siguientes impactos deben reunirse como sigue:

Bateria en servicio

- 1.- En autobuses de pasajeros y anuncios comerciales luminosos, 6V y 12 V además de 30 H y 30HR, como se muestra en las paginas de la 150a la 154.
- 2.- En autobuses y motores comerciales que realizan trabajos fuertes, 6V y 12 V excepto 30H y 30HR, como se muestra en las paginas, 152.

Resistencia al impacto minimo

- 12 In.- Lb. Avg para tramos cortos.
- 12 In.-Lb. Avg para tramos largos
- No hay valores para el impacto menores a 8In.-Lb
- 20 In.-Lb Avg. Para tramos cortos.
- 20 In.-Lb. Avg. Para tramos largos
- no hay valores para el impacto menores a 16 In.-Lb

Prueba de Pandeo

- (a) Temperatura del agua $160^{\pm} 2.0^{\circ}F$ ($71.1^{\pm} 1.1^{\circ}C$)
- (b) Características de Pandeo No hay valores mayores de 0.70 inch (1.78 mm)

Ciclos Caliente-frio

- (a) No se permiten fallas sobre 10 ciclos

Prueba de interrupciones Electricas

- (a) La prueba de voltaje será de 100 V por mil, basada en un espesor minimo del recipiente como se especifica en recipiente que se haya elegido, y que no exceda en un máximo de 30,000 V - (picos alternados de voltaje) aplicados entre los electrodos.
- (b) No se permiten fallas en la cantidad de muestra.

1.4 Cubiertas

Las cubiertas de las baterías pueden ser de una pieza ó --
construidas de varias celdas. En uno u otro caso, debe diseñar-
se en tal forma que permita las conexiones interceldas sin que
haya una fuga externa de ácido ó entre las celdas.

Los requisitos de las cubiertas, generalmente son los mis-
mos que se mencionaron para los envases en lo que respecta a la
parte química, física y eléctrica y a continuación se dan los -
correspondientes al compuesto sellador.

La disposición deberá hacerse en tal forma que permita lle-
varlo con el electrolito y con la salida adecuada a cada celda,
diseñandose también para prevenir el exceso de ácido que se ---
riega de la batería.

1.5 Compuesto sellador.

El compuesto sellador deberá cumplir con los requisitos --
que se mencionan enseguida. El compuesto sellador deberá ser --
ácido-resistente.

a.- Prueba de Vibración

La batería completamente cargada, se sujeta durante 2 ho--
ras, a una vibración que consiste de un movimiento armónico con
una frecuencia de 1900 a 2100 ciclos por minuto a través de una
amplitud de 0.045 a 0.050" (1.135 a 1.270 mm), correspondien-
do el medio movimiento de oscilación de 0.090 a 0.100" (2.286-
a 2.540 mm). Al empezar la prueba de vibración, la temperatura
de la batería debe ser de $80^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{F}$ ($26.7 \pm 5.6^{\circ}\text{C}$) y deberá-
descargarse aproximadamente el 1 % de la relación de la prueba-
de manipulación, redondeandola a un número cercano durante la -
prueba de vibración. Debe mantenerse un voltaje y corriente fi-
jos, y al final de ésta prueba no debe haber fallas en la adhi-
sión o cohesión del compuesto sellador.

b.- Prueba del Ciclo Calor y Frio

La batería debe pasar 10 ciclos de 16 horas a $0^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{F}$ ---
($- 17.8 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$) y 8 horas a $70\pm 90^{\circ}\text{F}$ ($21 - 32^{\circ}\text{C}$) sin ras --

tros de quebradura o disminución en la adhesión aparente. En el 3º, 6º y 10º ciclo debe aplicarse una presión de aire de una - lb/pulgada² para cada celda individual, eliminandose inmediatamente después, de la cámara fría. Esta presión debe mantenerse durante 15 segundos. Además, para mantener la presión de aire - durante tda la prueba, no debe haber ninguna evidencia de rotura en el cohesivo.

1.6 Electrólito

El electrólito debe ser una solución de H₂SO₄ en agua pura a la gravedad específica requerida. Aunque los requisitos de capacidad y funcionamiento están basados en la gravedad específica del electrólito de 1.265 ± 0.005, sin considerar la gravedad a la cual se usan las baterías.

Las impurezas en el electrólito no deben exceder del límite máximo que se muestra en la siguiente tabla.

Tabla. XII

<u>Impurezas</u>	<u>% del Límite máximo</u>
Material Orgánico	
Residuo fijo	0.075
Fe	0.003
SO ₂	0.0015
As	0.00004
Sb	0.00004
Mn	0.000007
NO ₃	0.0002
NH ₄	0.0004
Cl	0.004
Cu	0.0025
Zn	0.0015
Se	0.0007
Ni	0.00004
Pt	pas a la prueba.

Separadores.

Las dimensiones de los separadores a la vez de ensamblar, deben estar de acuerdo con el diseño de la batería y debe extenderse más allá de los límites de las placas de acuerdo con lo elaborado comercialmente. Algunos ejemplos de separadores de los usados más comunmente son: (a) hule microporoso, (b) vidrio fibroso y tierra de diatomeas; (c) plástico microporoso. (d) celulosa fibrosa impregnado de resinas.

Para este fin, se le llama doble aislamiento al uso de una hoja retenedora de un material perforado o poroso (incluyendo el vidrio mate) entre la placa positiva y el separador simple-normal.

