

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CATALOGO DE FUENTES  
ELECTROQUIMICAS DE  
CORRIENTE ELECTRICA

( MONOGRAFIA )

Antonio Gutiérrez Cornejo  
Carrera: Ing. Química

1971



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

Siempre han existido seres humanos  
próximos y remotos, que han tenido una -  
visión profunda sobre el destino humano,  
y motivados por ello, han dedicado su --  
esfuerzo y gran parte de su vida a la --  
realización de una humanidad más digna.

Con todos ellos me siento en deuda  
y quiero cooperar con un grano de arena -  
en señal de gratitud.

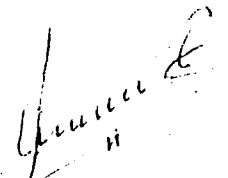
JURADO ASIGNADO  
ORIGINALMENTE  
SEGUN EL TEMA

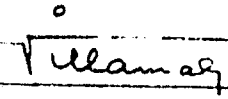
PRESIDENTE	Prof.	Enrique Villarreal D.
VOCAL	"	Manuel F. Guerrero Edz.
SECRETARIO	"	Enrique Jiménez Ruiz
1er. SUPLENTE	"	Susana Flores de C.
2do. SUPLENTE	"	Carlos Castañeda S.

TEMA DESARROLLADO  
EN La Facultad de Química

SUSTENTANTE

ASESOR  
DEL TEMA

  
Antonio Gutiérrez Cornejo

  
I.Q. Enrique Villarreal D.

## C O N T E N I D O

INTRODUCCION

PILAS PRIMARIAS

( Indice de Pilas primarias )

PILAS SECUNDARIAS

( Indice de Pilas secundarias )

PILAS DE COMBUSTION

( Indice de Pilas de combustión )

BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

" Una pila o Celda puede definirse como la concepción física de un sistema espontáneo, completo, de óxido-reducción "

Esto significa que es el acoplamiento de dos sistemas Metal - Ión metálico; denominados electrodos o medias celdas, en las que en una hay oxidación en tanto que en la otra hay reducción. Como consecuencia, siendo que cada electrodo posee un potencial dado por la ecuación de Nernst, entre las puntas externas de las dos medias celdas en contacto, se genera una diferencia de potencial a la que se llama : Fuerza Electromotriz, representada por  $E_c$ .

Así por ejemplo, si se considera que en la celda :

$A / A^{+n} // B^{+n} / B$  hay reducción en A y oxidación en B, la f.e.m. o  $E_c$  estará dada por la diferencia entre ambos potenciales  $E_A$  y  $E_B$  de tal manera que se considera  $E_c$  positivo, cuando :

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

o sea, en este caso:

$$E_c = E_A - E_B$$

Esa diferencia de potencial que se establece espontaneamente al colocar a los dos electrodos en una solución adecuada ( o en dos soluciones, una en contacto con un electrodo y la otra con el otro, que para el caso es semejante el tratamiento analítico a que se sujeta ) es capaz de producir un flujo de electrones del electrodo que se oxida, llamado ánodo, al electrodo que se reduce, llamado cátodo, al cerrar el circuito externo. El flujo de electrones que circulan por dicho circuito, puede proporcionar un trabajo útil, en esa forma se -- habrá transformado parte de la energía química del sistema en energía eléctrica aprovechable. Existen otros sistemas electroquímicos que no tienen por finalidad la producción de energía eléctrica para generar algún trabajo, sino que se emplean con otros fines como son ; medición por comparación, y de referencia. A continuación se expone un -- cuadro sinóptico que aclara las diferencias :

- |             |  |
|-------------|--|
| DE POTENCIA | <ul style="list-style-type: none"> <li>1.- Pilas Primarias</li> <li>2.- Pilas Secundarias</li> <li>3.- Pilas de Combustión</li> </ul>  |
| PILAS       | <ul style="list-style-type: none"> <li>a) Galvánicas</li> <li>1.- De Medida    b) Voltáicas</li> <li>                  c) De Conc.</li> <li>De Investigación</li> <li>2.- De Referencia</li> </ul> |

Las de referencia son pilas de investigación llamadas -- " Patrones " o Estandar y se emplean para determinar el potencial de otro sistema electroquímico ya constituido ( pila electroquímica ), -- mediante la comparación. Las de Medida proporcionan información -- acerca de las propiedades del sistema óxido-reducción al que pertenecen, pudiendo ser de tipo Galvánico, de tipo Voltáico y de Concentración.

Y finalmente, las pilas de Potencia, se refiere a aquellos sistemas constituidos que sirven como fuentes electroquímicas de corriente eléctrica, subdividiéndose a su vez en Pilas primarias, secundarias y de combustión, de las cuales es objeto el presente trabajo monográfico.

El tratamiento que se dará a la monografía será el de Catálogoación, es decir, se dividirá en tres partes, una para cada tipo de pilas que se han experimentado con cierto éxito, desde su comienzo hasta las más recientes de que se tenga noticia bibliográfica.

La finalidad de tal Catálogo es la de tener a la mano, una --- fuente de información compacta y expedita para uso de un Laboratorio de Investigación Electroquímica. Una utilidad secundaria es la de proporcionar una idea histórica acerca de la transformación que el sistema electroquímico constituido en fuente de energía aprovechable, ha tenido desde su invención por Volta hasta nuestra época.



## P I L A S   P R I M A R I A S

Llamadas pilas " Irreversibles ", son sistemas electroquímicos cuyas reacciones, esencialmente irreversibles, desde el punto de vista químico y también de construcción, dan lugar a la producción de energía eléctrica que se aprovecha una sola vez, es decir, no hay posibilidad efectiva de regenerar las condiciones iniciales de la reacción ( aunque en ocasiones se habla de técnicas de regeneración, no se trata sino de simples artificios que obligan al sistema electroquímico a completar aún más las reacciones que producen la energía eléctrica, pero que no provocan la reversibilidad de la reacción, en otras palabras, no la cargan ).

Existen varios tipos de pilas primarias. Generalmente se basan en las condiciones físicas en que se encuentra el electrolito para hacer la tipología. En esa forma nos encontramos con Pilas de electrolito húmedo, seco, sólido, fundido, viscoso, etc. Entre las especiales son las llamadas Pilas de Reserva.

## INDICE DE PILAS PRIMARIAS

- |   |   |
|---|---|
| <p>X 1.- Aire - Zinc</p> <p>2.- Amoniaco Líquido</p> <p>3.- AVA</p> <p>4.- Artesa</p> <p>5.- Beckme</p> <p>6.- Beharons</p> <p>7.- Biscuito - Magnesio</p> <p>8.- Borchers</p> <p>9.- Borchers de Gas</p> <p>10.- Bortcher</p> <p>11.- Bromuro de Cobre - Plata</p> <p>12.- Bromuro de Cobre - Plata con Te.</p> <p>13.- Bunsen</p> <p>14.- Cabaret</p> <p>15.- Callaud</p> <p>16.- Camacho</p> <p>17.- Cátodo Orgánico</p> <p>18.- Chuteaux</p> <p>19.- Cleris - Baudet</p> <p>20.- Cleris - Baudet ( Pila Sifoide )</p> <p>21.- Cloruro de Plata</p> <p>22.- Corona</p> <p>23.- Cromato - Calcio</p> <p>24.- Cromato - Magnesio</p> <p>25.- Cuprón</p> <p>26.- Daniell</p> <p>27.- Delarrier</p> <p>28.- Deluc</p> <p>29.- Desruvelles</p> <p>30.- Desruvelles Seca</p> | <p>31.- Dioxisulfato Mercúrico</p> <p>32.- Dun</p> <p>33.- Ebner</p> <p>34.- Fuller</p> <p>35.- Fery</p> <p>36.- Gassner</p> <p>37.- Germain</p> <p>38.- Gordon</p> <p>39.- Grenet</p> <p>40.- Grove</p> <p>41.- Grove de Gas</p> <p>42.- Güerin</p> <p>43.- Harrison</p> <p>44.- Kendall</p> <p>45.- Koosen</p> <p>46.- Kruger</p> <p>47.- Lacombe</p> <p>48.- Lalande y Chaperon</p> <p>49.- Lalande - Edison</p> <p>50.- Le Carbone</p> <p>51.- Leclanché</p> <p>52.- Leclanché - Barbier</p> <p>53.- Leclanché - Goodwin</p> <p>54.- Maichó</p> <p>55.- Marió - Davy</p> <p>56.- Meidinger</p> <p>57.- Mercurio</p> <p>58.- Manganeso - Magnesio</p> <p>59.- Mercurio - Indio</p> <p>60.- Minotto</p> |
|---|---|

61.- Manganeso - Aluminio

62.- Manganeso - Zinc

63.- Manganeso - Zinc ( de E. S. )

64.- Mond

65.- Mullen y Howard

66.- Neutral de Aire

67.- Niandot

68.- O' Keenan

69.- Palmieri

70.- Place

71.- Plomo - Plomo

72.- Plata - Zinc ( de E. F. )

73.- Plata - Zinc ( alcalina )

74.- Plata - Zinc ( de E. S. )

75.- Plomo - Cadmio

76.- Plomo Soluble

X 77.- Plomo - Zinc

78.- Plomo - Niquel.Cromo

79.- Poggendorff

80.- Pollak

81.- Pucher

82.- Radiguet

83.- Radiguet de Vertedera

84.- Radiguet - Tomasi

85.- Renault - Desverney

86.- Reynier

87.- R. M.

88.- Roberts

89.- R. Upward

90.- Seca

91.- Seca de Magnesio

92.- Siemens y Halske

93.- Skrivanow

94.- Snee

95.- Sosnowsky

96.- Sprague

97.- Sturgeon

98.- Thiebault

99.- Thomson

100.- Tricloro Melamina - Ag.

101.- Trifluoruro de Boro

102.- Trouvé

103.- Tyer

104.- Vanadio - Plata

105.- Vanadio - Zinc

106.- Villarreal

107.- Volta

108.- Warren de la Rue

109.- Walker

110.- Watkins

112.- Wollaston

113.- Weininger

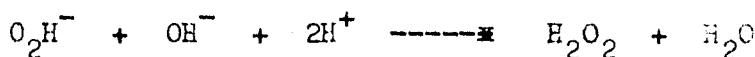
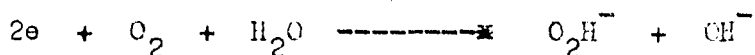
114.- Wolframio - Calcio

115.- Zamboni

AIRE - ZINC ( ALCALINA )

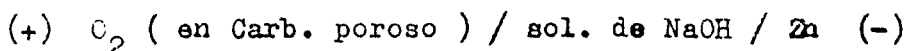
Llamada también Pila de Aire, apareció en el mercado a mediados de éste siglo. Está formada por un ánodo de Zinc y el cátodo es de carbón poroso expuesto al oxígeno del aire por una de sus caras. El electrolito es una solución alcalina de hidróxido de sodio o potasio. Presenta mucha semejanza con la de Lalande - Edison, pero el voltage de operación obtenido con ésta, llega a ser el doble para tamaños semejantes.

Reacción catódica:



El consumo de oxígeno es de 0.3 gr./ amp.-hr., en condiciones normales de temperatura y presión; para un gasto de 1 amp.-hr se consumen 210 ml. de oxígeno.

El carbón poroso actúa como bomba con el  $O_2$ , pero debe ser de tal contextura, que impida la penetración de la solución electrolítica. El sistema puede representarse como sigue:



$$E_c = 1.46 \text{ Volts}$$

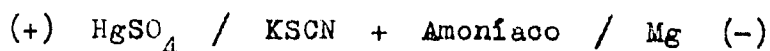
La intensidad recomendada para temperaturas mayores de  $45^{\circ}F$  es de 2 amp. . Se construyen elementos comerciales con capacidad de 500 amp.-hr. y 2 amp. de salida, dando un voltage a circuito cerrado inicial de 1.13 Volts, bajando hasta 1.05 Volts al final de su uso recomendado. Actualmente se pueden conseguir celdas hasta de 2500 amp. hora, con un gasto de 64 Kw-hr / ft<sup>3</sup> ó 0.074 Kw-hr/ libra, cuando se descargan a bajas velocidades.

Se fabrican selladas y cuando se van a usar se perfora el lugar por el que entrará el oxígeno del aire. Tienen el inconveniente de que hay evaporación, aumentando pronto la resistencia interna.

## AMONIACO LIQUIDO

Corresponde al tipo de pilas activadas por líquido, las primeras investigaciones se llevaron a cabo con la pila AVA ( activada con vapor de amoniaco ) que se describe más adelante.

El amoniaco líquido se usa como solvente del electrolito, por lo que su uso a bajas temperaturas es bueno. Se han reportado varios sistemas, siendo uno de ellos el que usa como ánodo al Magnesio y sulfato mercuríco como cátodo, el electrolito es una mezcla de 35 % en peso de Tiocianato de Potasio, que se disuelve con el amoniaco líquido que se le agrega:



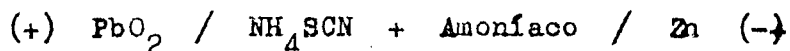
La solución resultante al activar la pila, es buena conductora de la corriente.

### A.V.A. ( Activada con Vapor de Amoniaco )

Se clasifica como una pila activada por gas. Dentro de las pilas activadas por un gas se les subclasifica según el gas actúe como: a) despolarizador b) solvente electrolítico c) reactivo en materiales inactivos en la celda, formando un electrolito de alta conductividad.

En el caso presente se trata del segundo caso, es decir, el vapor de amoniaco al entrar al sistema disuelve al soluto ya existente, formándose el electrolito de la pila. El soluto empleado es Tiocianato de Amonio que tiene la propiedad de disolver rápidamente al vapor o gas Amoniaco para formar el electrolito que resulta buen conductor.

Se han investigado varios tipos ( 1963 ), uno de ellos consta de un ánodo de Zinc, un separador impregnado con Tiocianato de Amonio y como cátodo se usa el Dióxido de Plomo, quedando el sistema:



El amoniaco almacenado en algún lugar, se hace pasar y es disuelto, iniciándose la descarga de la pila. Pocos datos se tienen debido al estado de investigación en que se encuentra.

## ARTESA PILA DE

Fue una de las primeras modificaciones que sufrió la pila de Volta, al tratar de evitar que el líquido de un elemento escurrea e invadiera a otro. Básicamente consistía en una caja de madera de forma rectangular, recubierta interiormente con mástico; dentro se colocaban paralelamente las placas o láminas dobles de Zinc-Cobre, formando celdas que eran llenadas con agua acidulada.

Esencialmente era una pila de Volta horizontal, y - por lo tanto el potencial resultante era del mismo orden, o sea, algo menos de 1 Volt por cada celda. La-s reacciones y características pueden verse en la descripción de la pila de Volta.



Fig. 742. — Pila de artesa.

## BECKME

Esta corresponde a una modificación hecha a la pila de Leclanché, en ésta se substituye el vaso poroso que resultaba muy caro, además de la resistencia a que daba lugar, por unas "briquetas" -- que consistían en un aglomerado de fragmentos de carbón y otras sustancias, éstas servían para aislar al carbón central, electrodo positivo, de la solución de clorhidrato de amonio, la cual estaba en contacto con el negativo de Zinc. El conjunto quedaba sujeto con cinchos, poniéndose una cuña de madera entre el zinc y las briquetas con el Carbón. La figura que representa a ésta, se encuentra en la descripción hecha a la pila de Leclanché.

Desde luego que las briquetas permiten el paso de los iones transportadores de cargas a través de ellas, para que se lleve a cabo la reducción en el polo positivo. La fuerza electromotriz generada es aproximadamente de 1.4 Volts. (esquematzación y reacciones, verlas en la Pila Leclanché ).

## BEHRENS

Es una pila antigua que data de 1805. Consistía en un arreglo de 30 discos de Zinc-Cobre y papel dorado como conductor iónico, dicho arreglo tenía la forma como la de Volta. Seguramente que su eficiencia era muy pobre debido a la resistencia del conjunto, el potencial dado por un elemento sería tan bajo y la intensidad de corriente también, que por eso se superponían tantos discos. Se hace mención aquí solo por curiosidad histórica.

## BISMUTO - MAGNESIO ( en experimentación, 1963 )

Los datos que se tie

nen son los siguientes:

ánodo ..... Magnesio

Cátodo ..... Trióxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

Electrolito ..... Bromuro de magnesio

(+)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  /  $\text{MgBr}_2$  /  $\text{Mg}$  (-)

$E_c = 1.6$  Volts

En operación se consiguen voltajes de 1.0 Volts a descarga ligera. Puede proporcionar el sistema 6 amp.-hr/libra.

## PORCHERS o Elemento Hierro-Zinc

Es de construcción sencilla, el vaso o recipiente exterior es un tubo de --hierro forjado, tapado por un lado y por el otro se aísla con ebonita y caucho, el polo negativo se introduce a través de este aislante, siendo una barra de Zinc. El electrolito es una solución de Sosa cáustica, -nitrato y cloruro de sodio. Apareció en el siglo pasado. El sistema electroquímico es

(+)  $\text{Fe}$  /  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  /  $\text{Zn}$  (-)

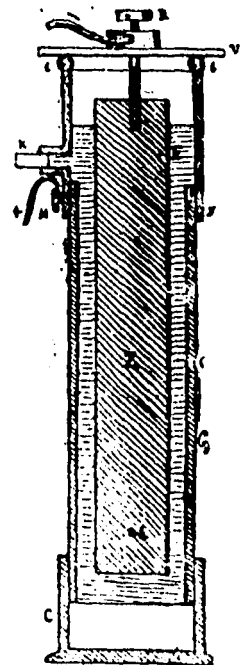
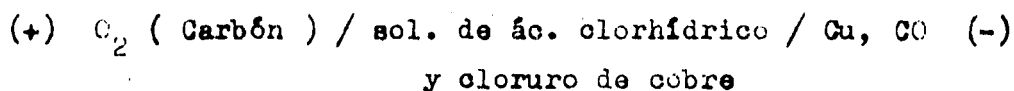


Fig. 777. - Pila Porchers.

## BORCHERS ( de gas )

El electrodo positivo es una placa de Carbón en contacto con aire, el negativo de cobre se ponía en contacto con Oxido de carbono o gas de alumbrado, ( su experimentación data de 1921 ) .

El líquido a-c-tivador o electrolito, era una disolución de ácido clorhídrico y cloruro de cobre. Con éste elemento Borchers perseguía la transformación directa en electricidad, de la energía química de la reacción  $C + O_2$  . Con lo cual estaba aportando bases para las futuras celdas de combustión. La representación del sistema es :

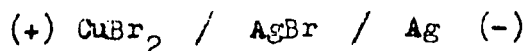


## BÖTTCHER ( Böttcher )

Este investigador pudo remediar algunos de los inconvenientes de la pila de Lalande-Edison ( que se describe más adelante ) que usa como material catódico Oxido de cobre en forma de polvo comprimido con algún aglomerante. Böttcher usó una substancia especial ( no se menciona ) que permitía preparar fácilmente el óxido de cobre con solo dejar al aire libre la placa y llevarla a cierta temperatura. Con ésta acción se regeneraba el material que durante la descarga había sido reducido a cobre metálico. Los detalles del sistema están ampliamente tratados en la reseña a la pila de Lalande-Edison.

## BROMURO DE COBRE - PLATA ( de electrolito sólido )

En 1957 se investigaban los resultados al usar conductores iónicos en pilas primarias. La General Electric Co. experimentó con el sistema:



$$E_0 = 0.74\ \text{Volts}$$

Las corrientes obtenidas son muy débiles, como sucede en todas las pilas de electrolito sólido ( causado por la resistencia interna ). El uso comercial que se les da a tales sistemas es más bien como fuentes de tensión, a-unque no totalmente.



### BROMURO DE COBRE - PLATA ( con Te ) de electrolito sólido

Por el mismo tiempo que la anterior, se modificó la red cristalina del conductor iónico de Bromuro de Plata con Telurio. Dicho sistema que a continuación se expone, se investigaba por Patterson Moos Research



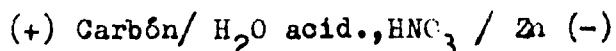
$$E_c = 0.80 \text{ Volts}$$

En estos sistemas, a diferencia de otros, la Plata actúa como ánodo, pasando a la forma iónica y reduciéndose el ión cúprico a cobre metálico en el cátodo.

### BUNSEN

A la pila de Grove ( adelantada detallada ), Bunsen reemplazó el electrodo positivo de platino por uno de Carbón de retorta que es más barato y funciona bien.

Sus terminales eran fijadas con prensas móviles y por lo tanto fáciles de limpiar. El sistema quedaba así constituido por:



Por su semejanza con la pila de Grove, en ella se encuentran datos de operación y reacciones. La pila data de la misma época que la de Grove.