1.8 Conectores entre celdas

Los conectores entre celdas deben ser del tipo " ahumado " o equivalente. La caída de voltaje en los conectores entre celdas no debe exceder de 20 milivolts por pulgada de distancia entre el poste central cuando se descarga a 300 amperes, las baterías y conectores existen a 80°F (26.7°C). Los conectores entre celdas no deben obtener los solidos.

1.9 Barras de Guarnición

Las barras de guarnición deben estar hechas de una aleación de plomo-antimonio. Las placas de polaridad semejante en cada celda deben de estar íntegramente calcinadas para cada barra respectiva. Las barras deben tener el diseño adecuado, tamaño y dureza para hacer los adecuados conductores de la electricidad y sirvan de soporte a un grupo de placas.

1.10 Placas

Las placas usadas en la construcción de las baterías cubrirán las siguientes especificaciones deben tener el tamaño, número y espesor que habilitaran a la batería para cumplir los requisitos necesarios en el funcionamiento electrico.

150 Amperes para 12 Volts en baterías abajo de 180 min. en capacidad de reserva.

1.11 Asas

Cuando se usan asas de metal fijas, deben de ser de un acero de buena calidad recubiertas con una capa de ácido resistente y bien fijados al fondo de los recipientes. Tales asas no deben incrementarse en las dimensiones de las baterías mas allá - de los límites especificados. Los cordeles ácido resistentes -- son otros materiales aprobados para las asas.

1.12 Barras terminadas en punta

Las barras terminadas en punta deben tener las siguientes- dimensiones.

	mm	Inch
Diámetro pequeño de las barras negativas	15.88	$\frac{5}{8}$
Diámetro pequeño de las barras positivas	17.47	$\frac{11}{16}$
Puntas por pie	33.87	$1\frac{1}{3}$
Longitud minima de la punta	15.88	$\frac{5}{8}$

1.13 Lados Terminales

Los lados terminales estan localizados en un lado del reci- piente de la batería como se muestra en la Fig. 36 La terminal - positiva debe estar indicada por pos., P, o + sobre la cubierta cercana en la parte terminal. Tanto las terminales positivas co- mo negativas estan diseñadas para recibir un $\frac{3}{8}$ - 16 U N C - 2 B tornillos de filamento que no deben de estar superiores a $\frac{3}{4}$ " (8.6 m m) según el caso.

Especificaciones de acumuladores

Tipos de ignición, vehicular, alumbrado y arranque

Objeto y clasificación.

Estas especificaciones incluyen a los acumuladores del ti- po plomo-ácido construidos en condiciones de carga húmeda o de- carga seca para arranque alumbrado e ignición en automoviles de

pasajeros, vehículos comerciales, etc. Para baterías de carros-de golf se mencionan más adelante.

Clasificaciones de los dos tipos de especificaciones.

Existen muchas normas de especificaciones y de funcionamiento utilizados para evaluar las baterías y determinar su poder.

Todas están incluidas en dos clasificaciones las que se han establecido con el fin de proporcionar información en el mercado y las que tienen una orientación más técnica usadas en prueba para automoviles y en baterías diseñadas para evaluar las variaciones en el material, métodos de manufactura y diseño de baterías.

Procedimiento de Acondicionamiento y Precomprobación.

A menos que se espécifique otra cosa, como para las pruebas de activación en carga seca, toda la industria ha justificado y aprobado las normas establecidas sobre las nuevas baterías cargadas totalmente. Por tal motivo las siguientes condiciones de proceso, se han establecido como un requisito previo a las pruebas de laboratorio.

Las baterías deberan cargarse en iguales condiciones hasta que se tenga un desprendimiento de gas y que el voltaje de carga así como la gravedad especifica del electrolito sean constantes durante tres lecturas consecutivas a intervalos de 1 hora.

Durante el período de carga, las temperaturas del electrolito deben mantenerse entre 60°F y 110°F (15.6°C y 43.3°C).

Determinación del funcionamiento de la Batería

Se establecieron dos métodos para expresar las características de poder de una batería-potencia para el arrancado del motor y en forma secundaria, la potencia para ignición, alumbrado y otras accesorias que se requieren de emergencia.

Funcionamiento del Arranque.

La primera función de una batería es proveer de poder a la maquina durante el arranque. Este requisito incluye una descarga grande en amperes durante un intervalo corto de tiempo. De tal forma que la FUNCION DE ARRANQUE clasificada como standar, se define como: La resistencia a la descarga en amperes a la cual una batería 0.0°F (- 17.8°C) puede suministrarla durante 30 segundos y mantener un voltaje de 1.2 Volts. por celda ó más.

Procedimiento de la prueba para el funcionamiento de arranque:

1.- Cargar la batería de acuerdo con los métodos dados en la sección correspondiente al " Procedimiento de acondicionamiento y precomprobación ".

2.- Colocar la batería en un ambiente aerado a una temperatura de 0°F \pm 2°F (- 17.8°C \pm 1.1°C) hasta que la temperatura del centro de la batería alcance un valor de \pm 1°F (\pm 0.6°C).

3.- Con la batería a esa temperatura, se descarga la batería a un cierto valor de corriente. El valor de la corriente deberá mantenerse constante en \pm 1 % durante toda la descarga. La determinación final del voltaje en una batería, se hace bajo una carga de 30 segundos excepto en baterías Diesel en donde se usa el voltaje a 60 seg. El valor final del voltaje para baterías Diesel a 90 seg., debe ser equivalente a 1.0 Volts. por celda o más. El voltaje final para otras baterías a 30 seg. debe ser equivalente a 1.2 Volts. por celda o más.

Capacidad de Reserva

Una batería al proporcionar un poder de emergencia para ignición, alumbrados, Etc., en el caso de existir alguna falla en las baterías para vehiculos, hay un sistema de recarga.

Estos requisitos involucran una descarga a una temperatura normal. El valor de CAPACIDAD DE RESERVA se define como:

El número de minutos necesarios para que una batería nueva, cargada completamente a 80°F (26.7°C), pueda ser descargada a 25 amperes y mantener un voltaje de 1.75 Volts. por celda o más.

Procedimiento para la prueba de la capacidad de reserva.

1.- Cargar la batería con los métodos ya mencionados.

2.- La batería cargada completamente a una temperatura de $80^{\circ}\text{F} \pm 10^{\circ}\text{F}$ ($26.7^{\circ}\text{C} \pm 5.6^{\circ}\text{C}$) se descarga a $25 \text{ A} \pm 0.25$ amperes para un voltaje terminal equivalente a 1.75 volts. por celda. La capacidad de reserva está definida como el tiempo de descarga en minutos. Todos los resultados deben corregirse a 80°F (26.7°C). También debe mantenerse la temperatura del electrolito en la batería en la descarga final a $80^{\circ}\text{F} \pm 1^{\circ}\text{F}$ ($26.7^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$) o aplicando los siguientes factores de corrección.

$$M_c = M_r [1 - 0.01 (T_f - 80)]$$

Donde:

M_c = minutos corregidos

M_r = minutos transcurridos

T_f = Temp. $^{\circ}\text{F}$, al final de la Descarga

0.01 = Factor de corrección de la temperatura.

Los resultados no se consideran válidos si la temperatura final es superior a 90°F (32.2°C) o inferior a 70°F (21.1°C).

Secuencia de la Prueba

- 1.- Capacidad de reserva
- 2.- Prueba del funcionamiento de Arrancado.
- 3.- Prueba del funcionamiento de Arrancado.
- 4.- Capacidad de reserva.
- 5.- Capacidad de reserva.

La batería se considera aceptada si pasa las pruebas de capacidad de reserva y funcionamiento de arrancado dentro de los cinco ciclos.

Establecimiento de Normas

Cuando se evalúa de acuerdo con procedimientos de muestreo

estadístico aceptados, el 90 % de las baterías producidas debe reunir la capacidad de reserva y las capacidades de arrancado y funcionamiento.

Procedimientos de Análisis y Standars para evaluación de Baterías diseñadas y métodos de manufactura:

Además de las normas mencionadas anteriormente que incluyen las características más importantes del funcionamiento de las baterías-Arrancado y capacidad de reserva, las baterías de uso industrial, tienen un procedimiento adicional técnicamente importante para el diseño de automóviles y para la manufactura de baterías, manteniendo un buen control en los métodos manufacturados.

Prueba de Activación en frío de Baterías cargadas en Seco

Esta prueba se hace para determinar la carga retenida en las placas, eficiencia del proceso, característicos de humedad de las placas y separadores y el compartimiento de las baterías cargadas en seco cuando están activadas y puestas en servicio bajo condiciones atmosféricas frías.

Procedimiento de la prueba

1.- Colocar la batería y el electrolito de peso específico 1.265 ± 0.005 a 80°F (26.7°C) en una caja fría a $30^{\circ}\text{F} \pm 2^{\circ}\text{F}$ ($- 1.1^{\circ}\text{C} \pm 1.1^{\circ}\text{C}$) durante un mínimo de 18 hrs. antes de hacer la prueba, manteniéndose siempre tanto la batería como el ácido a $30^{\circ}\text{F} \pm 2^{\circ}\text{F}$ ($- 1.1^{\circ}\text{C} \pm 1.1^{\circ}\text{C}$).

2.- Sacarla de la caja fría y llevar inmediatamente la batería con el electrolito frío.

3.- Dejar reposar durante 20 minutos después de llenar la última celda, y checar la gravedad específica y la temperatura del electrolito.

4.- Descargar la batería al 75 % de los 0°F ($- 17.8^{\circ}\text{C}$) -

de la capacidad de arranque. Checar y anotar el voltaje final a 15 segundos.

La batería se considera aceptada al reunir las especificaciones requeridos si el voltaje final a 15 seg. es equivalente a 1.2 volts. por celda o mayor.

Valor Aceptado de Carga.

Esta prueba se diseño para determinar la capacidad de una batería nueva, que no ha sido analizada previamente para aceptar una carga de un voltaje con un sistema cargado regularmente cuando la batería este a 30°F ($- 1.1^{\circ}\text{C}$) y descargada parcialmente.

Procedimiento de Prueba

- 1.- Cargar la batería de acuerdo con el método ya dado.
- 2.- Con la batería a $80^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{F}$ ($26.7^{\circ} \pm 5.6^{\circ}\text{C}$) descargarla a 25 amperes para el 80 % del valor de la capacidad de reserva en minutos. Inmediatamente después, colocar en una caja fría solamente el electrolito de una celda intermedia llegando hasta $30^{\circ}\text{F} \pm 2^{\circ}\text{F}$ ($- 1.1^{\circ} \pm 1.1^{\circ}\text{C}$). Con la batería en el ambiente a $30^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{F}$ ($- 1.1^{\circ} \pm 1.1^{\circ}\text{C}$) cargada a un potencial constante de 2.4 Volts. Por celda y checar el valor de la carga en amperes durante 10 minutos. Este valor debe tomarse como el valor aceptado de carga y el requisito mínimo es de 2 % a 0°F (-17.8°C) durante la prueba de arranque.