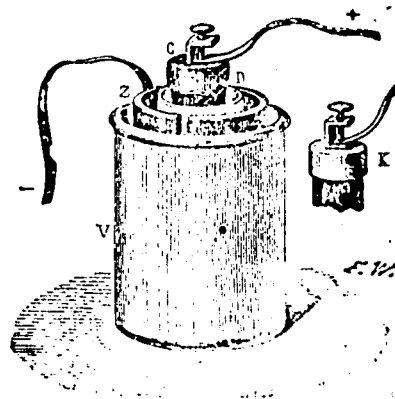


Fig. 757.—Pila Bunsen.

### CABARET

Es una de otras tantas modificaciones a la pila de Callaud que describiremos en su lugar correspondiente. La que nos ocupa ahora consta de un polo positivo de Plomo en forma de cilindro que está barnizado en su parte superior con objeto de aislar su superficie.

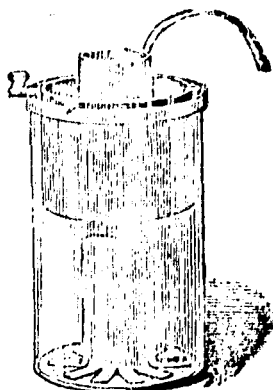
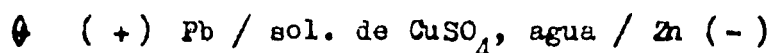


Fig. 751. — Pila Cabaret.

Este cilindro se rellena con cristales de sulfato de cobre. El extremo inferior del cilindro se corta en partes longitudinales que se doblan hacia afuera, sirviendo de soporte dentro del vaso exterior que contiene los materiales que forman la pila. Un cilindro de mayor diámetro de Zinc, constituye el ánodo y rodea la parte aislada del plomo.

El aparato se carga vertiendo agua pura hasta llenarlo, así se forma una solución saturada en el interior del Plomo, que sale por abajo, quedando separada por densidades del agua de la parte superior. El conjunto queda representado por:



Las reacciones y voltages, por ser semejantes a la pila de Callaud se dan ahí.

### CALLAUD

Esta pila a su vez, fue un importante cambio hecho a la pila de Daniell, aquí, Callaud aprovechó el principio de separación de líquidos por sus diferentes densidades en lugar de usar el vaso poroso empleado por Daniell, que aumentaba la resistencia interna del sistema.

La pila se forma colocando en un recipiente, cristales de Sulfato de Cobre. Una placa de Cobre en forma de anillo cilíndrico es el cátodo y queda en el fondo, junto a los cristales. Se vierte una solución saturada de sulfato de cobre hasta cubrir el cátodo.

Un alambre del mismo metal, cubierto con un tubo de vidrio, comunica al cátodo con el exterior. En la parte superior va el ánodo, un anillo de Zinc y rodeándolo se encuentra una solución ácida, que habrá sido verti

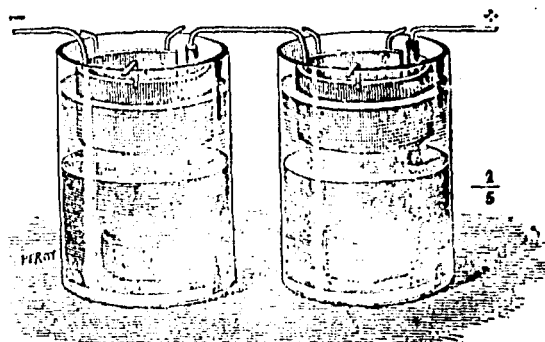


Fig. 749. — Pila de Callaud.

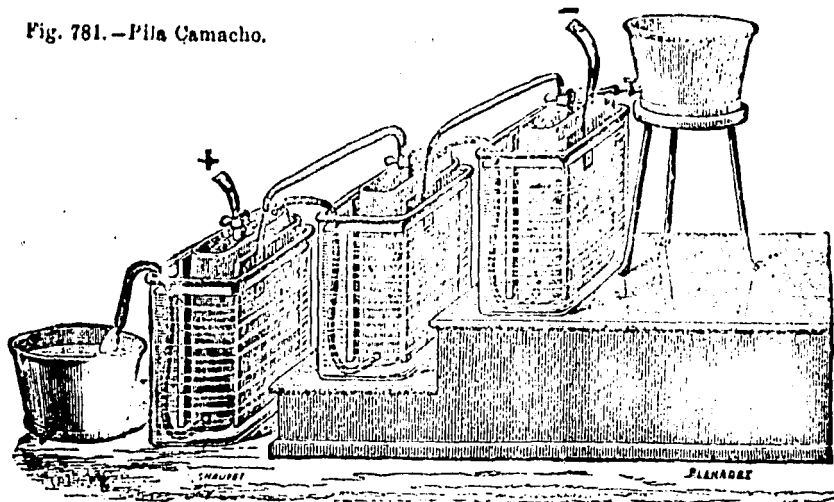
do con cuidado para evitar que las soluciones se mezclen. El sistema viene siendo el mismo que el de Daniell, por lo que las reacciones, características de operación, voltages y representación, se dan ahí.

El voltage de esta pila mejoró con respecto al que proporcionaba la de Daniell, ya que con el arreglo de la pila presente se evitaba una fuente de resistencia interna ya mencionada, disminuyéndose las pérdidas ri internas, al estar operando la pila. Esta pila fue muy usada en telégrafos y por la Cía. de Caminos de Hierro de Orleans.

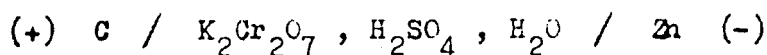
### CAMACHO

Más bien que una pila es un arreglo de varias celdas, pretendiendo con ello, mantener lo más posible un nivel de concentración constante para disponer de un potencial constante.

Fig. 781. — Pila Camacho.



Consiste en una serie de vasos o recipientes escalonados para hacer circular una solución de Bicromato, que es el electrolito. En cada elemento existe un vaso poroso que contiene una placa de Carbón de retorta y fragmentos del mismo. En la parte exterior se encuentran láminas o placas de Zinc, unidas en un solo electrodo negativo. La disolución de Bicromato puede usarse varias veces. Esta se forma al disolver de 5 a 10 gr. de Bicromato de potasa, ác. Sulfúrico de 10 a 20 gr. en 1000 gr. de agua. Quedando el sistema de cada celda, como sigue:



$$E_o \approx 2\ \text{Volts}$$

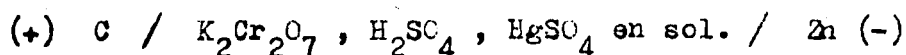
### CATODO ORGANICO

En el año de 1963 estaba en investigación la pila primaria en la que su cátodo era una substancia orgánica, el sistema en su totalidad es el siguiente:

Anodo ..... Magnesio  
 Cátodo ..... m - dinitro benceno  
 Electrolito .... Bromuro de Magnesio (  $MgBr_2$  )  
 Volt. a circ.  
     abierto ...  $E_0 = 1.65$  Volts  
     " de operación. 1.15 Volts ( a descarga ligera )  
 Capacidad ..... 56 amp.-hr /libra ( aprox )

### CHUTEAUX

También es un arreglo de los elementos para hacer circular el líquido excitador. Cada uno de los elementos está constituido por un vaso de arenisca perforado en la parte inferior, dentro van los electrodos de Carbón y Zinc, separados por un plano vertical que pasa por el eje. Los elementos se sobreponen y se hace circular una mezcla en solución de Bicromato, ác. Sulfúrico y Sulfato Mercúrico. Dicha solución proviene de un vaso poroso que deja salir poco a poco al líquido, pasando de un elemento a otro. Es muy constante pero su resistencia es alta. Se empleaba en el siglo pasado, siendo su sistema:



### CLORIS - BAUDET

También funcionaba con Bicromato de potasa, estaba formada por un vaso poroso dentro del cual iba el ánodo de Zinc. La vasija exterior de forma cúbica, alojaba en su interior dos placas de carbón, una a cada lado del vaso poroso, además en cada esquina se encontraban otros cuatro recipientes: B, C, D y E. Los recipientes B y D estaban ahujados y llenos con cristales de Bicromato; C y E eran porosos y servían de depósito para el ácido.

Todas éstas pilas de Bicromato tienen su origen en la pila de Bunsen, solo que en lugar de ácido Nítrico que desprendía vapores inde

seables, se usó el Bicromato que servía como despolarizador en forma mejor. El voltage dado por dicho sistema varía -- con la concentración, la representación es la siguiente:



$$E_0 = 2 \text{ Volts}$$

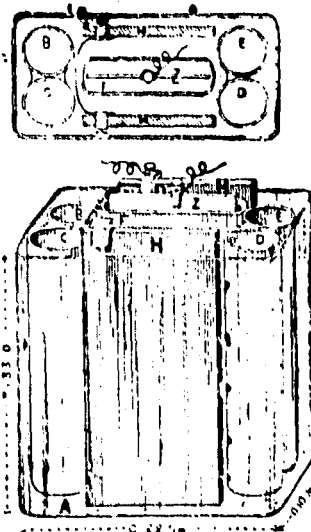


Fig. 762.—Pila Cloris-Baudet.

### CLORIS - BAUDET ( PILA SIFOIDE )

Ya que como se ha dicho, el voltage variaba con la concentración, en las pilas de Bicromato, los mismos investigadores de la pila anterior idearon un sistema para mantener la concentración deseada, mediante un sistema de Sifones que hacía circular las soluciones en sus concentraciones óptimas, a través de un cierto número de elementos.

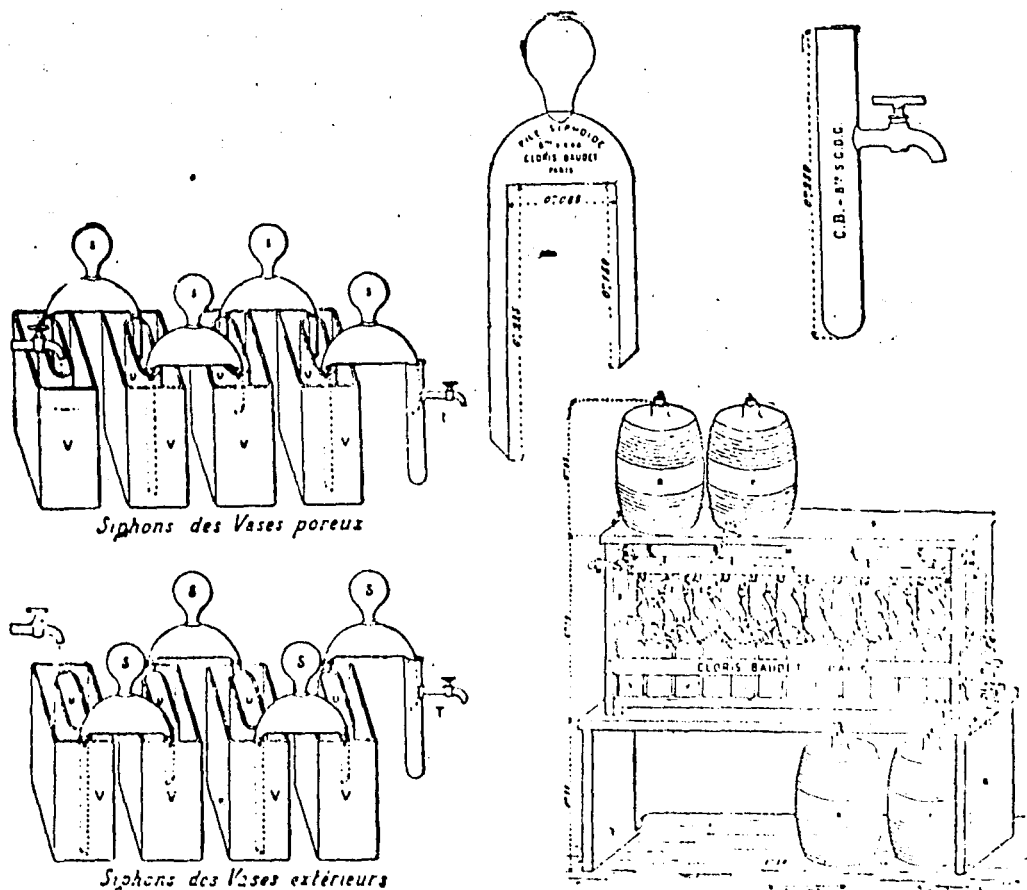


Fig. 782.—Pila sifoide Cloris-Baudet.

seables, se usó el Bicromato que servía como despolarizador en forma mejor. El voltage dado por dicho sistema varía -- con la concentración, la representación es la siguiente:

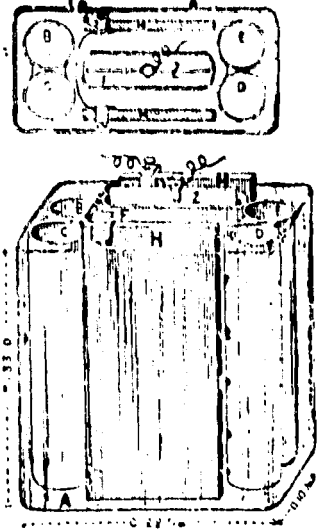
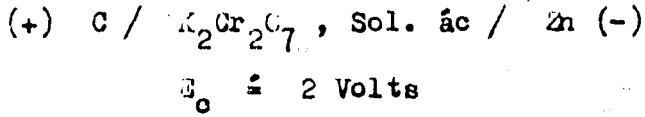


Fig. 782. — Pila Cloris-Baudet.

CLORIS - BAUDET ( PILA SIFOIDE )

Ya que como se ha dicho, el voltage variaba con la concentración, en las pilas de Bicromato, los mismos investigadores de la pila anterior idearon un sistema para mantener la concentración deseada, mediante un sistema de Sifones que hacía circular las soluciones en sus concentraciones óptimas, a través de un cierto número de elementos.

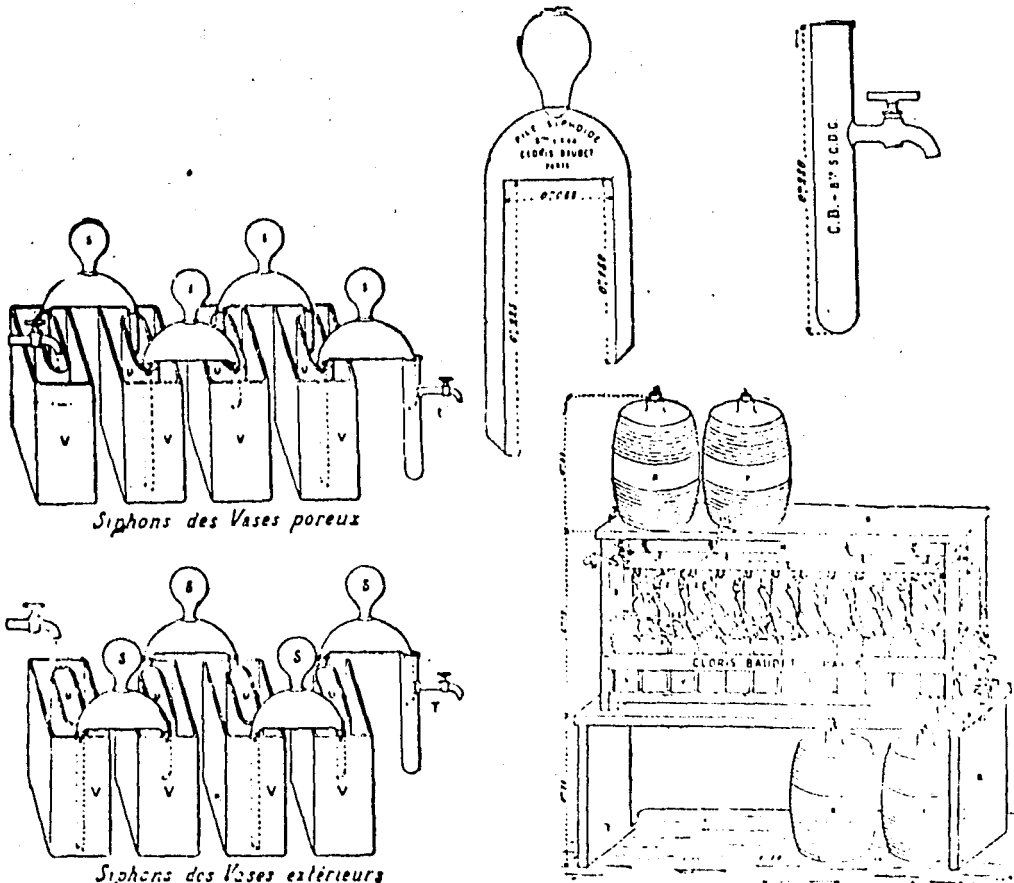


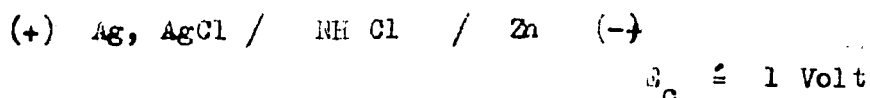
Fig. 782. — Pila sifoide Cloris-Baudet.

Estos elementos colocados horizontalmente ( una ventaja ) tenían un vaso poroso conteniendo una placa de Zinc como ánodo y un vaso exterior donde va el carbón que forma el polo positivo. Las placas de zinc de cada elemento estan unidas a un travesaño que se puede subir o bajar a voluntad por medio de una manivela que acciona un sistema de engranes. Los vasos tanto exterior como interior estan unidos por tubos que hacen de sifones con objeto de transferir las soluciones catódica y anódica de ~~una pila a otra~~, de este modo, basta eliminar un poco de solución del último elemento para accionar el sifón. Las soluciones son de Bicromato de Potasa, que circula por el exterior, y la solución acidulada que pasa por los vasos porosos. Por supuesto que el sistema electroquímico es el mismo de la pila ya descrita, y el voltaje también, solo que éste se puede mantener constante gracias al arreglo que se hace de sifones

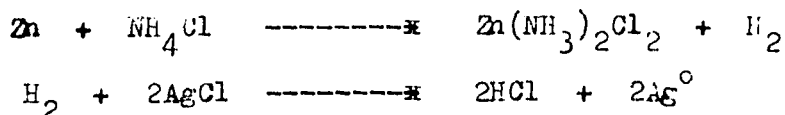
Como todas las de su tipo, lo único que requiere es el cambio de las placas de Zinc desgastadas y la renovación periódica de las soluciones. La constancia de voltaje y las intensidades de corriente -- que podían obtenerse, las hacían deseables para muchos usos donde dichas características eran deseables.

#### CLORURO DE PLATA

Corresponde ésta a los primeros sistemas que se experimentaron para el uso de cátodos de Plata al estado oxidado. El sistema es:



Reacciones:



También se puede explicar la reacción en la siguiente forma: el zinc pasa al estado iónico dejando cargado negativamente al resto del ánodo, el ión zinc substituye al ión amonio y éste viaja hacia el cátodo

donde se reduce a amoniaco e hidrógeno, el cual a su vez reduce al cloruro de Plata a Plata metálica y ácido clorhídrico.

### CORONA ( PILA DE CORONA O DE VASOS )

Para evitar definitivamente - que el líquido usado en la pila de Volta, pasara de un elemento o par, a otro, se llegó al arreglo de poner cada celda, par o elemento, en un vaso que contenía cada uno: dos placas, una de Cobre y otra de Zinc su merjidas en agua acidulada, los extremos de las placas se doblaban y - soldaban con el extremo de otra de signo contrario de la celda próxima. Las condiciones de operación

mejoraron con respecto a la de Volta, las reacciones son las mismas que se dan en la pila de volta, ya que el sistema es prácticamente igual.

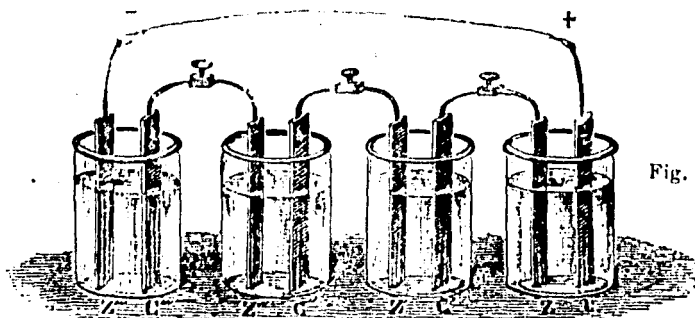
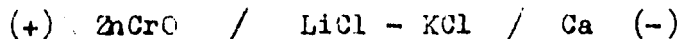


Fig. 743. - Pila de corona ó de vasos.

### CROMATO - CALCIO ( DE ELECT. FUNDIDO )

Parecida a otra que se describirá después ( Wolframio - Calcio ), en ésta no existe el óxido de Wolframio, pero lo demás sigue siendo igual, el electrolito siendo de una mezcla eutéctica de Cloruro de Litio y Potasio:

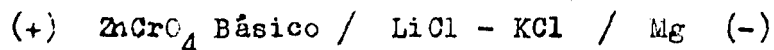


Otra diferencia es que el Cromato es de Zinc y no de Plomo como en la que se hace referencia. El voltage de operación al accionar térmicamente el sistema en condiciones óptimas, es de 3.28 Volts, valor que es muy bueno. El sistema es reciente, estando entre los de investigación ( 1961 ). Han tenido especial aceptación en usos militares, ya que son capaces de dar altas intensidades a voltages relativamente altos.