Prueba de vida de sobrecarga.

Estas pruebas se desarrollaron cuando las baterías se movieron bajo tapa y colocándolas después en la maquina en donde estaban sujetos a altas temperaturas del motor. Esta prueba principalmente es para rejillas positivas impuras y el diseño de rejillas.

Procedimiento de Análisis

- 1.- Una carga contiene de 495 amp. -hr está especificada -

a 4.5 amp. con baterías en baño de agua controlada a $100^{\circ}\text{F} \pm 5^{\circ}\text{F}$ ($37.8^{\circ}\text{C} \pm 2.8^{\circ}\text{C}$). Debe adicionar diariamente agua durante la carga, para restablecer el nivel normal del electrólito.

2.- Esta especificado que la batería debe colocarse durante 48 hr. en un circuito abierto en un baño de agua.

3.- Debe checarsse el valor de 150 amp. dado a la temperatura de la batería, obtenida a un voltaje final equivalente a -- 1.20 por celda o a una descarga mínima de 30 seg.

4.- Repetir (1) a (3)

La prueba de vida de sobrecarga debe terminarse cuando la batería esté correcta. El número de unidades de vida (semanas) en la prueba, deberá calcularse en la última semana en la que el tiempo mínimo de 30 segundos se ha alcanzado o rebasado, esto es, que la semana en la cual la batería esté lista, no debe contarse al reportar las unidades de vida.

Para baterías de 12.V se tiene valoración a más de 180 --- minutos en la capacidad de reserva y todas las baterías de 6-V usan dos veces el valor de amperes y dos veces los valores am-- pere-hora ya especificadas.

Prueba de Vibración

La prueba de vibración es una forma de evaluación de la -- integridad estructural de las baterías completas o sea, que la habilidad de la batería para transmitir energía, dependera de - la potencia aun cuando el vehículo este funcionando sobre caminos escabrosos.

Procedimiento de la Prueba

Una batería completamente cargada, debe ser vibrada durante un mínimo de 2 horas a la fuerza de aceleración y frecuencia especificados. Al empezar la prueba de vibración, la temperatura de la batería deberá ser de $80^{\circ}\text{F} \pm 10^{\circ}\text{F}$ ($26.7^{\circ}\text{C} \pm 5.6^{\circ}\text{C}$) y deberá descargarse aproximadamente al 1 % del valor del arran--

que en frío. Deberá mantenerse una estabilidad en el voltaje -- y en la corriente, y al finalizar la prueba, no debera haber da ños internos no averías de adhesión o corrosión del compuesto - sellador.

Pruebas de Ciclos de Calor y Frío

El propósito de ésta prueba es determinar la integridad de la banda de sellado que cubre a cada celda, sometiendo el recipiente de la batería a temperaturas tanto calientes como frías.

Procedimiento de la Prueba

La batería debe pasar 10 ciclos de 16 horas a $0^{\circ}\text{F} \pm 1^{\circ}\text{F}$ -- ($- 17.8^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$) y 8 horas a $70^{\circ}\text{F} - 90^{\circ}\text{F}$ ($21.1^{\circ}\text{C}-32.2^{\circ}\text{C}$) - sin presentar signos de quebradura ó disminución aparente de la adhesión. En el 3^o, 6^o, y 10^o ciclo, deberá aplicarse una presión de aire de una lb/pulgada² a cada celda individualmente, - inmediatamente después de sacarla de la cámara fría. Esta presión debe mantenerse durante 15 segundos. Además, para mantener la presión de aire durante toda la prueba, no deberá haber evidencia aparente de rotura en el cohesivo.

Secuencia en las Pruebas de Evolución de Baterías Diseñadas y Métodos de Manufactura.

Activación en frío	1	1	1
Aceptación en el valor de la carga.	2		
Capacidad de Reserva	3		
Funcionamiento del Arrancado	4		
Funcionamiento del Arrancado	5		
Capacidad de Reserva	6		
Capacidad de Reserva	7		
Vida de Sobrecarga	8		
Vibración		2	
Ciclos de Calor y Frío			2

Pruebas para Vehículos Eléctricos

Esta prueba fué diseñada para simular demandas impuestas en baterías dedicadas a suplir poder en vehículos Eléctricos.

Las baterías cargadas completamente y con la temperatura del electrólito a $80^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{F}$ ($26.7^{\circ}\text{C} \pm 2.8^{\circ}\text{C}$) se descargan en el valor constante que se ha especificado para el tipo de batería que se vaya a analizar a un voltaje terminal equivalente a 1.75 Volts. por celda. El tiempo de descarga en minutos, corresponde a la capacidad de la batería.

Las baterías de los carros de golf deben analizarse de acuerdo con lo indicado anteriormente a un valor de 75 ± 1 amperes.

Preparación para Entregarlas

Empacado

A menos que se indique otra cosa por la agencia que la solicita, el empaçado comercial de las baterías es el que se encuentra en los reglamentos aceptados de la I.C.C. Las baterías deberán prepararse para embarcarlas y que puedan ser admitidas por el transportador y poder transportarlos por el precio más bajo y para proporcionar la máxima protección.

Método Internacional Para Asignar el No. de Grupo a las Baterías.

En la determinación del Número de grupo para un tipo nuevo de batería, se usa un sistema numérico simple (para indicar las dimensiones físicas), de preferencia sin usar ninguna literal como sufijo. En ningún caso se usaron más de dos letras como sufijo.

Para baterías de seis-volts se usan los números del 1 al 19, y para baterías de 12 volts se usan los números del 20 al 29.

Cuando se establece un tipo nuevo de baterías con las mis-

mas dimensiones físicas de algún tipo que ya existe, el N^o de grupo se determinará como sigue.

a.- Si los dos tipos pueden considerarse como intercambiables por medio de una adaptación razonable (como una modificación de un cable) el número del grupo nuevo será del grupo anterior además con un sufijo que corresponde a alguna letra como " A " . " 12 " o " X ".

b.- Si el tipo nuevo es tan diferente como para hacer una adaptación difícil, se le asegurará un nuevo número.

Para baterías con bordes protuberantes para un sujetamiento especial, se usa el sufijo " F ".

Para asignar el número de grupo para baterías con sujetadores especiales, bordes sobresalientes y otras variaciones teniendo el nuevo tipo las mismas dimensiones físicas que el tipo anterior, si los dos tipos no pueden considerarse como intercambiables a través de una adaptación razonable debe usarse un número nuevo.

Siempre que sea posible, los números de los grupos no deben exceder de 3 dígitos. No deberá usarse más de cuatro dígitos excepto en circunstancias extremas.

BCI GROUP NUMBERS, DIMENSIONAL SPECIFICATIONS AND RATINGS

The application battery data on the following pages is based on the manufacturer's normal original equipment battery installation. It must be kept in mind that of the request of a large user it is common in many 12-volt and 24-volt systems to use 6-volt batteries connected in series where 12-volt batteries are normally used. As a consequence, it is desirable to check the actual battery installations on 12-volt systems before ordering.

If the battery or batteries to be replaced have call arrangements different from the standard arrangement for that battery size, be sure to specify exactly the arrangement desired. Also give complete detail on all special terminal arrangements.

BCI Dimensional Group Size	Maximum Overall Dimensions						Assembly Figure No. 6	PERFORMANCE LEVEL		
	Inches			Millimeters				Cranking Performance Amps @ 0°F (-17.8°C) **	Reserve Capacity Minutes @ 25°F (28.7°C)	Reference 20 Hour Rating Amp Hrs
	L	W	H	L	W	H				
PASSENGER CAR AND LIGHT COMMERCIAL 12-VOLT (6 CELLS)										
3EE	19 ¹ / ₁₆	4 ³ / ₁₆	8 ³ / ₁₆	491	111	225	9	270	75	60
21	8 ¹ / ₁₆	6 ¹ / ₁₆	8 ³ / ₁₆	217	173	208	10	Listed only as a dimensional reference		
22F	9 ¹ / ₂	6 ³ / ₁₆	8 ³ / ₁₆	241	175	211	11F	220 250 260	45 60 65	40 45 50
22HF	9 ¹ / ₂	6 ³ / ₁₆	9	241	175	229	11F	290	69	45
22NF	9 ¹ / ₁₆	5 ¹ / ₂	8 ¹ / ₁₆	240	140	227	11F	210	50	40
22NL	9 ¹ / ₂	5 ¹ / ₂	7 ¹ / ₁₆	235	133	198	11(V)	155	30	38
24	10 ¹ / ₂	6 ¹ / ₁₆	8 ³ / ₁₆	260	173	225	10	260 300 360	69 80 100	53 60 70
24F	10 ¹ / ₂	6 ¹ / ₁₆	9	273	173	229	11F	280 330	69 99	55 65
24H	10 ¹ / ₂	6 ¹ / ₁₆	9 ¹ / ₂	260	173	239	10	Listed only as a dimensional reference		

TABLA XIII

BCI GROUP NUMBERS, DIMENSIONAL SPECIFICATIONS AND RATINGS - CONTINUED

24T	10 ¹ / ₂	6 ¹ / ₁₆	9 ¹ / ₂	260	173	248	10	Listed only as a dimensional reference		
27	12 ¹ / ₁₆	6 ¹ / ₁₆	8 ³ / ₁₆	306	173	225	10	360 400	102 102	70 74
27F	12 ¹ / ₂	6 ¹ / ₁₆	8 ¹ / ₁₆	318	173	227	11F	360 385	105 114	70 80
27H	11 ³ / ₄	6 ¹ / ₁₆	9 ¹ / ₂	298	173	235	10	Listed only as a dimensional reference		
27HF	12 ¹ / ₂	6 ¹ / ₁₆	9 ¹ / ₁₆	318	173	233	11F	Listed only as a dimensional reference		
27SL	11 ³ / ₄	6 ¹ / ₁₆	7 ³ / ₁₆	298	170	181	11	270	70	50
29HR	13 ³ / ₄	6 ¹ / ₁₆	9 ¹ / ₂	333	173	232	11	510	156	85
29NF	13	5 ¹ / ₂	8 ¹ / ₁₆	330	140	227	11F	280 340	65 97	55 65
32N	14 ¹ / ₂	5 ¹ / ₂	8 ¹ / ₁₆	362	140	227	11	340	102	70
42	9 ¹ / ₁₆	6 ¹ / ₁₆	6 ¹ / ₁₆	243	173	173	15	260	59	45
53	13	4 ¹ / ₁₆	8 ³ / ₁₆	330	119	210	14	210	40	42
60	13 ¹ / ₁₆	6 ¹ / ₁₆	8 ³ / ₁₆	332	160	225	12	290 350	65 105	60 70
72	9 ¹ / ₁₆	7	8 ³ / ₁₆	230	176	210	17	250	60	45
74	10 ¹ / ₂	7	8 ³ / ₁₆	260	179	224	17	295	80	62
77	12 ¹ / ₁₆	7	8 ³ / ₁₆	306	178	222	17	360 400	107 110	73 74