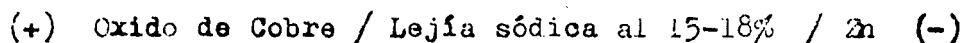
CROMATO - MAGNESIO ( DE ELECT. FUNDIDO )

Variación de la anterior en ésta el material anódico es de Magnesio y el cátodo es de Cromato--básico de Zinc, electrolito por fundir: LiCl-KCl ( mezcla eutéctica ) El voltage de operación en condiciones óptimas llega a ser de 2.23 Volt quedando el sistema constituido por :



CUPRON

La firma Umbreit and Matters de Leipzig, construyó un elemento práctico, según la construcción:



$$E_o = 1 \text{ Volt}$$

que da origen a corriente eléctrica por disolución del zinc en la lejía sódica con formación de Zincato,  $\text{NaOH} \cdot \text{Zn} \cdot \text{OH}$ , y reducción equivalente - del óxido cúprico a cobre metálico.

Entre dos placas de Zinc amalgamadas se dispone una placa de óxi do de cobre poroso, obtenido por compresión de polvo de cobre en una te la de cobre y ulterior oxidación al aire. La f.e.m que al principio - es de casi 1 Volt, desiendo pronto con el uso a 0.85 V. llegando a la - descarga con un voltage de 0.7 V.

Por  $\text{dm}^2$  de superficie de cátodo, hay que calcular aproximadamen te 0.1 Ohm de resistencia interna. Puede admitirse una densidad catódi ca de corriente de 1 amp./ $\text{dm}^2$ .

Calentándose al aire a unos  $150^\circ\text{C}$ , se puede regenerar el cátodo agotado, a la lejía sódica y al Zinc hay que reemplazarlos. La nota-- ble solubilidad del óxido de cobre en la lejía, puede dar origen a per-- turbaciones, para evitarse puede agregarse al electrolito algo de tio-- sulfito sódico que produce sobre el cátodo una capa de sulfuro de cobre insoluble.

## DANIELL

Desde la invención de la pila de Volta y todas sus derivadas, - existía el problema de la polarización por la formación de hidrógeno - en la superficie del cátodo, que provocaba una disminución en el volta ge de salida. Daniell ideó el uso de un despolarizante líquido que se paró con un vaso poroso del resto del electrolito que estaba en contac to con el ánodo.

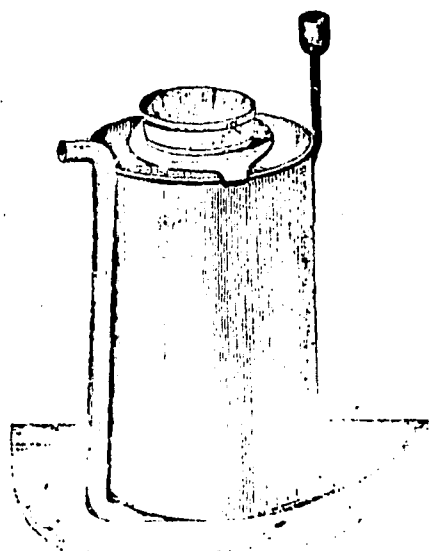


Fig. 747.—Pila de Daniell (modelo primitivo).

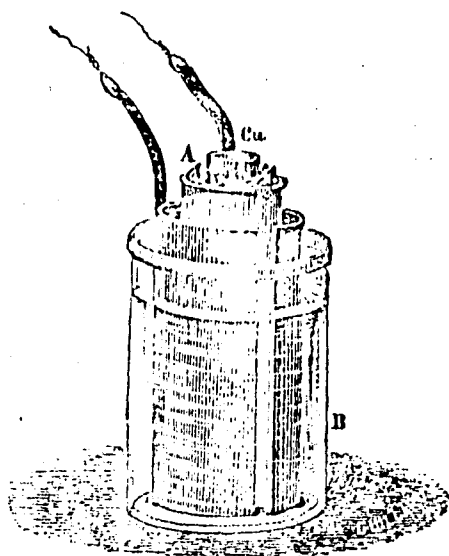


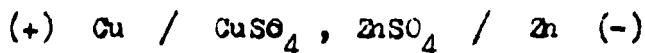
Fig. 746.—Pila de Daniell.

Para tal efecto Daniell añadió a la pila de Volta, Sulfato de Cobre en forma de solución saturada en un vaso poroso y dentro iba el cátodo de Cobre.

Originalmente Daniell hizo un arreglo en el cual el recipiente exterior era de Cobre y al mismo tiempo servi a de polo positivo, junto o en contacto con el recipiente estaba la solución sa turada de Sulfato. En el centro colocó un vaso poroso de pergamino, dentro del cual iba el Zinc y agua acidulada. Después invirtió el arreglo poniendo un va so de vidrio o de arenisca como recipiente exterior, conteniendo una lámina cilíndrica de zinc con su solución de ácido Sulfúrico, y en el centro un vaso poroso con el Cobre y la solución saturada de sulfato de cobre. Para asegurar la saturación se agregaban de vez en cuando cristales de sulfato, posteriormente se ideó el restaurar la saturación mediante un globo de vidrio invertido conteniendo cristales de sulfato de cobre, en esa forma, al diluirse la solución por el uso, disminuía su densidad, ascendiendo, y se restauraba así la saturación.

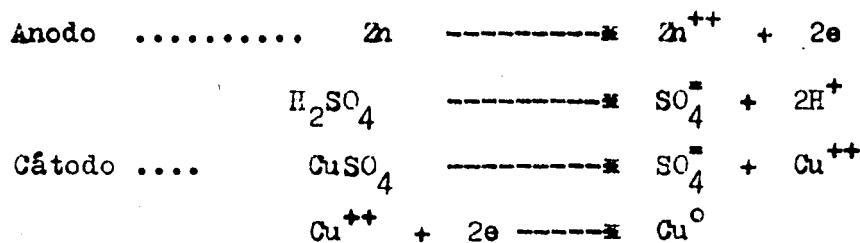
El objeto de saturar, era impedir lo más posible que los iones  $H^+$  llegaran al cátodo, siendo éstos detenidos por los iones  $SO_4^-$ , y el ión cúprico era el que se encargaba de neutralizar la carga en el cátodo.

En ésta forma se consiguió una fuente electroquímica bastante constante aunque de poco voltage. Tenía el inconveniente de que con el tiempo se mezclaban las soluciones a través del vaso poroso, y el cobre se depositaba en el zinc, disminuyendo su rendimiento. Después se reemplazó el ácido sulfúrico por Sulfato de Zinc ( $ZnSO_4$ ) para mejorar la barrera que impidiera la mezcla, aunque así se aumentó poco la resistencia interna. El sistema que queda representado por:



$$E_c = 1.06 \text{ Volts}$$

Siendo las reacciones:



El Zinc cuya presión electrolítica es mayor que la presión osmótica de la solución en que se encuentra, pasa a la solución en forma ionizada, dejando cargada negativamente el electrodo que forma el zinc.

La presión electrolítica del cobre, es menor que la osmótica de la solución saturada de sulfato de cobre por lo que los iones tienden a depositarse sobre el cátodo con facilidad.

Los iones hidrógeno viajan a través de la pared porosa y se unen al radical sulfato formando ácido, pero en equilibrio con sus iones. La reacción total es:

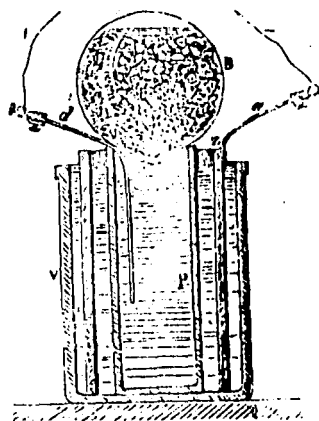
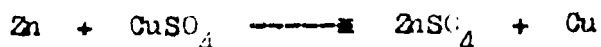


Fig. 748.—Pila de globo de Daniell.

La f.e.m. proporcionada por ésta pila a circuito abierto es de aproximadamente 1.06 Volts, pero desde luego que dependerá de las condi

$$E_c = 1.1 + 0.029 \log \left( \frac{Cu^{++}}{Zn^{++}} \right) \quad \text{Volts}$$

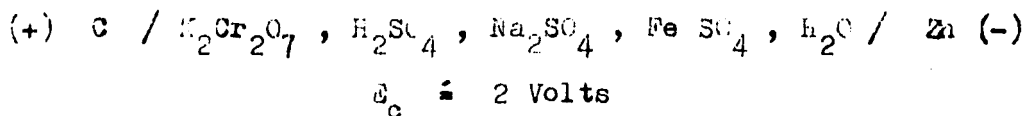
Como la ecuación lo indica, la concentración de iones cobre -- favorece el voltage terminal, en cambio los iones zinc lo disminuyen, es por eso que en la pila de Daniell y sus derivadas se trata de manter saturada la solución de Sulfato de cobre y la solución en contacto con el Zinc es diluida, pero con el uso va en aumento.

#### DELAURIER

Tratando de mejorar las propiedades del electrolito despolariador de la pila de Bunsen, se llegó a una composición como la sig.:

Agua .....	1000 gr.
Bicromato de potasa .....	112.5 "
Ac. Sulfúrico 66° .....	225 "
Sulfato de sodio .....	100 "
Sulfato ferroso .....	100 "

Este electrolito se coloca en el vaso poroso que contiene dos barras de Carbón unidas. El vaso exterior de Zinc contiene agua ordinaria, que se acidula un poco con la solución anterior. Se usó en Arceales, escuelas de Artillería y fundiciones de cañones, se aplicó a motores Lenoir y a los órganos eléctricos en el siglo pasado. El conjunto queda representado por:



#### DELUCE

Es una pila antigua, del año de 1810 aproximadamente. Se formaba con discos de hierro estañado y también con papel dorado. Se puede decir que este tipo de pilas solo proporcionaban una tensión, ya que la corriente que fluía era despreciable. Su mención aquí es solo histórica

## DESRRUELLES

Al tratar de eliminar los desagradables vapores nitrosos -- que desprendía la pila de Bunsen, varios investigadores reemplazaron el ácido Nítrico por diversas soluciones que contenían Bicromato de potasio o de sodio. La f.e.m. de éstos elementos era próxima a 2 Volts.

El señor Desrruelles en 1886 empleaba una vasija exterior de forma cúbica de ebonita, y sus paredes interiores estaban guarnecidas con placas de Carbón de retorta estriadas, conteniendo una solución de :

Agua .....	1000 gr.
Bicromato de sosa ..	400 "
Ac. Sulfúrico 66° ..	400 "
Ac. Nítrico 36° ....	200 "

Cerrada la vasija por una tapa aislante que sostenía a un vaso poroso conteniendo cuatro placas de Zinc amalgamadas y frotadas con una mezcla de grasa mineral y mercurio, y con un electrolito de :

Agua .....	1000 gr.
Ac. Sulfúrico 66°	
( tratado con	
aceite ) .....	380 "
Sulfato mercúrico...	10 "

El sistema viene a ser muy parecido a otros ya mencionados como lo es el de Delaurier y otros, solo que el presente fue un paso intermedio entre esos y el presentado por Bunsen.

## DESRRUELLES ( SECA )

El mismo señor inventor de la pila anterior, tiempo después patentó otra pila de Bicromato pero con electrolito inmovilizado. Se le llamó Pila Húmeda Desrruelles. El Bicromato de potasa en solución se mezclaba con amianto para darle consistencia, pero dejando la pasta algo fluida para no aumentar mucho su resistencia interna. Contenia además substancias higroscópicas que evitaban que se secara. El líquido estaba constituido por:

Agua hirviendo .....	1000 gr.
Bicromato de potasa ...	100 "
Ac. Sulfúrico .....	200 "
Glicerina .....	60 "
Soasa cáustica .....	10 "

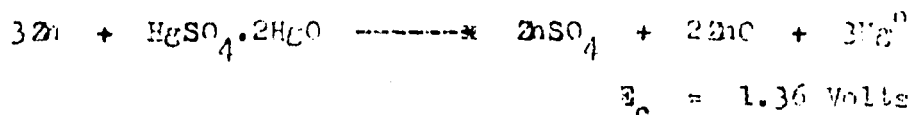
Esta pasta se ponía en un vaso de ebonita en cuyo fondo se encontraba el carbón y en la tapa iba el zinc, quitándola cuando no se usaba. Quedaba así una pila consistente pero de resistencia considerable.

#### DIOXISULFATO MERCURICO

Se refiere a una considerable modificación a la pila Seca que actualmente se conoce en el mercado. En esta pila se combinan algunas de las propiedades de la pila Leclanché y la pila Seca de Magnesio. Consta de :



Siendo la reacción total:



El agente regulador ( buffering ) adicionado al electrolito, eleva el pH y lo mantiene en un rango óptimo de 5 - 6 al cual la solubilidad del despolarizante es mínima. Esta pila producida por los Laboratorios Ruben, es excelente cuando se requieren bajas intensidades por largos períodos de servicio con mínima variación en el voltage.

#### DUN

Parecida a la pila Lalonde, solo que el despolarizante es Permanganato de potasio y el polo positivo es un cilindro de carbón tapado en la parte inferior y dentro va el despolarizador. En el vaso exterior de vidrio va la solución de potasa y el polo negativo de zinc en forma de cilindro. La f.e.m. conseguida al empezar llega a 1.8 Volts, después desciende a 1.2 Volts. A continuación se muestra la figura de la pila.

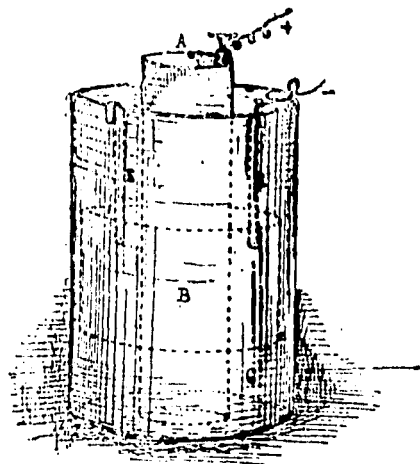
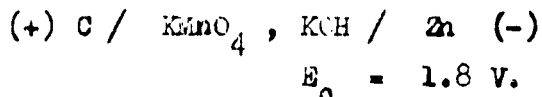


Fig. 776.—Pila Dan.

El sistema queda esquematizado en la siguiente forma:



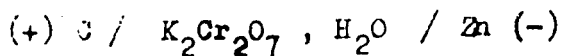
Es conveniente dejarla descansar despues de unas horas de servicio. Tiene la ventaja de no usarse a circuito abierto y ser inodora. La pila data del siglo pasado.

### EBNER

Corresponde a los primeros intentos que se hicieron para mejorar el funcionamiento de los electrodos de la pila voltáica. Uno de los principales problemas que aparecían durante el funcionamiento de dicha pila, era la polarización causada por los gases desprendidos en el cátodo ( hidrógeno ). Buscando una solución, se empleó Plata platinada, pero Ebner la substituyó por Plomo platinado. El resto seguía siendo como la de otros investigadores que modificaron la pila de Volta, con un electrolito de solución acidulada y el ánodo formado con granalla o limaduras de Zinc con mercurio para protección. El sistema se describe más ampliamente en la pila de Volta.

### FULLER

Esta formada por una placa de Carbón que termina en una cabeza metálica, la solución de Bicromato va junto con el carbón en el vaso exterior. Un vaso poroso con agua y una barra de Zinc ensanchada en su base y amalgamada con poca cantidad de mercurio, va dentro de la vasija exterior. La representación es:



$$E_0 \approx 2 \text{ Volts}$$

Se usaba en la General Post Office de

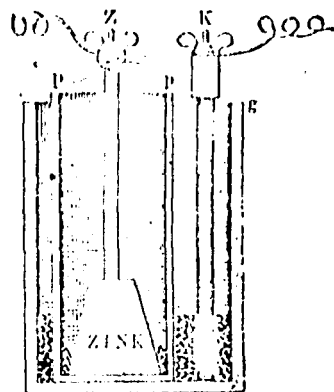
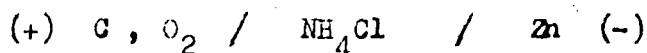


Fig. 758.—Pila Fuller.

## FÉRY

En las aplicaciones donde se requería poca intensidad de corriente, como en determinados problemas de ferrocarriles, se usó la pila ideada por Féry en la que se evitaba el incluir dentro de la pila el despolarizante catódico, esencialmente era una pila como la de Leclanché, - pero para despolarizar se empleaba el oxígeno del aire, que era adsorbido por el cátodo de Carbón de forma apropiada para ello. En éste tipo- empleado por los ferrocarriles franceses, un electrodo laminar de Zinc- descansaba en el fondo del recipiente de vidrio que contenía al electrolito constituido por una solución al 12 % de Cloruro de Amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) El electrodo de carbón en forma de cilindro hueco se disponía verticalmente y adaptado a un aislador cruciforme de material plástico o ebonita. El electrodo referido va perforado por varios orificios y medisa - aproximadamente la mitad del diámetro del recipiente. El sistema era:



$$E_c = 1.2 \text{ Volts}$$

El oxígeno para despolarizar lo toma del aire atmosférico, el carbón. Estas pilas tenían una duración de cerca de seis meses con corrientes de 20 a 25 mA . Su f.e.m. a circuito abierto era de 1.2 Volts y - una capacidad de 90 amp.-hr para una pila de 2.1 Kg.

## GASSNER

Corresponde a una modificación hecha a la pila de Leclanché, y al mismo tiempo difiere de la pila Thiebault en la composición de la mezcla usada para dar consistencia al electrolito, la mezcla aquí, consta de Clorhidrato de Amonio, Oxido de Zinc y Yeso. Lo demás es igual, ánodo de Zinc, que sirve de recipiente, y cátodo de Carbón con despolarizante de  $\text{MnO}_2$  :



Para reacciones y características de operación, ver la descripción de la pila Leclanché.



## GERMAIN ( PILA DE P. GERMAIN )

Como las ya descritas, variantes a la pila Leclanché, aquí la sal de amoníaco se mezclaba con una sustancia llamada Cofferdam, y los electrodos se conectan a los bornes exteriores colocados en una caja de madera aserrada.

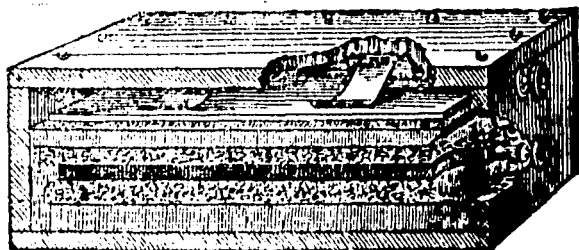
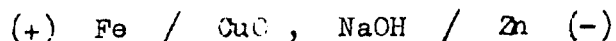


Fig. 786.—Pila P. Germain.

Dentro van los electrodos presados contra la mezcla, mediante resortes. El sistema es muy estable, puede adoptar cualquier forma y manejarse con poco cuidado. Es una pila del siglo pasado, y por su semejanza con la leclanché, ahí se dan las -- características.

## GORDON

Consiste en un vaso de vidrio o cualquier otro material esmaltado, con una cubierta del mismo material, de estaño o de fibra de vidriocomprimida. Un cilindro perforado de Hoja de Lata se suspende con un alambre grueso de Fierro, del centro de la tapa; éste cilindro se llena con óxido negro de cobre. Sobre la superficie exterior del cilindro, a iguales distancias, se encuentran asidos tres tirantes en forma de "L" hechos de porcelana, los cuales sostenían un pesado anillo de Zinc y al mismo tiempo lo aislaban del cilindro de estaño. El electrolito era una solución de sosa cáustica y la superficie de la celda se recubría con una capa oleosa de parafina pesada, que impedía el deserrame y evaporación de la solución. Con uso normal estas pilas podían durar hasta 6 meses antes de requerir renovación. Se usó en señales de trenes, de -- bonberos, etc. Estaba diseñada para trabajar en circuito cerrado, pero se comportaba bien cuando no se usaba. El sistema quedaba así:



GRENET ( PILA BOTELLA DE GRENET )

el problema de tener que separar los electrolitos de cada media celda era engorroso y además la resistencia interna era apreciable, fue entonces cuando aparecieron las pilas de Bicromato, en las cuales la solución ácida y la de bicromamato se mezclan y no separadas como se hacía en un principio. Tenían la ventaja de permanecer cargadas por mucho tiempo si no se empleaban en demasía, o daban en poco tiempo un gran gasto con una intensidad que decrecía con regularidad.

Uno de los modelos más conocidos fue la Botella de Grenet, estaba formada por un matrás de vidrio, conteniendo una solución de Bicromato de potasa y ácido sulfúrico. Dos placas de carbón unidas y parcialmente sumergidas, rodeando una placa

de Zinc colocada en el centro, que podía sumergirse a voluntad.

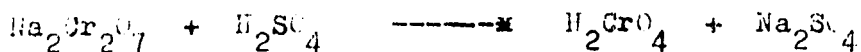
En los laboratorios del siglo pasado, se usaba un modelo en el cual las barras de carbón y zinc se fijaban a un travesaño que los metía y sacaba mediante cierto engranaje, en vasos de vidrio o de arenisca que contenían la solución de Bicromato.

era parecida a la pila de Fueller y a la de Poggendorff. Un electro

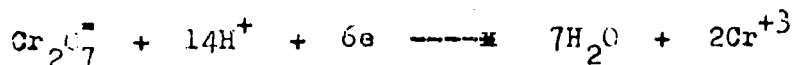
lito medio contenía de 17 a 20 partes

de bicromato, 20 a 24 partes de ácido Sulfúrico y 100 partes de agua.

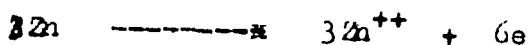
Reacciones:



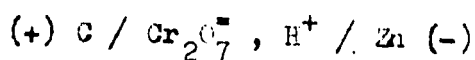
Cátodo.-



Anodo.-



Sistema:



$$E_c \approx 2 \text{ Volts}$$

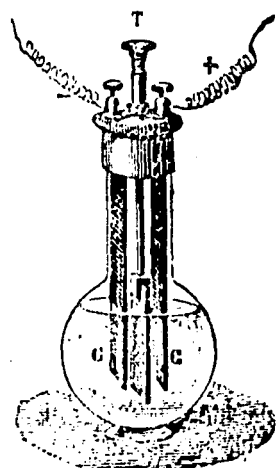
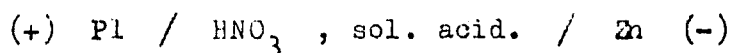


Fig. 761. - Pila botella de Grenet.

## GROVE

Este investigador fue pródigo en nuevos tipos de fuentes electroquímicas de electricidad. Desde hacía ya tiempo se pretendía obtener una fuente electromotriz que proporcionara un voltaje mayor que el que daba la pila de Daniell y que conservara al mismo tiempo sus propiedades de despolarización. Grove lo consiguió al cambiar el sulfato de cobre por ácido nítrico y el polo de cobre por uno de Platino ( ya que el ácido atacaría al cobre ).

Así la pila quedaba constituida por Zinc, agua acidulada, ácido Nítrico y Platino:

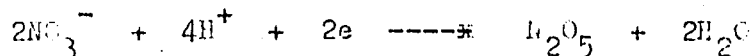


$$E_c = 1.4 \text{ Volts}$$

La corriente descompone al ácido nítrico en oxígeno que se combina con el hidrógeno, y vapores de nitrógeno ( nitrosos ) que se desprenden. Desde luego que el Zinc va amalgamado y separado por una campana porosa junto con su electrolito de solución diluida de ác. Sulfúrico al 50% aproximadamente. Fuera se encuentra el cátodo de Platino ( que posteriormente Bunsen cambia por Carbón de retorta que salía más barato ), junto iba el ácido nítrico concentrado, que él en si no es buen despolarizante, pero el ácido nitroso que se forma en la reacción ayuda. Las intensidades de corriente obtenidas eran buenas y a potenciales aceptables, solo que el sistema no podía quedarse sin uso, había que rehacer la pila cada vez que se fuera a usar.

Reacciones:

Cátodo.-



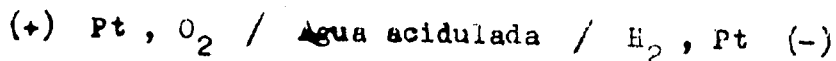
Anodo.-



## GROVE ( DE GAS )

Es el antecedente más remoto ( 1839 ) en las pilas de combustión, que después se tratarán. Grove intentó aprovechar la reacción inversa a la descomposición del agua, para producir electricidad. Los electrodos que empleó fueron de Platino platinado.

Tenia la forma de un Voltmetro y podía hacer dicha función - se llenaban las probetas, una con Hidrógeno y otra con oxígeno. Al cerrar el circuito comenzaba la combinación permaneciendo la corriente hasta que se agotaba por lo menos uno de los gases. Los gases Hidrógeno y Oxígeno se obtenían por algún proceso químico o usando el mismo aparato como Voltmetro. Esta pila es por consiguiente el más antiguo de los acumuladores, representado por el sistema:

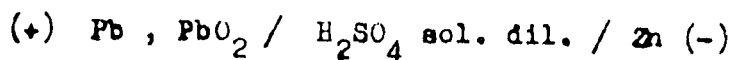


#### GUERIN

Esta, como otras modificaciones a la pila de Leclanché, lleva una sustancia mezclada con el electrolito para darle consistencia y así poderla manejar mejor. En esta pila el Clorhidrato de amonio se mezcla con un alga llamada Agar-Agar que al enfriarse solidifica. Para usarse basta con agregar un poco de solución de clorhidrato de amonio a la pila previamente preparada. Las características de operación son como en la Leclanché, solo que en las modificaciones, como en este caso, la resistencia aumenta debido a la gelificación del electrolito. Perteneció al siglo pasado.

#### HARRISON

El polo negativo interno o cátodo consiste en una barra dura de Plomo alrededor de la cual se comprime una capa de Peróxido de Plomo. El otro polo o ánodo lo constituye el Zinc que se encuentra como cilindro relleno con zinc-mercurio. El electrolito es una solución diluida de ácido Sulfúrico o Bisulfato de potasio o sodio. Era una pila de potencia considerable, cuyo sistema se muestra en:



$$E_0 \approx 2.3 \text{ Volts}$$

## KENDALL ( DE GAS )

Estaba formada por dos tubos de Platino concéntricos, cerrados por la parte inferior y cuyo espacio anular se llenaba con vidrio fundido. Se hacía pasar por el tubo central gas Hidrógeno u otro que lo contuviera, por el exterior se adsorbía Oxígeno del aire ambiente. Los dos se adsorben en el Platino al calentarlo.

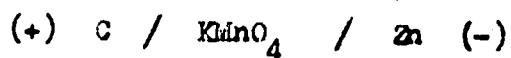


$$E_0 = 0.7 \text{ Volts}$$

La pila es del siglo pasado, por lo tanto se le considera como antecedente en las pilas de combustión modernas del tipo Hidrógeno - Oxígeno.

## KOOSSEN

Su pila fue una variación a la de Bunsen anteriormente descrita Koosen en lugar del ácido Nítrico como despolarizante usó el Permanganato de potasio que es de acción más enérgica.



## KRUGER

Tomando la idea de Callaud, de separar los dos líquidos activadores por diferencia de densidades, Kruger al igual que Meidinger en su pila, variaron algo del sistema.

En la que nos ocupa ahora, el polo positivo era de Plomo y se encontraba en la parte inferior junto con una solución de Sulfato de Cobre El negativo era de Zinc y estaba arriba con su solución de Sulfato de zinc. La representación del sistema es el mismo que se expone en la pila de Daniell, solo que en lugar del electrodo de Cobre es Plomo.

La reacción que ocurre es la depositación de los iones cúpricos sobre la superficie del Plomo, causado por la reducción electroquímica de los electrones que llegan por el circuito exterior y que ha cedido el Zinc al pasar del estado metálico al ionizado perdiendo dos electrones. La tensión a circuito abierto era de 1.08 Volts.

LALANDE

Es una variante a la pila de Leclanché. Consta de una barra central de Zinc y dos cilindros concéntricos de Carbón, el cilindro interior está horadado y entre los dos se aprisiona el despolarizante que fácilmente puede substituirse cuando se ha agotado. Un collar metálico rodea al Carbón y lleva el electrodo positivo. En el centro está la solución de Cloruro de Amonio. Sus características son como la Leclanché.

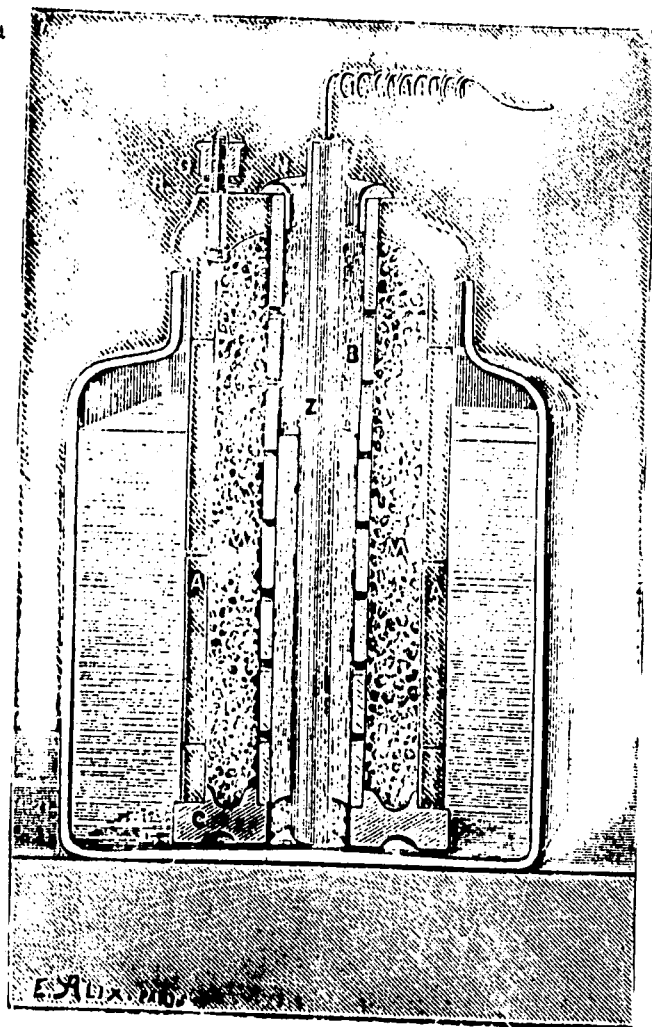


Fig. 769 — Pila Lacombe.

LALANDE Y CHAPERON

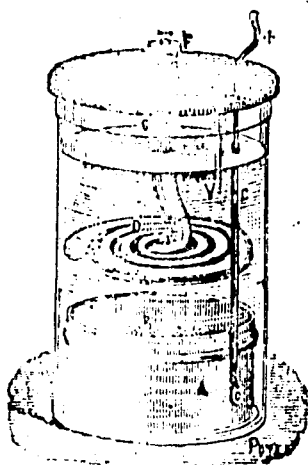


Fig. 773. — Pila de Lalande y Chaperón para timbres y teléfonos.

Las pilas alcalinas no habían tenido aceptación, hasta que Lalande comenzó a desarrollar formas prácticas de ellas.

Lalande y Chaperon se unieron para fabricar una pila en la que el electrolito era una solución de Potasa cáustica al 30 - 40 %. El polo positivo lo constituía una lámina de fierro o de Cobre conteniendo óxido de cobre como despolarizador.

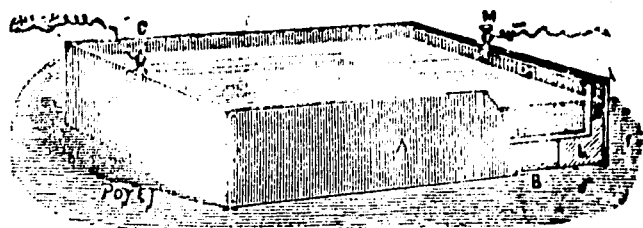


Fig. 774.—Pila de Lalande de gran gasto.

El Zinc se oxida a expensas del hidrato de potasa, el zinc se encuentra en forma de espiral con el objeto de aumentar la superficie. Al oxidarse éste, se produce hidrógeno que al reaccionar con el óxido de cobre forma agua, el óxido de zinc formado se combina también con la potasa para dar zincato de potasa.

Aunque se pueden conseguir grandes intensidades de corriente, como es el caso de la pila mostrada arriba, su fuerza electromotriz es baja 0.65 Volts.

Existen otras formas que Lalande sacó al mundo con el objeto de proporcionar ya fuera mayor energía, como la ya mencionada, o modelos como los que se muestran abajo, donde el sistema está cerrado herméticamente. En ellos el recipiente es de Hierro que sirve al mismo tiempo de electrodo positivo. Estas pilas datan de 1861.

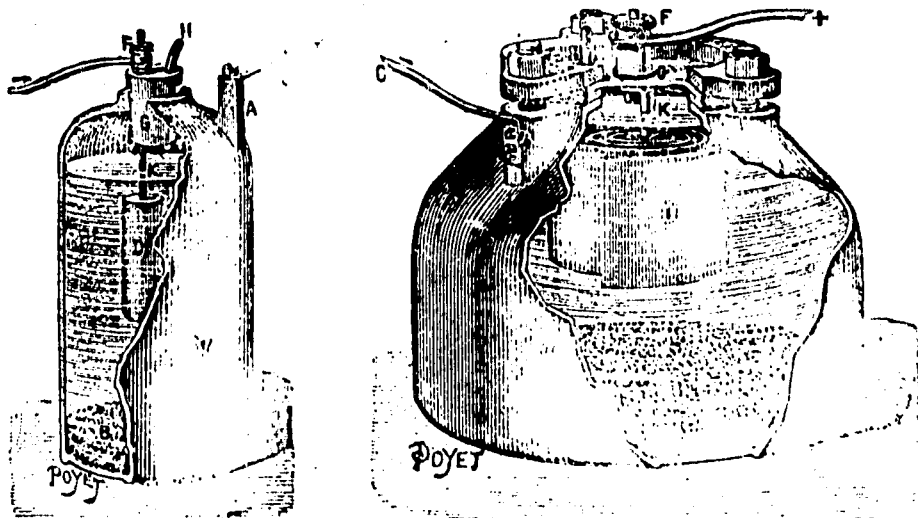
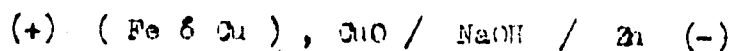


Fig. 775.—Pilas herméticas de Lalande.

## LALANDE - EDISON

Posteriormente, continuando el investigador norteamericano T.A. Edison con los trabajos de Lalande en el uso de soluciones alcalinas como electrolito,. Salió al mercado una pila con ánodo de zinc amalgamado y óxido cúprico como material catódico y como electrolito una solución de hidróxido de sodio en agua. El está en forma de placas constituidas por cilindros horadados. El óxido de cobre es comprimido junto con algún aglomerante formando la placa positiva.

Las densidades de la solución electrolítica estarán próximas a 1.21 sp.gr.

El óxido de Zinc se disuelve en el electrolito formando zincato de sodio, en condiciones normales no hay precipitación, al agotarse si la hay, por lo que se debe agregar solución ( 8ml. de 1.21 sp gr. por cada amp.-hr.)

El sistema se compone de:



$$E_0 = 0.5 \text{ Volts}$$

a circuito cerrado, trabajan empezando con 0.65 Volts y terminando con 0.5 Volts. Comercialmente se fabrican para 500 amp.-hr con una salida de 1.75 amp. a 70°C ( para servicio liviano ) Para una gran demanda se fabrican con los mismos amp.-hr y una salida de 6.5 a 12 amp.

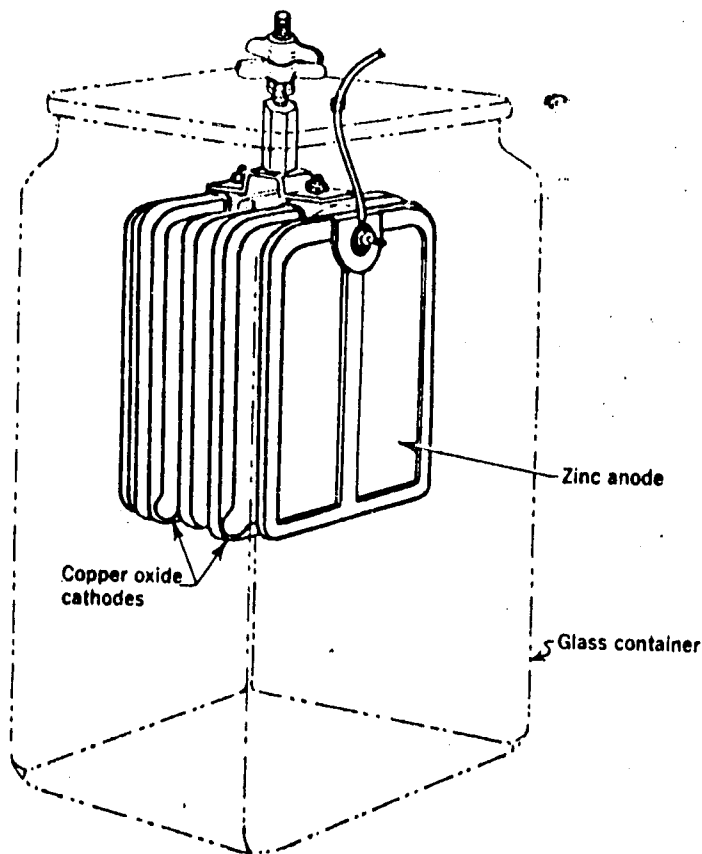


Fig. 14. Type M-1002 Edison alkaline copper oxide-zinc cell.



LE CARBONE

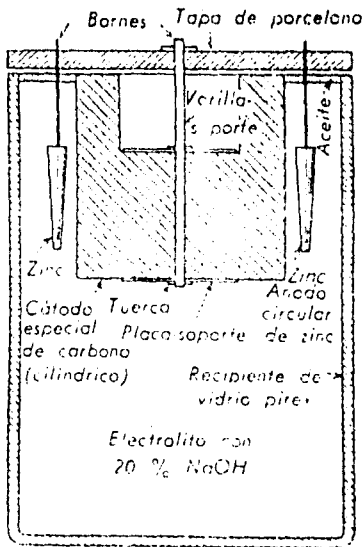
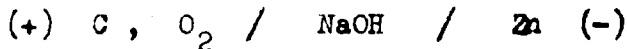


Fig. 35.—Pila cáustica de Le Carboné.

La Sociedad Le Carboné y la National Carbon Co. perfeccionando la idea dada por Fery en su pila. Sacaron al mercado una pila que usa, ya sea Cloruro de amonio o Hidróxido de sodio como electrolito.

El ánodo es Zinc (por supuesto amalgamado) y el Carbón que sirve de polo positivo es tratado especialmente para impermeabilizarlo a la solución pero permitiendo el contacto suficiente para que se lleve a cabo la reacción de despolarización con el oxígeno adsorbido del aire por el Carbón. La fuerza electromotriz que se consigue a circuito abierto usando Hidróxi

do de sodio es de cerca de 1.3 Volts y con Cloruro de Amonio, se tiene una tensión de 1.0 Volts. El sistema más empleado fue:



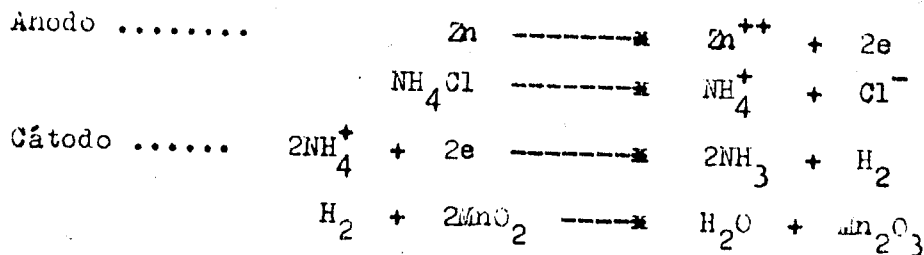
Una forma mejor de éstas versiones la logró la National Carbon Co. al agregar cal al electrolito, para regenerar el hidróxido de sodio del zincato de sodio formado durante la descarga. Esto se hacía con el objeto de mantener lo más posible la concentración de la solución y por ende la constancia del voltage.

LE CLANCHÉ

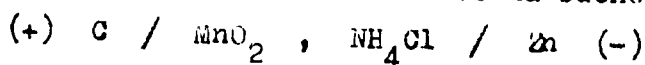
En busca de substancias cada vez más efectivas, fáciles de conseguir y manipular, Leclanché experimentó el uso del Dióxido de Manganeso ( $MnO_2$ ) como despolarizador, y una solución de Cloruro de amonio como electrolito en contacto con el ánodo de Zinc. Tuvo un gran éxito en su época con dicho sistema, ya que mejoraba al propuesto por Daniell. Se fabricaron varios modelos, dada la aceptación que tuvo, uno de ellos consistía en un vaso rectangular de vidrio, conteniendo en uno de sus ángulos una barra de Zinc amarrada junto a un vaso poroso que contenía la mezcla de Dióxido de Manganeso y pequeños fragmentos de coke:

en el vaso exterior se colocan cristales de cloruro de amonio y finalmente se llenaba todo con agua.