NOTES: *See Special Terminals, page 4

**Ratings for batteries recommended for Motor Coach and Bus service are for double

insulation. When double insulation is used in other types, deduct 15% from the rating values for cranking performance.

BCI ASSEMBLY NUMBERS, CELL LAYOUTS AND SPECIAL TERMINALS

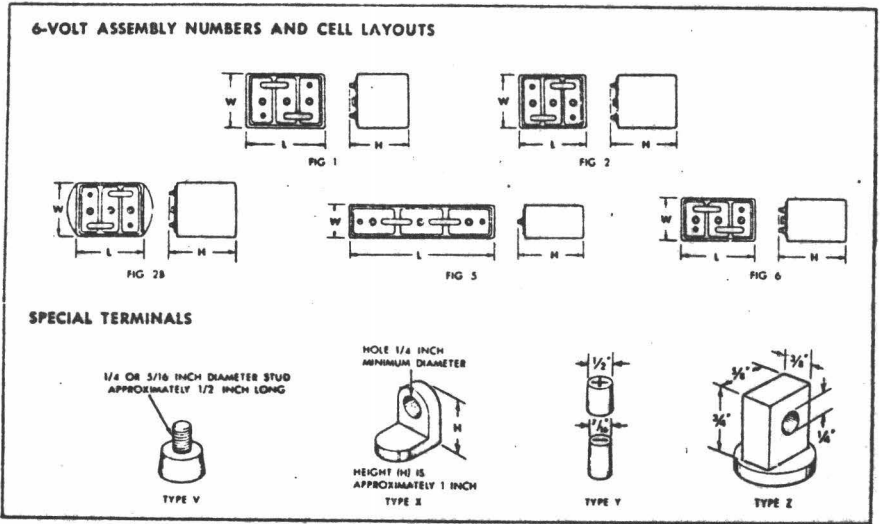
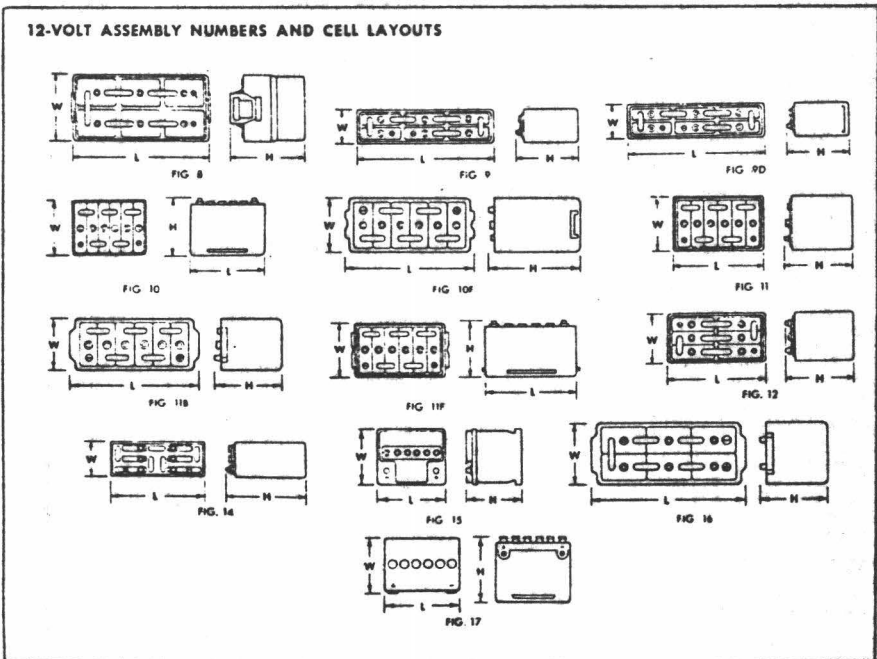