Las reacciones que ocurren son:



El sistema posee la ventaja de despolarizarse mientras no se usa, por lo que en operaciones intermitentes da buenos resultados.



$$E_0 = 1.5 \text{ Volts}$$

En uso continuo se polarizaba rápidamente que junto con su baja densidad eléctrica no era apta para tal aplicación. En operación el voltage bajaba de 1.5 a casi 1.1 Volts cuando la corriente era intensa. La solución de cloruro de amonio era concentrada, generalmente al 20%. El uso de briquetas en lugar del vaso poroso, marcó el comienzo de la evolución de la pila Leclanché hacia la pila Seca que hoy se conoce en el mercado.

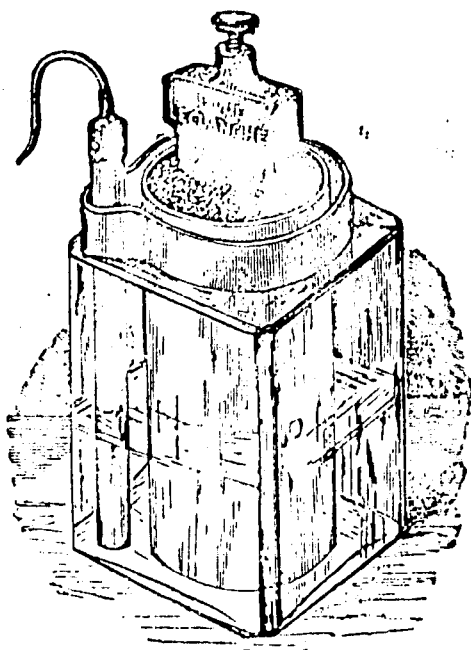


Fig. 766.—Pila Leclanché de vaso poroso.

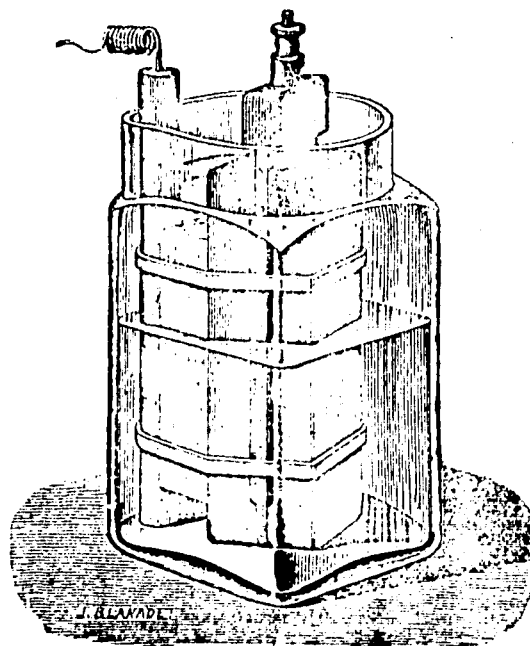


Fig. 767.—Pila Leclanché de placas aglomeradas.

## LECLANCHÉ - BARBIER

Modificación importante, al pasar al Zinc a una posición central, utilizándose mejor el despolarizador. El polo positivo formado por un cilindro hueco hecho con carbón aglomerado, que sirve al mismo tiempo de despolarizante, la composición trataba de hacer al cilindro buen conductor y duradero. La barilla de Zinc se localizaba en el centro y se mantenía ahí mediante un tapón aislante de madera, que además impedía la evaporación y posibles derrames. En cuanto a características, valen las ya dichas para la Leclanché.

## LECLANCHÉ - GOODWIN

Modificación hecha por Mr. Goodwin a la pila Leclanché, consistente en el cambio del vaso poroso por un vaso de Carbón muy poroso y rellenándolo con carbón y Bióxido de manganeso. En algunas variantes se aumentó la superficie de contacto al dar formas especiales a dichos vasos, como lo fue la forma estrellada. Con el uso de éstos vasos se disminuía la resistencia interna notablemente. Para apreciarlo, comparemos los siguientes datos:

Para la pila Leclanché en su forma original:

f.e.m. .... 1.48 Volts  
Resist. int. ---- 1.30 - 1.76 Ohms.

Con los vasos porosos de Goodwin se redujo la resistencia a:

f.e.m. .... 1.46 Volts  
Resist. int. ---- 0.11 - 0.12 Ohms

## MAICHE

Pila del siglo pasado que contenía como electrolito una solución casi saturada de Cloruro de amonio, el electrodo positivo consistía en dos barras de Carbón platinadas colocadas en la parte superior de un recipiente poroso horadado; mediante un alambre de platino se comunicaba con uno de los bornes. Una barilla de ebonita atravesaba el vaso poroso soportando una cápsula de porcelana en la parte inferior - con granalla de Zinc y mercurio, éste constituía el ánodo, comunicando

se al otro borne por un hilo de platino que pasaba por dentro de la barrilla de ebonita.

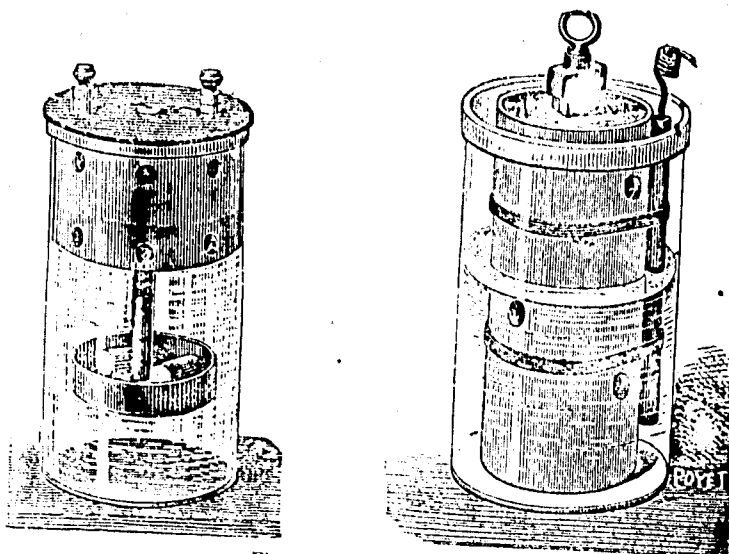
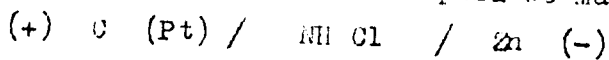


Fig. 745.—Pila Maiché.

Salíó al mercado otro modelo en el cual el polo positivo se encontraba dentro del vaso poroso que descendía hasta el fondo, y anarrado a él un lápiz de Zinc servía de ánodo. Se usaron en Telegrafía, proporcionaban una constancia aceptable.

Se puede apreciar en ésta pila cierta semejanza con la pila que posteriormente desarrollará Leclanché, solo que aquí, solo que aquí Maiché utiliza el negro de platino pulverulento para que los gases formados en el cátodo se desprendan más fácilmente, disminuyendo la polarización que por ese entonces se presentaba en las pilas del tipo de Volta. Las reacciones son iguales que en la Leclanché, con la excepción del último paso, es decir, la oxidación del hidrógeno por el Bióxido de manganeso. El sistema de la pila de Maiché es:



#### MARIE - DAVY

Después de aparecer la pila de Daniell, algunos investigadores trabajaron con otros despolarizantes, en lugar del Sulfato de cobre que usó Daniell. Marié y Davy usaron el Sulfato de mercurio, cambiando también el polo positivo por uno de Carbón de retorta, en

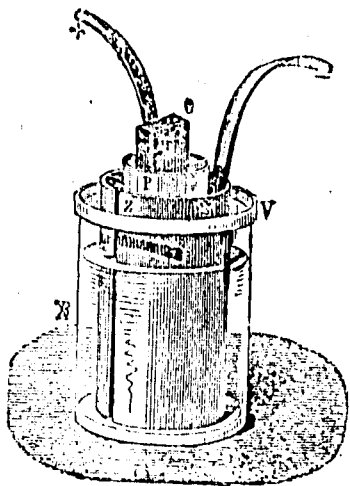


Fig. 756.—Pila Marié-Davy.

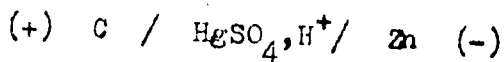
lugar del de Cobre. El Sulfato de mercurio no despolarizaba bien, dando como producto:

Oxígeno

Subsulfato de mercurio

Mercurio

El sistema de dicha pila quedaba constituido por:



### WEIDINGER

Como ya se mencionó en la pila Kruger, la pila de Weidinger al igual que otras más, usaron la idea de Callaud, de separar los líquidos activadores: anolito y catolito, por diferencia de densidades.

La pila de Weidinger es solamente una modificación morfológica a la pila de Callaud. Consta de dos vasos de forma especial, en el vaso interior va la solución saturada de Sulfato de cobre y el polo positivo de Cobre con su extensión forrada de gutapercha, un embudo con cristales de  $CuSO_4$  mantiene la saturación. El vaso exterior contiene en su ensanchamiento a un cilindro de Zinc que está rodeado por agua pura.

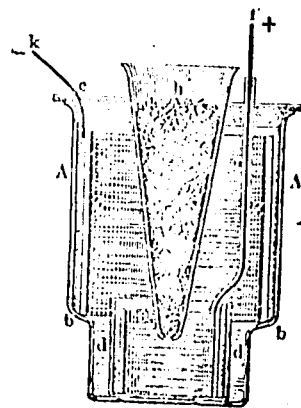


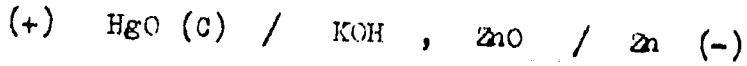
Fig. 760.—Pila Weidinger.

Dada la mínima diferencia entre ésta y la de Callaud, vale lo dicho en ella y también los datos de la de Daniell, así como la representación del sistema.

### MERCURIO

Pila moderna que pertenece al grupo de las llamadas pilas secas. El ánodo está hecho de Zinc amalgamado y el cátodo es de óxido de mercurio mezclado con grafito. El electrolito es Hidróxido de potasio saturado con óxido de zinc, éstos materiales deben ser muy puros.

para lograr un correcto balance en sus composiciones y por lo tanto en la eficiencia del sistema, que viene a ser:



$$E_o = 1.345 \text{ V.}$$

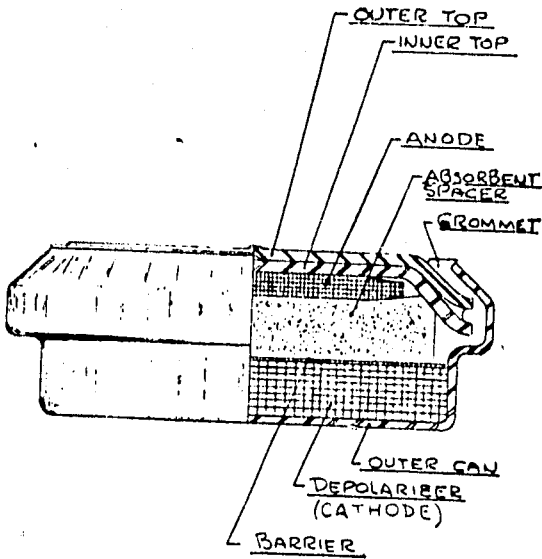
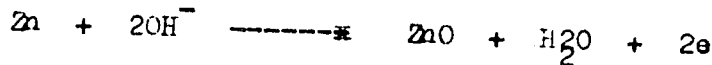


Fig. 3. Button-type mercury cell. (Courtesy Malory Battery Co.)

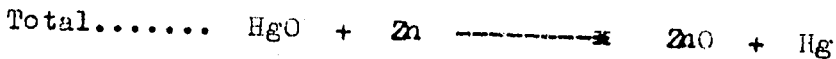
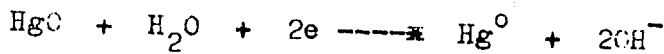
En cuanto a su construcción, existe un recipiente interior de acero que contiene el Oxido de Mercurio con el grafito, inmediatamente arriba se encuentran capas de papel poroso denso, impregnado con la solución electrolítica. El recipiente superior contiene al Zinc amalgamado formando el ánodo, el cual está aislado del recipiente inferior con Neopreno.

Las reacciones son :

Anodo.-



Cátodo.-



El potencial originado en la reacción anódica es de 1.317 Volts, siendo la solución 7.7 Normal. La catódica produce 0.028 V. , por lo que el potencial de la pila a esa concentración es de

$$\text{f.e.m.} = 1.345 \text{ Volts a circ. abierto}$$

Como la reacción total no implica al electrolito, no existen cambios apreciables a diferentes concentraciones, Al formarse ZnO pasa a la solución sobresaturándola, por lo que se precipita el exceso, manteniéndose constante la concentración.

Posee una salida teórica de 0.247 amp.-hr por gramo de HgO, pero como no es HgO puro sino que está mezclado con 5% de grafito, se disminuye a 0.234 amp.-hr por gramo. En el ánodo, de una composición de 90%

de Zinc y el resto de Mercurio, tiene una salida teórica de 0.738 amp.-hr por gramo

En la composición práctica se reduce la cantidad de Zinc con respecto a la teórica necesaria ( basándose en el HgO ) para evitar la formación de Hidrógeno al reaccionar al final con el electrolito.

Características a descarga continua hasta llegar a 0.9 Volts:

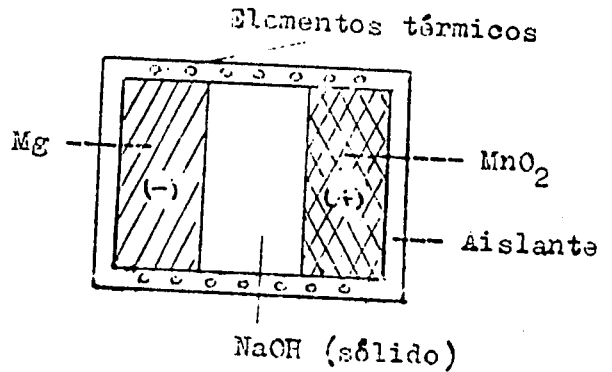
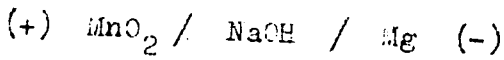
Horas hasta 0.9 V.	Amp.	Amp.-hr	Amp.-hr/lb	Salida relativa
10	0.127	1.27	17.0	77 %
100	0.019	1.9	26.0	100 %

Densidad típica para una pila de éste tipo es 3.9 gr. por mililitro.

MANGANESO - MAGNESIO ( DE ELECT. FUNDIDO )

Pila activada térmica-

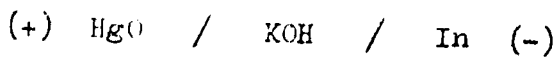
mente . El ánodo es de Magnesio y e el cátodo de Bióxido de Manganeso -- con un electrolito por fundir de --- NaOH. Funciona mejor que la Plata-Zinc de electrolito sólido ( con e-- electrolito de NaOH.KOH ) ya que los electrodos de ésta tienen mejor es-- tabilidad a altas temperaturas. El - sistema es el siguiente:



el conjunto está aislado para mantener mejor la temperatura de operación

MERCURIO - INDIO ( HgO - In )

Pila no muy conocida y poco fabricada para fines comerciales, dada la rareza del material anódico. Esta formada por el sistema :



$E_c = 1.15$  Volts

en operación el voltage baja a 1.05 Volts ( desc. ligera ) .

## MINOTPO

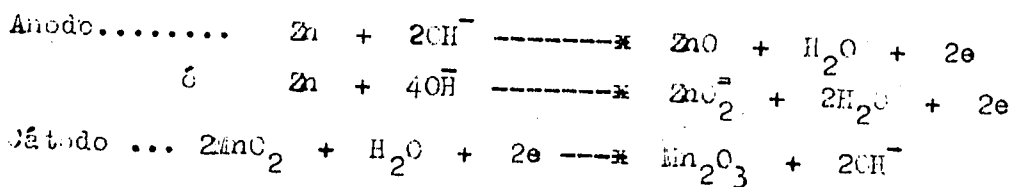
Muy parecida a la pila Thomson, derivadas ambas de la pila de Daniell. La construcción es simple; existe una placa de Cobre horizontal en la parte inferior recubierta con cristales de Sulfato de cobre, y sobre ésta va una capa de arena fina; Encima se pone una placa gruesa de Zinc y se vierte agua pura hasta mojar la cara inferior de la placa de Zinc. La placa de Cobre tiene su prolongación para el circuito exterior. La arena tiene la misma misión que el vaso poroso en otras. El sistema que integra la pila es el ya mencionado en Daniell. La pila es del siglo pasado.

MANGANESO - ZINC (  $\text{MnO}_2$  - Zinc alcalina )

Llamada también pila

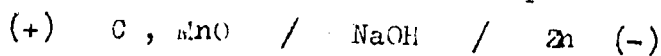
Crown. A pesar de haber sido reconocida su eficacia antes de 1900, no se usó sino hasta 1949 cuando se comenzó su producción a escala comercial

Bajo condiciones similares, ésta ofrece mayor capacidad que la pila Leclanché. Las reacciones son:



En la región catódica pueden ocurrir otras reacciones dependiendo del potencial, pH, concentración, etc. El óxido de zinc se forma cuando la solución está saturada con el zincato ( $\text{ZnO}_2^-$ ).

El electrolito usado es una solución al 3% en peso de NaOH. Para mejorar la eficiencia el Zinc está en forma de polvo comprimido con aglomerante. Quedando la pila representada por :



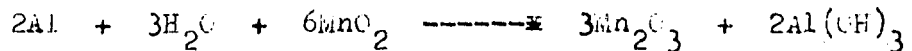
$$E_c = 1.52 \text{ Volts}$$

en operación ligera el voltage es de 1.15 Volts. La capacidad que puede proporcionar la pila, llega a 8.1 watts - min. por  $\text{cm}^3$  de pila

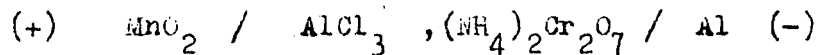


MANGANESO - ALUMINIO (  $MnO_2 - Al$  )

Es una versión diferente a la pila Leclanché. Esta es una pila seca donde el ánodo es de Aluminio - Alclad y forma el recipiente que contiene al electrolito acuoso de Cloruro de aluminio, al cual se le agrega Dicromato de amonio con objeto de inhibir la corrosión del aluminio. En el centro va el Dióxido de Manganeseo que forma parte del cátodo. Esta pila es capaz de proporcionar 0.1 Volts más que la Leclanché, teniendo características de caída de potencial similares. La reacción total es :



El sistema se representa por:



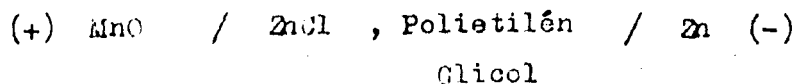
$$E_c = 1.7\ Volts$$

A descarga ligera el valor desciende a 1.3 Volts. Existen pocos datos de operación debido al estado de investigación.

MANGANESO - ZINC ( DE ELECTROLITO SECO )

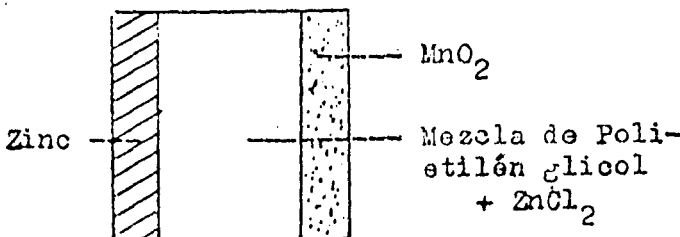
En pocas ocasiones se había experimentado con sistemas electroquímicos en los cuales el electrolito fuera una solución no acuosa, sin embargo se ha visto que pueden ofrecer ventajas en ciertas aplicaciones.

Existe un tipo en el cual los electrodos consisten en una placa de Zinc y otra de Dióxido de manganeseo; el electrolito está compuesto de Polietilén Glicol en el cual se ha disuelto un poco de Cloruro de zinc, esta mezcla es derretida e impregnada en una hoja de papel que sirva de separador. La pila se representa por:



$$E_c = 1.5\ Volts$$

Como las pilas de electrolito sólido, éstas también son de larga vida y las corrientes que dan son bajas.



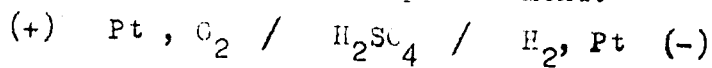
MOND ( DE MOND pila de gas )

Es una forma práctica de la idea de Grove quien inventó la pila de gas. Consiste en dos mallas de Plomo antimonio separadas por una placa de yeso embebida con ác. Sulfúrico.

En las placas formadas hay esponja de Platino o laminillas perforadas de éste metal. A las de un lado se les envía una corriente de Hidrógeno y a las del lado opuesto oxígeno o aire atmosférico. En éstas pilas se aprovecha la polarización ordinaria del Voltámetro de Plata mantenido artificialmente.