FIGURA 36

BCI ASSEMBLY NUMBERS, CELL LAYOUTS AND SPECIAL TERMINALS



BCI GROUP NUMBERS, DIMENSIONAL SPECIFICATIONS AND RATINGS

BCI Group Number	Maximum Overall Dimensions						Assembly Figure No. 8	PERFORMANCE LEVEL		
	Inches			Millimeters				Life and Performance at 25°C (77°F)	Reserve Capacity (Min. at 25°C)	Reference 20-Hour Rating Amp Hrs
	L	W	H	L	W	H				
PASSENGER CAR AND LIGHT COMMERCIAL 6-VOLT (3 CELLS)										
1	9 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	232	181	239	2	440 495	134 185	90 115
2	10 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	264	181	239	2	430 570 570	134 190 230	100 170 136
2E	19 $\frac{1}{8}$	4 $\frac{1}{2}$	9 $\frac{1}{8}$	492	105	232	5	475	140	100
2L	10 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	8 $\frac{1}{8}$	270	184	206	1	405	135	90
2N	10	5 $\frac{3}{8}$	8 $\frac{1}{8}$	254	141	227	6	450	138	100
3	11 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	298	181	239	2	525	235	133
4	13 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	333	181	239	2	645 630	225 255	135 150
17L	7 $\frac{1}{8}$	6 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	187	168	191	2	330	92	66
17HF*	7 $\frac{1}{8}$	6 $\frac{1}{8}$	9	187	175	229	2B	370	100	58
19L	8 $\frac{1}{8}$	7	7 $\frac{1}{8}$	216	178	191	2	370	110	77
HEAVY-DUTY COMMERCIAL 12-VOLT (6 CELLS) ▲										
4D	21 $\frac{1}{8}$	8 $\frac{1}{8}$	10 $\frac{1}{8}$	540	222	276	8	625	278	153
6D	21 $\frac{1}{8}$	10	10 $\frac{1}{8}$	540	254	276	8	750	310	168
8D	21 $\frac{1}{8}$	11 $\frac{1}{8}$	10 $\frac{1}{8}$	540	283	276	8	830	390	200
30H	13 $\frac{1}{8}$	6 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	343	173	235	10	370	147	90
30HR	13 $\frac{1}{8}$	6 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	343	173	235	11	305	90	80

TABLA XIV

BCI GROUP NUMBERS, DIMENSIONAL SPECIFICATIONS AND RATINGS - CONTINUED

HEAVY-DUTY COMMERCIAL 6-VOLT (3 CELLS) ▲										
5D	13 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	349	181	239	2	750	310	168
7D	16 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	413	181	239	2	870	370	200
HEAVY-DUTY MOTOR COACH AND BUS 12-VOLT (6 CELLS) ▲										
4B	21 $\frac{1}{8}$	11 $\frac{1}{8}$	10 $\frac{1}{8}$	540	283	276	8	430	250	117*
SPECIAL TRACTOR BATTERIES 6-VOLT (3 CELLS) and 12-VOLT (6 CELLS)										
3EH (6-Volt)	19 $\frac{1}{8}$	4 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	491	111	249	5	670	220	172
3ET (12-Volt)	19 $\frac{1}{8}$	4 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	491	111	249	9D	410	130	75
4DLT (12-Volt)	20	8 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	508	208	202	16	760	280	128
4EH (6-Volt)	19 $\frac{1}{8}$	5	9 $\frac{1}{8}$	491	127	249	5	900	420	204
12T (12-Volt)	11 $\frac{1}{8}$	6 $\frac{1}{8}$	10 $\frac{1}{8}$	303	176	278	10	470	160	95
16TF (12-Volt)	16 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	11 $\frac{1}{8}$	470	181	283	10F	650	240	135
17TF (12-Volt)	17 $\frac{1}{8}$	6 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	433	176	202	11B	525	175	80
20H (12-Volt)	7 $\frac{1}{8}$	6 $\frac{1}{8}$	9 $\frac{1}{8}$	198	171	237	10	235	50	38
GENERAL UTILITY BATTERIES 12-VOLT (6 CELLS)										
U1	7 $\frac{1}{8}$	5 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	197	132	186	10	145 180	25 30	22 30
U1R	7 $\frac{1}{8}$	5 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	197	132	186	11	145 180	25 30	22 30
ELECTRIC VEHICLE BATTERIES 6-VOLT (3 CELLS)										
GC2	10 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	10 $\frac{1}{8}$	264	183	270	2	Capacity: test 75 amperes for 75 minutes to 5.75 volts at 25°C (77°F)		
GC2H	10 $\frac{1}{8}$	7 $\frac{1}{8}$	11 $\frac{1}{8}$	264	183	295	2	Capacity: test 75 amperes for 95 minutes to 5.75 volts at 25°C (77°F)		

*N7115 See Special Terminals Page 6

*Lead End Types - Refer to 1 Top Ledger with notes for hold down bolts
All length and height dimensions are over battery
% hour rating on Ampere-Hours in DC-1 (26 C C 2) to 75 volts per cell

**Ratings for batteries recommended for Motor Coach and Bus service are for double insulation. When double insulation is used in other types, deduct 15% from the rating values for cranking performance.

Tomando en cuenta la grán difusión del uso de los acumuladores y considerando lo que en este trabajo se ha tratado, podemos concluir que:

El período de vida media que actualmente tienen los acumuladores, podría ser mayor si el cuidado que tienen tanto en su manufactura, como en el servicio que deben recibir al estar en uso, se apegaran al máximo a las normas y recomendaciones que aquí se mencionan, considerando que tal vez este período de vida media pudiera llegar a ser el doble del que generalmente -- tienen.

Para las placas positivas: Si el material activo contiene plomo no oxidado en un término adicional que toma en consideración la oxidación del Pb por formar α -PbO₂ debe de ser sumado en la ecuación que controla la fase de composición activa, del radio entre el α y β -PbO₂.

Este parámetro que influye en el proceso de formación implica ciertas dificultades en la producción de las placas que tengan características definidas.

Cuando estas placas están formadas en H₂SO₄ dil. se deben tomar en consideración los procesos que ocurren en las placas negativas. Los productos formados o consumidos en la placa positiva, cambia la composición iónica de la solución de formación.