La desigualdad del potencial de contacto, por la capa de gases hidrógeno y oxígeno en los electrodos correspondientes, era la causante de dicha fuerza electromotriz.

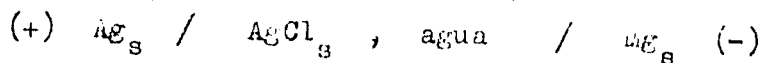
El sistema presentado por De Mond:



fue un paso más en el desarrollo de las pilas que posteriormente se llamaron de Combustión. En la descripción hecha se puede apreciar como en esa época se atribuía a la polarización permanente, la energía eléctrica, más bien que a una reacción de óxido-reducción electroquímica.

MULLEN Y HOWARD ( Cloruro de Plata - Magnesio )

Pertenece a las pilas que pueden ser activadas por agua y por lo tanto se les designa como de Reserva. Fueron descritas por Mullen y Howard y posteriormente por G.W.Vinal. Se pueden representar por:



$$E_c = 1.7 \text{ Volts}$$

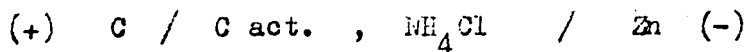
El subíndice indica al estado sólido (s), aquí se aprovecha la facilidad con que se puede descomponer el cloruro de plata para dar Plata metálica y ácido Clorhídrico con los iones  $\text{H}^+$  que llegan al cátodo. Se fabrican en seco y así se guardan hasta que se van a usar, para lo cual se agrega agua pura o agua de mar, según el diseño. Son exotérmicas por lo que pueden usarse en lugares fríos, siempre y cuando se aislen. La f.e.m. a circ. abierto es de 1.7 Volts y un poco más de 1.3 Volts en operación ligera. Pueden dar cerca de 30 W.-hr / lb con des--

cargas de pocos miliampers hasta cerca de 10 amp. con voltages hasta de 150 Volts en pilas comerciales que constan de varias celdas. Las pilas como ésta adquirieron gran auge durante la **II** Guerra Mundial en aplicaciones bélicas, por las altas densidades de corriente y voltages que -- pueden dar. La reacción total es :



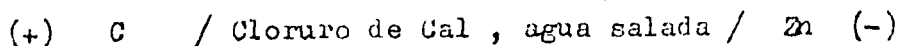
#### NEUTRAL DE AIRE

Se contruye en forma similar a la Leclanché, con la excepción de que la mezcla catódica está formada con Carbón activado en lugar del  $\text{MnO}_2$ . En la solución de Cloruro de amonio se agrega poco o nada de Cloruro de zinc. El acceso del aire a la mezcla de carbón, se logra mediante una horadación en la parte superior o a travez de la barra de carbón. Tiene de dos a cuatro veces más capacidad que la Leclanché pero solo son útiles a bajas intensidades de descarga. Su duración en almacenamiento es menor que la Leclanché. Se usó en señales de ferro carril; su producción fue mayor durante la II Guerra Mundial en Alemania debido a los problemas de almacenamiento que existían con el  $\text{MnO}_2$ . Al final las fábricas pasaron a la construcción de pilas tipo Leclanché. La representación del sistema electroquímico es :



#### NIAUDET

Pila del siglo pasado, que usó la misma idea que Leclanché pero buscando materiales más baratos. Niaudet cambió el  $\text{MnO}_2$  por Cloruro de Cal y como electrolito, agua salada en lugar del Cloruro de amonio, representándose el sistema por :



O' KEENAN

Pila del siglo pasado. Existía la tendencia a buscar materiales que dieran un potencial constante, y en ello trabajaron muchos investigadores, sin embargo, en ese entonces resolvieron el problema por la renovación continua de la solución activadora, logrando dicho propósito con un sistema de alimentación y desagüe del electrolito.

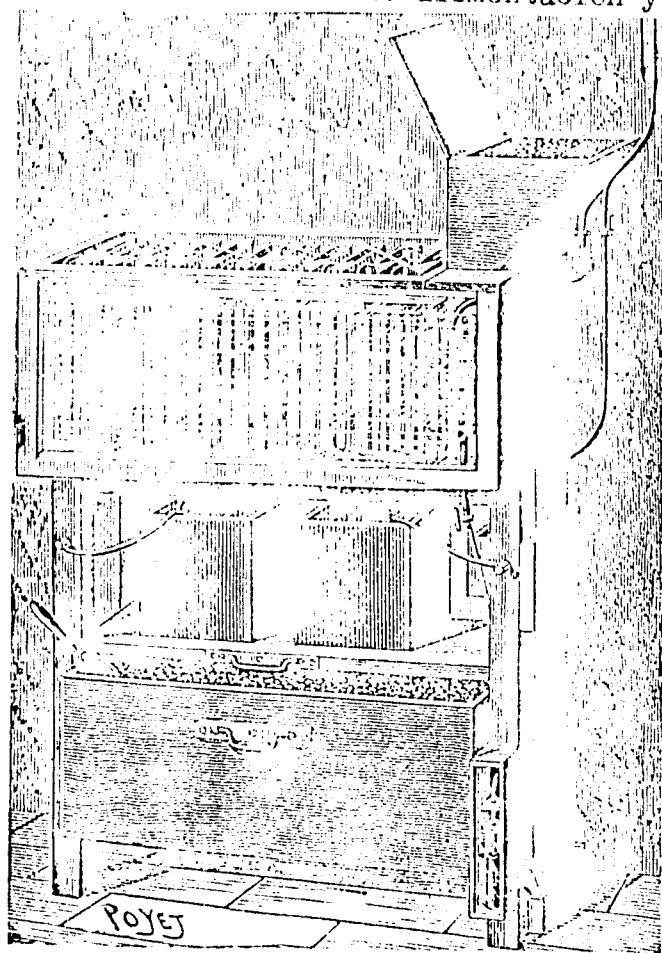
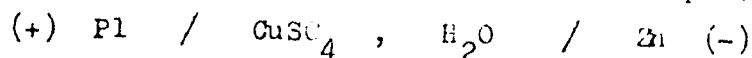


Fig. 779.—Pila O'Keenan.

O' Keenan aplicó tal solución a la pila de Daniell, construyendo un aparato en el cual en la parte superior se encontraban compartimentos de madera encerada, y dentro iba el par, constituido por una gran placa de Zinc enfundada en un papel parafinado y dos placas de Plomo rodeando al zinc.

mediante sistemas de alimentación y de desagüe, se mantenía la concentración lo más constante posible, es decir, a saturación, una solución de Sulfato de cobre y el agua que bañaba al zinc. Los compartimentos estaban comunicados por la parte anterior del aparato, visible por un vidrio a todo lo lar-

go del aparato, pudiéndose así rectificar constantemente los niveles de las soluciones. El conjunto queda representado por:



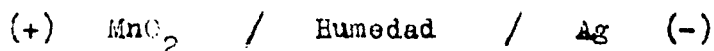
$$E_0 \approx 1 \text{ Volt}$$

PALMIERI

Es parecida a la pila Zamboni, pila antigua del siglo pasado que describiremos después. La diferencia que hay en la Palmieri, es que el tubo de vidrio en que se encuentran los redondeles, es de mayor diámetro que éstos, con lo cual queda una capa de aire que protege al siste

ma de los cambios de temperatura e higrométricos que pudieran ocurrir - en el exterior. Los redondeles se encontraban apesados entre dos discos de Cobre que hacían de electrodos terminales.

Como en la Zamboni, los redondeles eran de papel recubierto por un lado con Plata o Estaño y por el otro con  $\text{MnO}_2$ . Dichas pilas constituían más bien una fuente de tensión que de intensidad.



### PLACE

Otra de tantas modificaciones que en el siglo pasado se hicieron a la pila de Leclanché, fue la propuesta por el capitán De Place. Dicha pila semi-húmeda ( hoy llamadas secas ) contenía una substancia llamada Melasina, la cual mantenía al Zinc limpio y con suficiente humedad, por lo demás era igual que la de Leclanché.

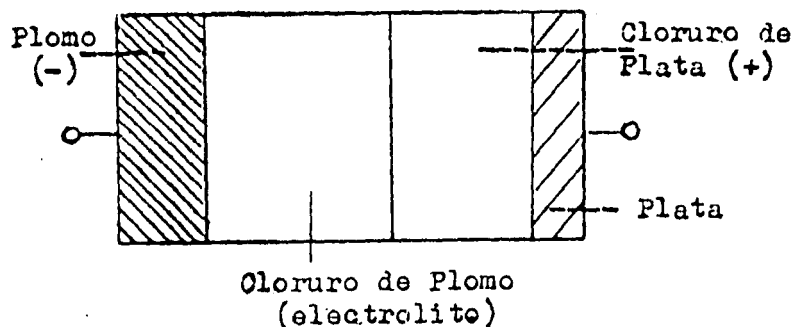
### PLATA / PLOMO ( electrolito sólido )

El sistema de ésta pila es :



$$E_c = 0.49\ \text{V.}$$

Durante la descarga el Plomo pasa a la forma oxidada de ión plomo y el cloruro de plata es reducido electroquímicamente a plata metálica.



### PLATA - ZINC ( electrolito fundido )

El hidróxido de sodio y el de potasio se convierten en buenos conductores iónicos a altas temperaturas, por lo que se experimentó con el siguiente sistema:



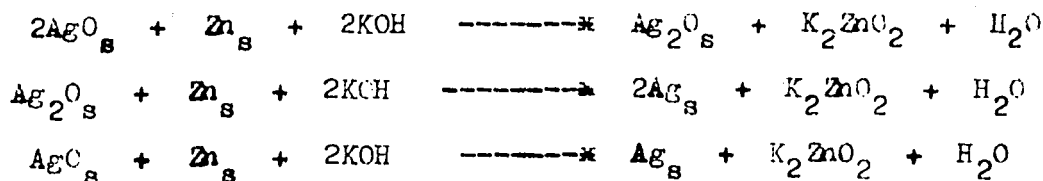
Se usa una mezcla eutéctica de los hidróxidos que se funden -- cuando se va a usar la pila. El voltage que puede conseguirse varía con la temperatura, dando 1.16 Volts a 200°C y una descarga de 1 amp. por in<sup>2</sup> en el cátodo, que es el óxido de plata, a 300°C el voltage aumenta al.30 Volts.

Las pilas activadas térmicamente, como es el caso presente, son de baja eficiencia energética, su aplicación se restringe a pilas pequeñas, o donde la energía calorífica está al alcance inmediato, como lo es en el espacio exterior .

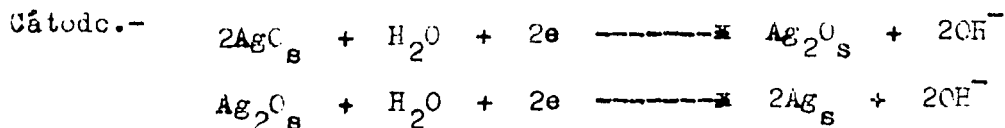
#### PLATA - ZINC ( ALCALINA )

Muchos investigadores han estudiado -- ésta pila ( o su tipo ) . Desde que Jungner en 1899 propuso el uso del óxido de Plata como material catódico activo. La primera celda recargable fue propuesta por André en 1941 ( celda práctica ) , consistía en una pila de óxido de plata, usando una membrana de Celofán semipermeable como separador

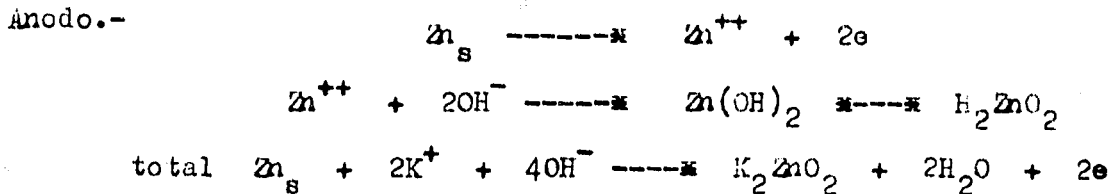
Las pilas primarias fueron desarrolladas con el advenimiento de los proyectiles dirigidos, donde se requieren altas intensidades y voltages casi constantes. André y Denison basaron sus cálculos en la reacción de la celda que propone la formación del Zincato de potasio y agua. Dichas reacciones son:



En el óxido de plata, la reducción electroquímica ocurre en dos partes, primero la reducción del óxido divalente a óxido monovalente, y posteriormente a plata metálica.



En el Zinc o electrodo negativo, las reacciones son: paso a la forma iónica del zinc y posterior formación del hidróxido en equilibrio con el zincato :

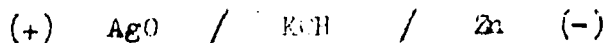


La celda puede construirse originalmente con el óxido divalente ( II ) ( AgO ), o con el óxido monovalente ( I ) que es Ag<sub>2</sub>O . Construida con ( II ) produce 0.432 amp.-hr/gr ó 2F/átomo gr.

Construida con ( I ) " 0.232 " ó 1F/ "

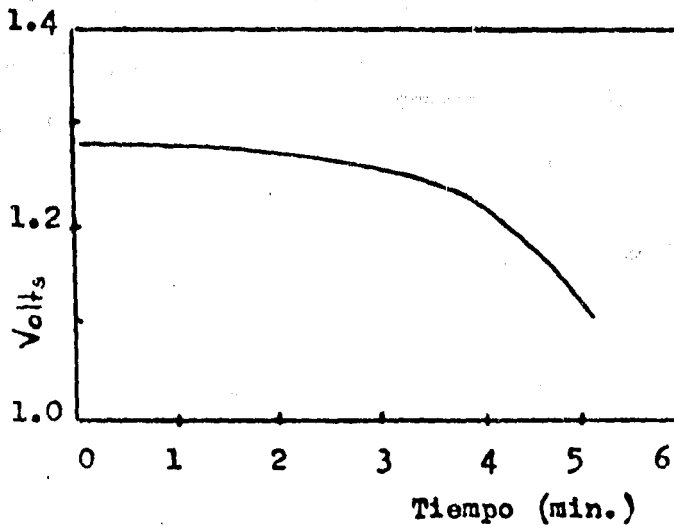
La ( II ) a 160°F empieza a descomponerse lentamente; La ( I ) es estable abajo de 300°F . La capacidad disminuye con el tiempo, debido a que parte del óxido monovalente se disuelve en el electrolito. La luz ayuda en la descomposición de AgO en el Ag<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> , los iones oxidrilo ayudan también

El electrolito usado es la solución eutéctica de KOH que es 31.5 % en peso, el Sp. gr. = 1.300 a 20°C y punto de congelación en los -80°F . Dicho electrolito puede agregarse en forma manual o automática cuando la pila va a ser activada para su uso. Por dicha forma de operar, queda clasificado éste sistema entre las pilas de reserva accionadas por un electrolito ( en éste caso por una solución de KOH ) . En la gráfica se pueden comparar y apreciar las características de descarga - voltage de una pila de óxido de plata - Zinc alcalina. El sistema :



$$E_c = 1.6 \text{ Volts}$$

bajando en operación a un valor de 1.4 - 1.5 Volts. Posee una alta capacidad energética, como lo demuestra el valor de 53 W.-hr/ lb



Las gráficas de arriba muestran las características de descarga de una pila alcalina de Plata - Zinc cuando es operada a temperatura normal. En la primera la descarga se lleva a cabo en 5 minutos y en la segunda gráfica la descarga tarda 10 horas.

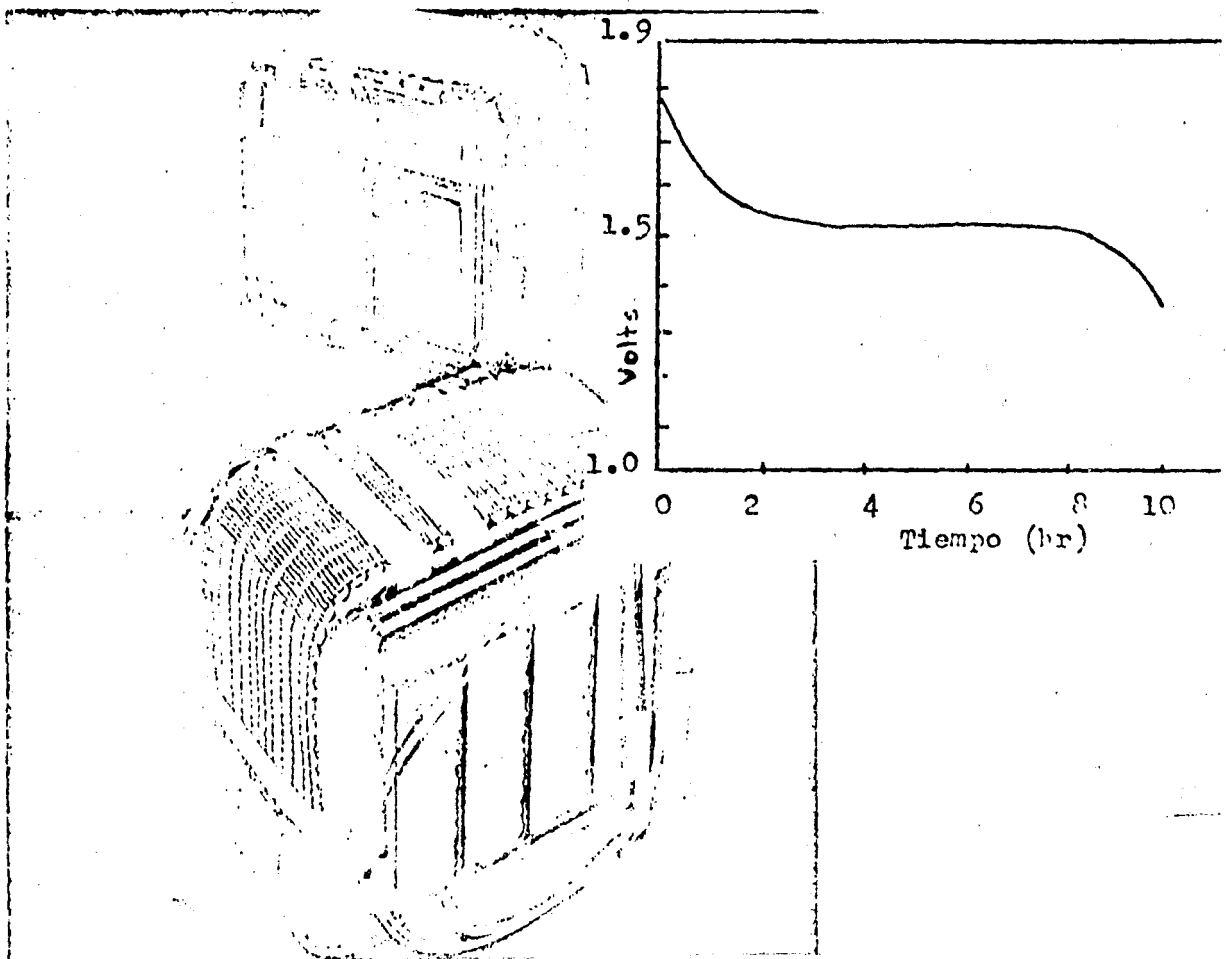


Fig. 17. Front and back view of automatically activated alkaline silver oxide zinc battery with case removed.

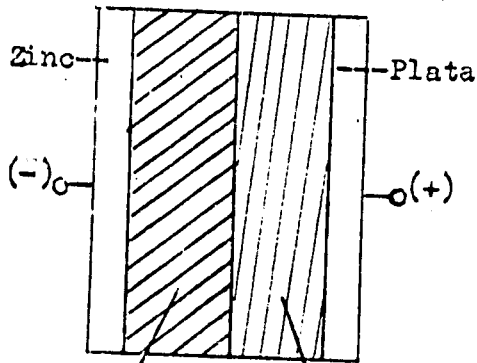


PLATA - ZINC ( Electrolito sólido, una membrana intercambiadora )

Entre los electrolitos sólidos se encuentran las Membranas intercambiadoras de Iones, como lo es en la pila presente. El sistema es el que a continuación se expone :

(+) Ag / Memb. interc. de iones Ag , Memb. int. de iones Zn / Zn (-)

Físicamente, los electrodos metálicos están en contacto con la membrana sólida, la cual está formada por dos regiones: la región adyacente a la Plata, que está en el estado de ión plata y la otra en contacto con el zinc que está en el estado del ión zinc.



Membrana interc. de iones Zinc      Membrana interc. de iones Plata

La descarga incrementa los iones zinc y disminuye los plata, en proporción a la carga transferida. La pila tiene un potencial a circuito abierto de

$$E_c = 1.5 \text{ Volts}$$

Su vida ( stand life ) es pobre, causado por descargas.