Para que las placas negativas tengan un mejor funcionamiento dentro de un acumulador deberá tenerse especial cuidado en las especificaciones del material activo que es principalmente plomo puro esponjoso, el cual interviene para la formación de α/β PbO₂ en la placa positiva en un electrólito débil (H₂SO₄ dil.); debiendo tomar muy en cuenta que el H₂SO₄ concentrado aumenta la relación de α/β PbO₂ en la placa positiva y que para evitar la corrosión de la placa deberá protegerse.

Para tener la formación de placas con características definidas, implica algunas dificultades, por lo tanto deberá contro

larse el tiempo de pasivación y la temperatura en que se trabaje el ácido sulfúrico diluido, que es en donde se lleva a cabo la -reversibilidad de la reacción para una mejor redepositación en -la placa, tomándose en cuenta desde luego, el tiempo de carga y-descarga del acumulador.

Mejorando las técnicas de manufactura de los acumuladores,-tomando en cuenta el empastado de las placas, la densidad del --electrólito, la temperatura a la que se trabaja y las reacciones-químicas que se llevan a cabo, podremos mejorar cada día el acu-mulador llegando a construir un acumulador que sea capaz de generar una corriente para mover un vehículo eléctrico, sin necesi--dad de usar baterías en serie y sin combustible, además de lle--gar a reducir el peso del acumulador.

B I B L I O G R A F I A.

- 1.- G. Wood Vinal. " Acumuladores " Diana. Méx (1960)
- 2.- Standard Specification, A. S. T. M. B. 29-49. (1949)
- 3.- A. S. T. M. Methods of Chemical Analysis of Metales. b 35-46
- 4.- U. B. Thomas, F. T. Foster. " Corrosion and Growth of lead-calcium grids as A funtion of the calcium contont " Trans. Electrochem. Soc. 92. 313. (1947)
- 5.- O. Emicke. " Propierties and possible aplications of lead - Arsenic alloys in comparison with lead antimony alloys ". Metall. 4,1 y 48. (1950)
- 6.- E. Villarreal D. " Fuentes Electroquímicas de corriente " - Limusa-Wiley. (1971)
- 7.- W. H. Beck y Wynne-Jones. " Behavior of the lead dioxide - electrode. " Trans. Faraday Soc. 50,136 (1954)
- 8.- Witte E. " Acumuladores de plomo y acero ". Gustavo Gilli - Barcelona. (1970)
- 9.- A. Riu. " Baterias de Acumuladores Electricos. " B. Aires - (1946)
- 10.- R. H. Greenburg. " The curing of lead storage-battery - plates ". J. Electrochem. Soc. 98.474 (1951)
- 11.- E. Ritchie. " Addition agents for negative plates of lead-acid storage batteries ". The Electrochem. Soc. Preprint.- 92-34. 416-443. (1947)
- 12.- O. W. Hisey. " Wood Chemistry. " Wise Puldished by Reinhold Publishing Co. Caps. 7-22. 716-733 (1944)
- 13.- J. J. Lander " Further Studies on the anodic corrosion of - lead in H_2SO_4 solutions. " Journal of the Electrochem. Soc. 103. 1. 1-8 (1956.)
- 14.- U. R. Evans. Trans. Electrochem. Soc. 91. 547. (1947)

- 15.- K. Ekler. " The behavior of lead electrodes in H_2SO_4 solutions. " Canadian Journal of Chemistry. Vol. 42. 6. 1355-1364. (1964).
- 16.- W. F. K. Wynne-Jones. J. Chim. Phys. 49. c. 131 (1952)
- 17.- J. Burbank. J. Electrochem. Soc. 103. 87. (1956)
- 18.- H. R. Thirsk and W. F. K. Wynne-Jones. J. Chem. Phys. 49. C 131 (1952)
- 19.- P. Ruetschi and B. D. Cahan. J. Electrochem. Soc. 104-406 - (1959) y en el 106. 547 (1959)
- 20.- F. Tarter y K. Ekler. " Behavior of lead electrodes in H_2SO_4 solutions." Canadian Journal of Chemical. 47.12 2191-2196 - (1969)
- 21.- F. Voss and J. Freundlich. " Proc. 3 rd. Intern. Symp. Batteries. Bournemouth, England. Oct. (1962) Macmillan, New York. (1963).
- 22.- D. Pavlov, G. Papazov. " Mechanism of the processes of lead acid battery positive plates." J. Electrochem. Soc. 119. J. 8-19 (1972)
- 23.- V. H. Dodson. J. Electrochem. Soc. 108,401 (1961)
- 24.- J. R. Pierson. Electrochem. Technol. 5. 323 (1967)
- 25.- D. Pavlov and R. Popova. Electrochem. Acta 15. 1483 (1970)
- 26.- P. Ruetschi and B. D. Cahan. J. Electrochem. Soc. 105. 7. -- 369-377 (1958)
- 27.- J. F. Dittmann and J. F. Sans. J. Electrochem. Soc. 105.10 - 553-555 (1958)
- 28.- V. Dodson. J. Electrochem. Soc. 108. 5. 401-405 (1961)
- 29.- G. Sterr. Electrochim. Acta 15,1221 (1970)
- 30.- BATTERY COUNCIL INTERNATIONAL " THE STORAGE BATTERY MANUFACTURING INDUSTRY " (1971-1972).