PLOMO - CADMIO

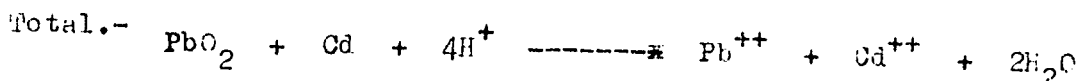
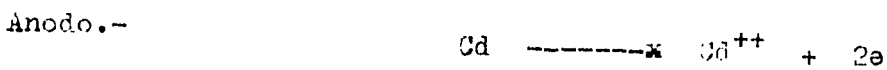
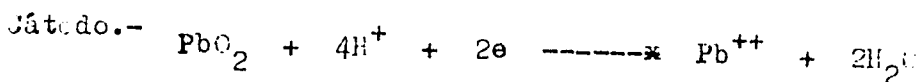
Pila primaria de Reserva, activada por un ácido. Está constituida por :

Anodo ..... Cd.

Cátodo ..... PbO<sub>2</sub> ( peróxido de Plomo )

Electrolito ... Solución ácida ( ác. sulfúrico )

reacciones que ocurren al usar la pila:



Se forman sales insolubles que perjudican el contacto necesario para el paso de la corriente, por lo cual requiere de un diseño especial. Los voltajes son afectados por la concentración del electrolito ácido, que generalmente se encuentra entre los 35 y 50 % en peso. Por esa razón, los potenciales en operación media se encuentran entre 1.8 - 2.1 Volts. El sistema puede dar capacidades de 1.8 W.-min./gr ó 4.0 W.-min./cm<sup>3</sup>.

### PLOMO SOLUBLE

También pertenece al grupo de las pilas de reserva, se activa al agregar un ácido. Por tener una vida corta, el electrolito se añade poco antes de requerir usarla. La pila consta de:

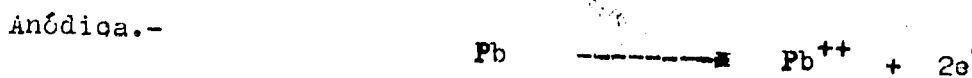
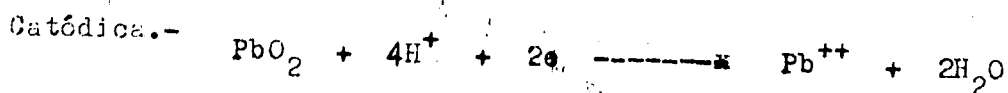
Anodo ..... Pb

Cátodo ..... PbO<sub>2</sub> ( peróxido de plomo )

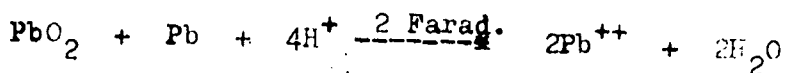
Electrolito ... Una solución ácida de un ác. fuerte, tal como:  
Sulfúrico, Perclórico, etc.

Generalmente en ésta pila se usa el ác. Perclórico, aunque en ciertas ocasiones se usa el ác. Fluobórico o el Fluosilísico.

Las reacciones:



Los iones plomo formados por las dos reacciones pueden formar sales solubles tal como lo es el Perclorato de plomo. La reacción total de la pila es:



Como se puede ver, el ácido es el que se consume y el plomo pasa a la solución en forma iónica en ambos electrodos; por lo que la concentración del ácido influye en forma determinante sobre el voltage inicial a circuito abierto, siendo éste de 1.85 Volts en condiciones normales ordinarias y una concentración de 40 % de ácido, pero se incrementa a 2.23 Volts cuando la conc. es de 70 %.

Los cátodos son formados anodizando una malla de Niquel ( Niquel gauze ) en una solución caliente de Nitrato de Plomo y ác. Nítrico, el depósito de  $PbO_2$  así obtenido es duro y compacto.

A pesar de su casi ilimitada duración a su estado seco ( reserva ) las pilas primarias de Plomo soluble están restringidas en su uso.

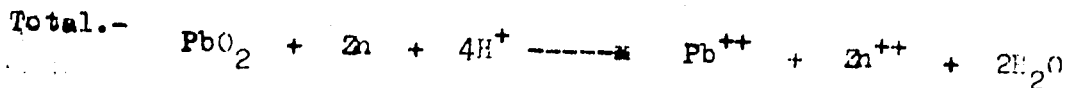
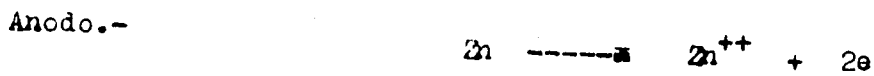
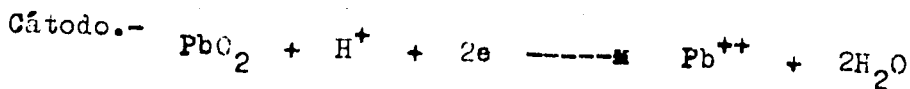
La reacción de celda es algo reversible, por lo que pasando corriente en sentido opuesto a la descarga, se logra recargar algo. En esa forma pasa a ser una pila secundaria, que posteriormente se tratan bajo el nombre de Pilas Secundarias.

#### PLOMO - ZINC

Al igual que la pila primaria de Plomo Soluble, ésta también queda dentro de las pilas de reserva activadas por un ácido. Su composición es la que sigue:

Cátodo .....  $PbO_2$  ( peróxido de plomo )  
 Anodo ..... Zn  
 Electrolito .. Solución ácida ( con ác. Sulfúrico )

Reacciones....



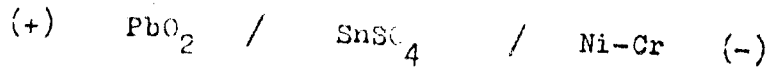
Los iones metálicos formados, entran en la composición de las sales insolubles que tienden a precipitarse, por lo cual debe tener el cátodo forma porosa que facilite el buen contacto hasta el final

También la concentración ácida influye en el voltage, los cuales oscilan, en operación media, entre 2.2 a 2.5 Volts. Las consideraciones que se hacen en la pila de Plomo Soluble se aplican a ésta. La solución ácida que se usa está entre los 35 y 50 % en peso . Puede proporcionar una capacidad de 3.4 W.-min. /gr ó 13.9 W.-min./cm<sup>3</sup>. Todos estos sistemas ( pilas de reserva ) son recientes , tuvieron un gran desarrollo por razones militares.

PLOMO - NIQUEL-CROMO ( De electrolito sólido )

En 1957 estaba en

investigación el sistema siguiente:

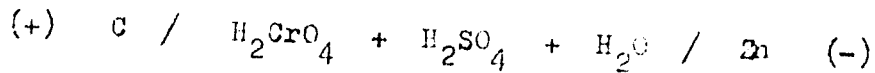


$$E_c = 1.3 \text{ Volts}$$

Investigado por la P.R. Mallory & Ray-O-Vac, hasta entonces los resultados obtenidos eran: potencial a circ. abierto 1.2 a 1.5 Volts, ex-  
calentes tensiones comparadas con otras de su tipo.

POGGENDORFF

La pila de Bicromato de Poggendorff consiste en el siguiente sistema:



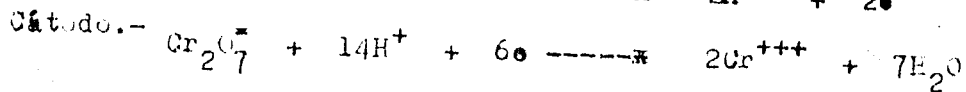
$$E_c = 2 \text{ Volts}$$

La solución electrolítica de Bicromato consistía de 18 partes de ácido Crómico, 22 partes de ác. Sulfúrico, y 100 partes de Agua. La pila no empleaba diafragma alguno, como ocurría en las primeras pilas de Bicromato que se experimentaron, sino que la solución de la mezcla de los ácidos era el único electrolito entre los dos electrodos. Para la preparación de tal solución podía emplearse directamente el ác. Crómico o formarlo con Dicromato de potasio y ác. Sulfúrico. Las reacciones en los electrodos pueden representarse por:

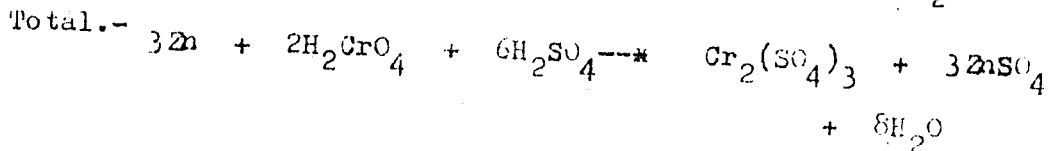
Anodo.-



Cátodo.-



Total.-



El ácido Crómico actúa como despolarizador, pero no es muy activa su acción después de cierto tiempo, para acelerar la acción se agregan cloruros solubles que actúan como catalizadores. Existe también polarización por concentración de iones  $\text{Cr}^{+3}$  en los poros del carbón.

La fuerza electromotriz a circ. abierto era de aprox. 2 Volts. Como se puede comprobar en la reacción, la concentración del ácido afecta el voltage resultante, siendo diferente según la concentración inicial usada. El dato arriba es para una concentración de 13 % aprox.

### POLLAK

Modelo presentado en Berlín en 1889 está hecho de un vaso de vidrio o de ebonita en cuyo interior lleva un cilindro de Zinc y otro de Carbón muy poroso con Cobregalvánico en la parte inferior. La pila queda lista para su uso al agregar Clorhidrato de amonio, que por acción de la corriente se transforma en cloruro de cobre, esta sal es atacada enseguida por el Hidrógeno formado al usar la pila, regenerándose el Clorhidrato de amonio, durando por consiguiente hasta que se agota el Zinc, por tal motivo esta pila es muy constante en su potencial, siendo de 0.955 Volts a circ. ab.

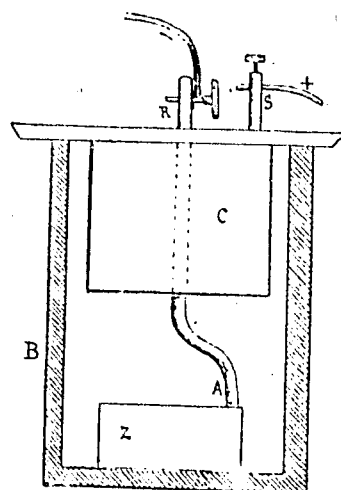
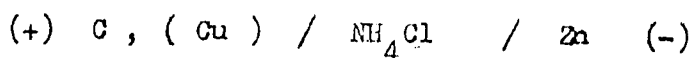


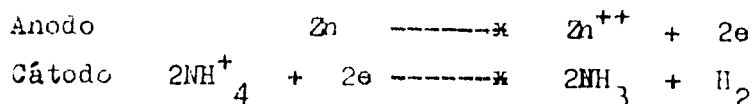
Fig. 771.—Pila Pollak.

Sistema:

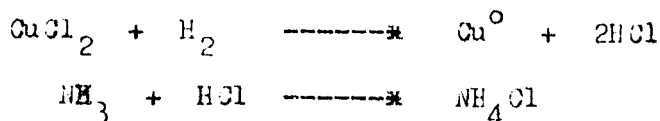


$$E_c = 0.955\ V.$$

Reacciones :



Regeneración.-



En dicha pila se podía eliminar el cobreado agregando Bromo y oxiclورو de fierro, el cual se transforma en cloruro de fierro, pero pronto volvía a oxidarse a oxiclورو.

PUCHER ( Cloruro de Cobre - Mg. )

Pila de reserva activada por agua, descrita por Pucher. Puede representarse por:



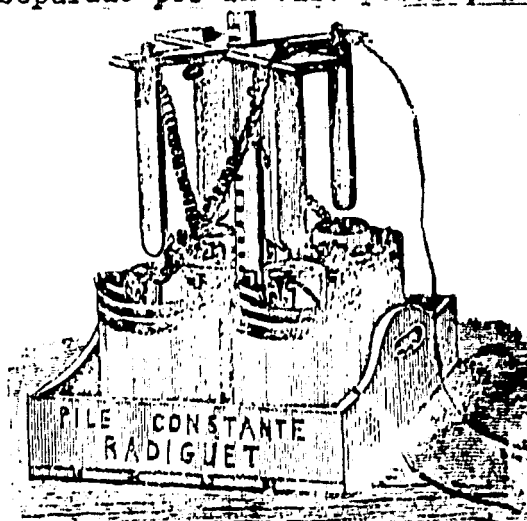
$$E_o = 1.7 \text{ Volts}$$

Es semejante a la pila de Mullen y Howard donde se usa Cloruro de plata en lugar de cloruro de cobre, como es en el caso presente. Aquí también se reduce el cloruro de cobre a cobre que se deposita en el electrodo del mismo metal. Esta pila se fabrica seca y así se guarda hasta que se va a usar, para ello se adiciona agua pura o agua de mar, según el diseño, siendo el investigador Morse quién ha trazado su desarrollo.. También es exotérmica lo cual la hace apta para bajas -- temperaturas, siempre y cuando se le provea de un aislamiento adecuado.

La f.e.m. a circ. abierto es de 1.7 Volts y en operación normal de 1.2 V. aprox. Tiene una capacidad el sistema representado aquí, de hasta 20 W.-hr /lb , teniendo la ventaja sobre la que usa AgCl de ser ligeramente más barata, por lo que cuando las condiciones de -- operación no son muy drásticas se prefiere por economía.

#### RADIGUET

Corresponde a las primeras pilas en que se experimentó el uso de una solución de Bicromato como despolarizante, pero aún se tenía al sistema separado por un vaso poroso, al ánodo y cátodo.



Entre los varios modelos que desarrolló Radiguet, uno de ellos tiene en el vaso exterior cuatro barras de carbón que permanecen sumergidas todo el tiempo, en cambio el --

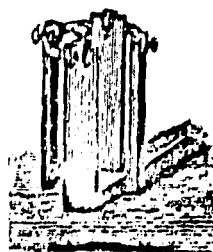


Fig. 759.—Pila de bicromato de potasa Radiguet.

vaso poroso donde va el Zinc suspendido, podía sacarse mediante un montaje que podía moverse a voluntad.

Generalmente se usaba un aparato compuesto por cuatro elementos cada uno conteniendo lo siguiente:

Vaso Exterior

Bicromato de potasa ..... 75 gr  
Primera dosis de agua ..... 265 cc  
Acido Sulfúrico ..... 175 -  
Segunda dosis de agua ..... 265 -

Vaso Poroso

Agua ..... 150 cc  
Acido Sulfúrico o Azufre .... 265 -

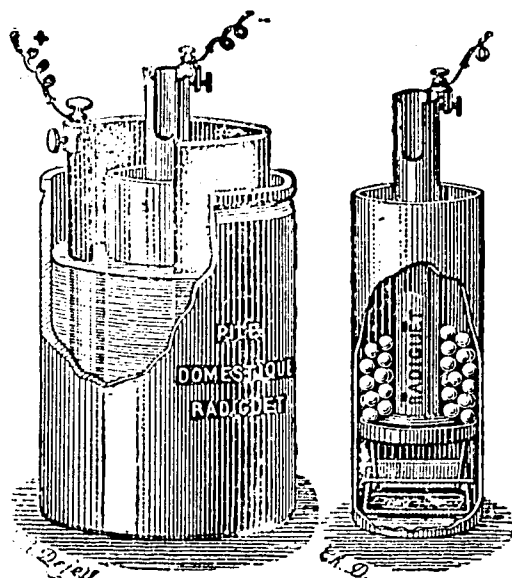


Fig. 760.—Pila doméstica Radiguet.

Otro modelo destinado a uso intermitente, tiene en su vaso exterior Bicromato de sosa y un cilindro de Carbón que forma el polo positivo. El vaso poroso central contiene al Zinc y agua acidulada. En éste modelo el Zinc tiene la ventaja de poder estar en cualquier forma, en el soporte que lo contiene y que además en el fondo hay mercurio que asegura la amalgamación que evita la corrosión cuando no se usa la pila. El sistema consistía en :

(+) C / Na Cr O , agua acid. / Zn (-)

$E_c \approx 2$  Volts

RADIGUET

( DE VERTEDERA )

Otro aparato digno de mención, fue el que ideó el señor Radiguet para evitar la corrosión que pudiera sufrir el ánodo de Zinc. Para ello, el sistema presentado ya en la pila anterior, lo modificó para evitar el deterioro del Zinc cuando no estaba en uso. Esto lo logró mediante un mecanismo sencillo de Basculaniento en el vaso poroso.

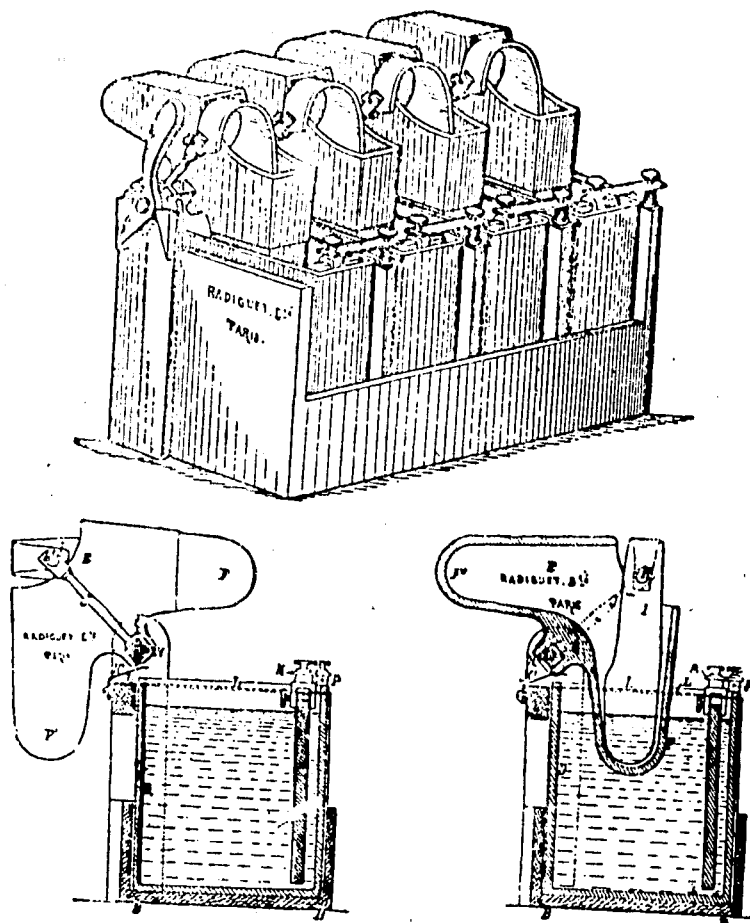


Fig. 763.—Pila de vertedera de Radiguet.

Durante el reposo la solución ácida pasaba a otro vaso poroso que había sido barnizado para evitar el derrame. El otro vaso poroso que contenía al Zinc quedaba vacío. Cuando se requería de la pila se giraba un eje que provocaba el derrame de la solución en el vaso poroso con el Zinc y al mismo tiempo el vaso entraba en la solución de Bicromato. La figura muestra claramente como operaba el aparato.

#### RADIGUET - TOMMASI

Es una pila sin metales, hecha con solo carbón. El polo positivo era una barra de carbón recubierta con una capa de Peróxido de Plomo y encerrada en un saco de tela. El negativo era un cilindro de carbón ahujado que rodea al otro, los dos se colocaban en un vaso de vidrio lleno de fragmentos de carbón de retorta, vertiéndose finalmente una solución de Cloruro de sodio concentrada, hasta la mitad.



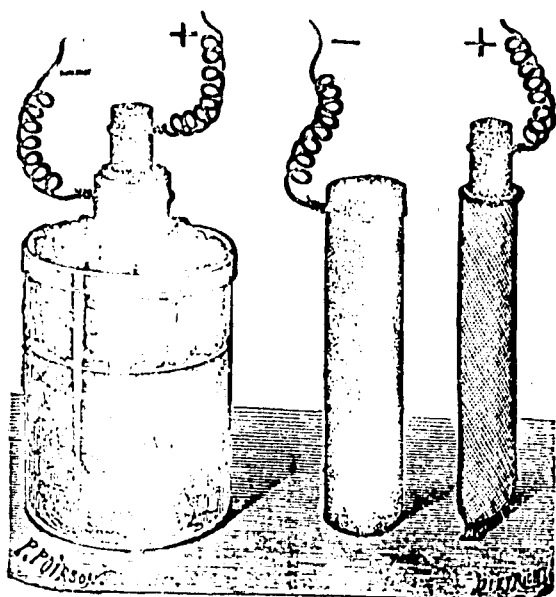
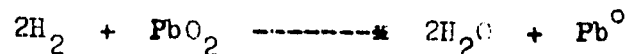
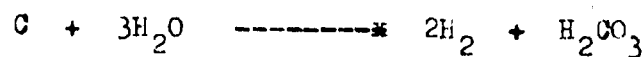


Fig. 778. - Pilas sin metales de Radiguet y Tommasi.

Según Tommasi las reaccio

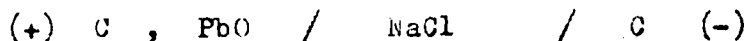
nes que ocurren son:



La primera reacción requie  
re el paso de la corriente para lle  
varse a cabo.

El sistema posee una fuer-  
za electromotriz de 0.6 a 0.7 Volts  
pero se polariza rápidamente, por -  
lo que solamente se usaba en opera-  
ciones intermitentes, pero tenía -  
la ventaja de requerir poca atenci-  
ón, reponiéndose solo el agua que -

se evaporaba. El conjunto, que data del siglo pas-ado, consistía en-  
el siguiente sistema representativo:



$$E_c = 0.6 \text{ Volts.}$$

#### RENAULT - DESVERNAV

Es una versión hú-  
meda a la pila de Bicromato. En esa pi-  
la se trataba de hacer más transportab-  
le al sistema, lográndolo con la soli-  
dificación parcial del electrolito. La  
pila consistía en un recipiente de car-  
bón aglomerado, separado en dos compar-  
timientos por una capa de tierra poro-  
sa. En la parte inferior se encontra-  
ba una mezcla de Sílice gelatinosa, áo-  
Crómico, So. Sulfúrico, que formaban e-  
l despolarizante. Arriba del disco -  
de tierra, una tira de Zinc arrollada  
para aumentar la superficie de reac---

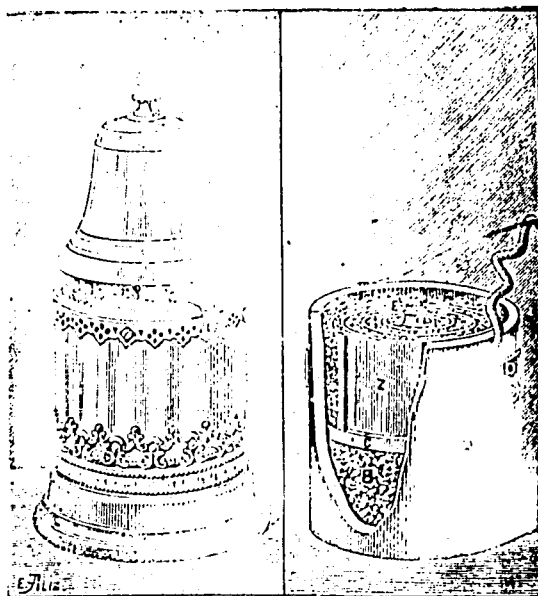
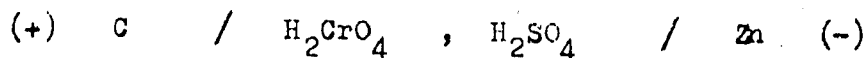


Fig. 785. - Pila seca Renault-Desvernay.

ción, y ésta se sumerge en una solución de Sílice y agua o Cloruro de Zinc. La representación es :



$$E_c = 2 \text{ Volts}$$

La resistencia que tiene el sistema es compensada por la versatilidad del mismo, en la época de esta pila, que es el siglo pasado.

### REYNIER

Al igual que la pila anteriormente descrita, ésta también es del siglo pasado y corresponde a una modificación a la pila de Daniell en la que la solución ácida que acompaña al ánodo de Zinc se cambia -- por una solución de Sosa cáustica. La resistencia de ésta solución y la del catolito es disminuida por la adición de sales tales como : Sul<sup>u</sup>fato y percloruro de fierro ( a la de sosa ) . La membrana se substituye por vasos hechos de papel pergamino, modulándose la permeabilidad

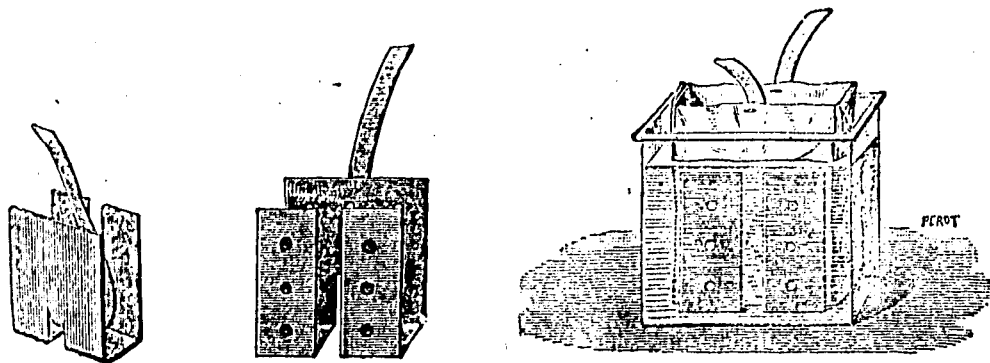
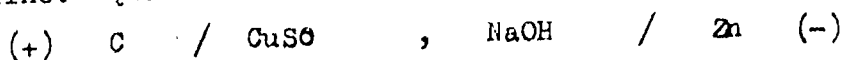


Fig. 755. — Pila Reynier

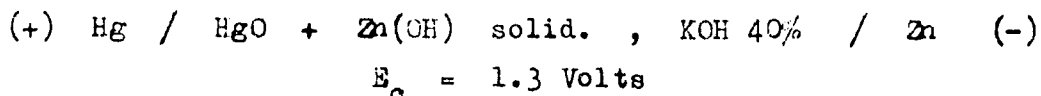
por el número de hojas empleadas en la construcción de dicho vaso . Para dar consistencia al vaso, se fabricaban los electrodos en tal forma que sirvieran de armadura, una de cobre, que era la interior, constituía el cátodo, y otra de Zinc era el ánodo y estaba en el exterior del papel pergamino. quedando el sistema como se expone :



$$E_c = 1.35 \text{ V.}$$

R. M. ( RUBEN MALLORY )

Producida por la Ruben Lab. y P.R. Mallory & Co. , bajo el nombre de pila " R.M. " destinada a aplicaciones donde se requieren altos consumos por unidad de tiempo ( altas intensidades ) . El sistema integrado en la pila es :

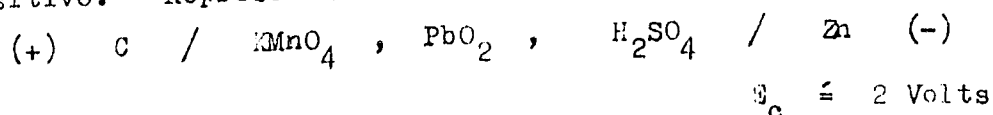


Esta pila no es sino la comercialización de la pila de Mercurio ya descrita. Las reacciones ya han sido dadas en la pila de Mercurio, sin embargo recordaremos que : en el ánodo ocurre la ionización y reacción del Zinc, formando hidróxido de zinc que pasa a zincato en equilibrio con el óxido más agua. En el cátodo el óxido de mercurio con el agua, forma el hidróxido correspondiente, los iones mercúricos son reducidos al estado metálico por los electrones que llegan del circuito externo.

No sobra decir que esta pila posee cualidades que la hacen superior a la equivalente en tamaño de Leclanché o Seca, que se describe adelante, lo que la hace desmerecer es su costo, pero aún así es competitiva con las del tipo Leclanché que son más baratas.

ROBERTS

Otra pila derivada de la Leclanché fue la Roberts, en la que el electrolito es una solución de Clorhidrato de amonio o una solución diluida de ác. Sulfúrico , el Zinc que sigue siendo el ánodo, está amalgamado y colocado en el exterior del aglomerado que se encuentra en el centro y está formado por una mezcla de Permanganato de Potasio y Peróxido de plomo, provisto por una barilla de Carbón de retorta, que forma el polo positivo. Representándose el sistema por :



El sistema, en la práctica, mejora al potencial dado por la Leclanché , ya que el despolarizante que usa la Roberts es más activo ( permanganato y peróxido de plomo ) .

## R. UPWARD ( PILA DE CLORO )

Esta pila ideada en 1886 es muy original. Cada elemento se compone de un vaso de barro rectangular y dentro va un vaso poroso lleno con agua y una barra de Zinc, el vaso exterior contiene dos barras de Carbón unidas y pedazos del mismo, el conjunto está cerrado con un tapón parafinado.

Se preparaba gas Cloro por el método de Scheele ( Bióxido de Manganeso y ác. Clorhídrico ) o por cualquier otro método . Mediante un sistema de tuberías se hacía circular al cloro por los vasos exteriores.

La despolarización es rápida ya que el cloro es ávido de hidrógeno para dar ácido clorhídrico. La manipulación necesaria era la de cambiar cada 6 meses las barras de Zinc desgastadas y el agua cada 8 días . El agua clorada salía por abajo, por un grifo en la pila.

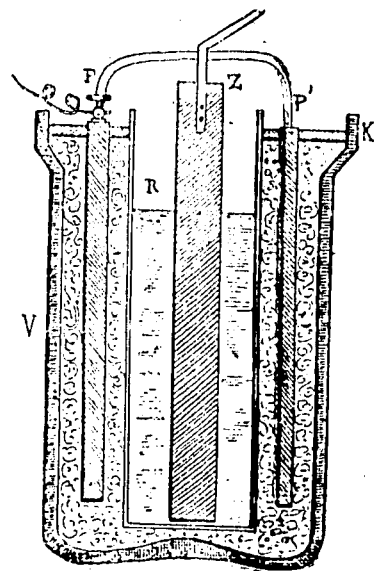


Fig. 783.— Pila Upward.

Actualmente se fabrican pilas primarias de Reserva activadas con gas Cloro, llevando un electrolito de Cloruro de Zinc y Cloruro de amonio. El sistema de la pila de R. Upward es:



Los voltajes normales de operación se encuentran entre los 1.3 y 1.7 V.

### SECA

Esta pila viene a ser el mayor perfeccionamiento alcanzado hasta hoy por la pila de Leclanché. Actualmente se construyen en diversos tamaños y formas, según los requerimientos. La más conocida es la cilíndrica en sus diversos tamaños.

Los electrodos son de Zinc y Carbón. El positivo de Carbón está rodeado por una mezola de Dióxido de Manganeso ( $MnO_2$ ) y

Negro de Humo o Negro de Acetileno y también grafito para aumentar la conductividad. Junto al Zinc existe una capa gelatinosa que constituye la solución electrolítica que contiene Cloruro de amonio y Cloruro de Zinc en agua. El conjunto se encuentra aislado y cerrado en la parte superior por una capa de asfalto o de Plástico.

El zinc debe ser de gran pureza, aunque se permiten impurezas de Plomo y Cadmio que favorecen sus propiedades mecánicas. Tiene la forma de recipiente y sirve como tal, en las pilas de forma cilíndrica.

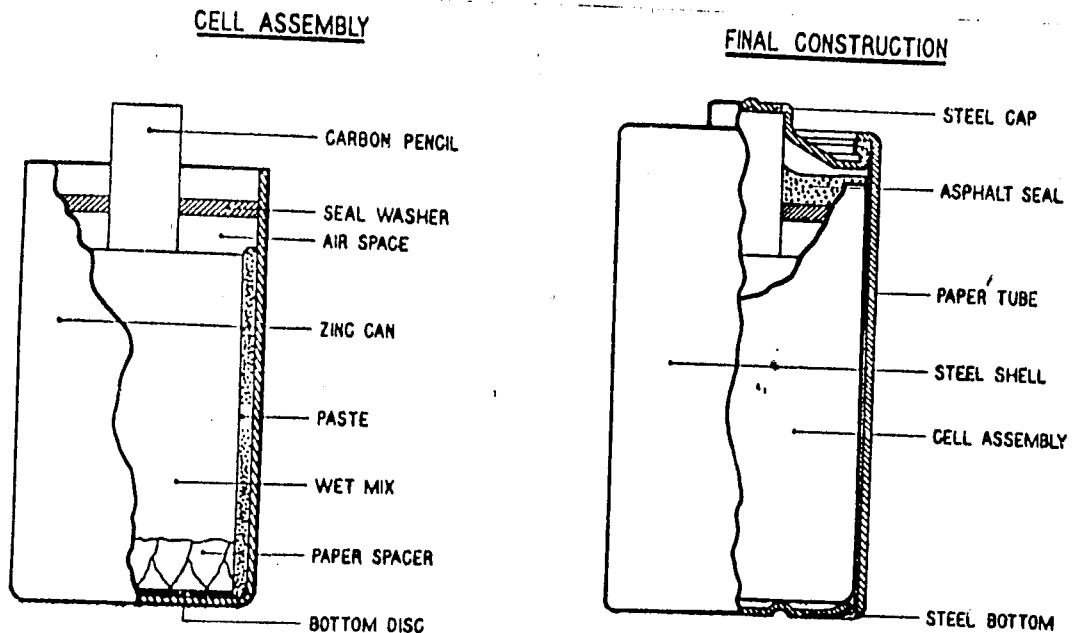


Fig. 2. Cross-section of modern leakproof dry cell. (Courtesy Ray-O-Vac Co.)

La mezcla de Dióxido de Manganeso y aditivos usados en una proporción de  $1/50$  hasta  $1/10$  del peso del  $MnO_2$ , también contiene electrolito en cantidad que llega en algunos casos a un 25 % del peso total.

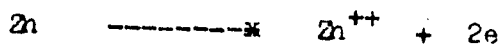
El Carbón usado como polo positivo está hecho generalmente de cok del petróleo que ha sido calcinado, al cual se le da después cierto tratamiento para endurecerlo y que tenga buena conductividad. Se le impermeabiliza para evitar que la solución pudiera salir por efecto de capilaridad.

La pasta gelatinosa está añadida a la pila en forma gelatinosa líquida, el electrolito formado por Cloruro de Amonio (  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ), Cloruro de Zinc (  $\text{ZnCl}_2$  ) y pequeñas cantidades de Cloruro Mercurioso (  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ) que al entrar en contacto con el Zinc se transforma en  $\text{ZnCl}_2$  y Mercurio que se deposita en la superficie del ánodo amalgamándolo.

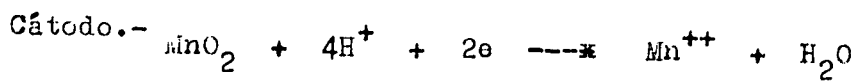
Durante la descarga la composición varía, el pH junto al zinc se vuelve más ácido. Existen diferentes composiciones para el electrolito, según las condiciones de uso.

Las reacciones que ocurren son algo complejas, pero pueden reducirse a las siguientes:

Ánodo.-

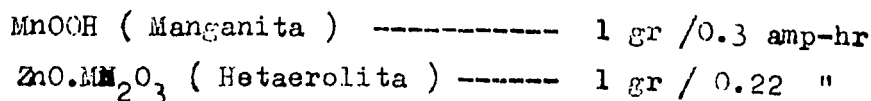


Por cada amper que fluye se gastan 1.2 gramos de Zinc que pasan a la forma oxidada.

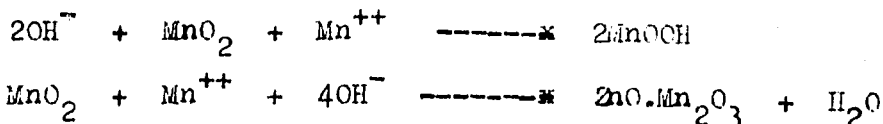


Manganeso soluble que se forma, aprox. 1 gr. por cada amp.- hr.

También se forman los insolubles:



Producidos por las reacciones secundarias:



Esta última se lleva a cabo solamente si hay zinc en solución.

Para una pila de tamaño "D" a 70°F en descarga continua hasta 1.0 Volts se tienen los siguientes datos :

Horas hasta 1 V.	Amp.	Amp.-hr	Amp.-hr/lb	Salida relat.
1	0.48	0.48	2.27	20 %
10	0.11	1.1	5.20	46
100	0.024	2.40	11.36	100
1000	0.0045	4.50	21.3	187

El voltage va disminuyendo gradualmente, y por lo tanto de él depende la Capacidad que se logre de la pila, los datos que se exponen a continuación así lo indican:

Voltage final	Tiempo ( Hr )	Amp.-hr	Watt-hr	Watt-hr/lb
1.4	0	0	0	0
1.2	0.75	0.244	0.317	1.5
1.0	2.35	0.681	0.792	3.75
0.9	3.50	0.955	1.04	4.93
0.8	5.50	1.37	1.37	6.50

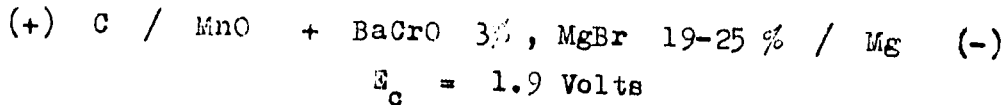
El cambio en las condiciones de operación, como la temperatura, afectan las tensiones de salida, como se aprecia a continuación :

Corriente (amp.)	Voltage (+30°C )	Voltage (-30°C )	Cambio en el Volt./°C
0	1.645	1.610	0.00058
0.020	1.641	1.490	0.0025
0.050	1.632	1.280	0.0059
0.075	1.621	1.10	0.0087
0.100	1.612	0.96	0.011
0.140	1.605	0.86	0.012

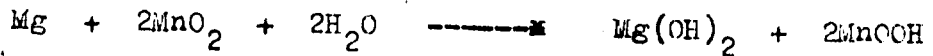
Desde que Leclanché en 1868 construyó su pila en la que el -- electrolito podía derramarse, ha existido una gran transformación de -- la misma, pasando por la gelificación del electrolito hasta llegar a -- la pila que hoy conocemos como pila seca, que es la que más consumo en el público tiene. Todo ese adelanto ha sido gracias a la constante investigación, mejoramiento de la tecnología, selección y refinamiento -- de las materias primas para aumentar el rendimiento la seguridad y por lo tanto, la economía.

SECA DE MAGNESIO ( También SECA DE LECLANCHE )

Buscando una mayor capacidad en la pila Seca, se pensó en el material Magnesio, que ofrecía ciertas ventajas. La construcción, básicamente es como la pila Seca, solo que el Zinc ha sido reemplazado por Magnesio amalgamado también. El sistema es :



El Cromato se añade con el fin de mejorar las cualidades de despolarización del Bióxido de Manganeso . La reacción es :



La ventaja al usar Magnesio es su mayor electronegatividad (  $V_{\text{O,Zn}} = -0.763$  Volts ,  $V_{\text{O,Mg}} = -2.37$  Volts ) y su menor peso específico, así como su equivalente electroquímico ( densidades  $\text{Mg} = 1.7$  ,  $\text{Zn} = 7.1$  expresado como Sp.gr. ) Y por último, a circuito abierto, la pila de magnesio es capaz de producir un potencial de 1.9 Volts , que es muy superior al que la de Zinc (proporciona de 1.6 V.) de tipo Leclanché tradicional. Aunque el voltage debería ser mayor que el que en la práctica da, ( la pila de magnesio, ) debido a problemas por su elevada electronegatividad, la Capacidad llega a ser hasta el doble y con características de caída de potencial algo más suaves. Aparte del Bióxido de Manganeso, se han usado otros materiales catódicos, como son :

Oxido de Bismuto

Substancias orgánicas ( ej. comp. C-Nitrosos, como la Hexacloromelamina )

SIEMENS Y HALSKE

Las pilas de Densidad que siguieron a la de Callaud fueron muchas, en ellas se usaba el sistema propuesto por Daniell, solo que la separación de las soluciones se hacía por diferencia de densidades, cosa que en las primeras de tipo Daniell se lograba con vasos porosos.



La pila hecha por Siemens y Halske, aunque usa el principio de separación por densidades, también aplica a la separación un Diafragma de papel comprimido y lavado con ác. Sulfúrico. Dicha membrana divide al recipiente en dos compartimentos, el inferior contiene al cátodo, - que consiste en una espiral de Cobre - en su solución de Sulfato de cobre. En la otra parte, la superior, está el Zinc en forma de cilindro y la solución acidulada. Por el centro sube una prolongación de cobre, que comunica con el circuito externo. También un tubo con cristales de sulfato de cobre asegura la saturación de la solución inferior.

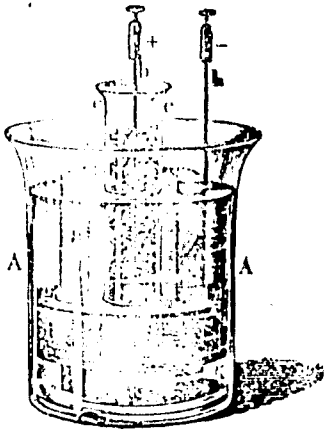


Fig. 753.—Pila Siemens y Halske (de Berlín).

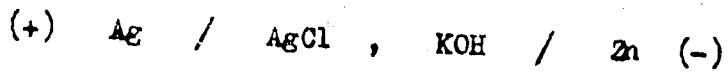
Las reacciones y características son como las ya mencionadas en las pilas de Daniell, Callaud y otras

#### SKRIVANOW

En el siglo pasado se empezó a experimentar la despolarización con sustancias diferentes al Sulfato de cobre y al Dióxido de manganeso. Como la Plata es un buen conductor, se pensó en el Cloruro del mismo metal para eliminar el hidrógeno que se formaba al descargar una pila.

Skrivanow utilizó una placa de Plata rodeada por una capa de Cloruro del metal, constituyendo el cátodo. El ánodo era formado por dos placas de Zinc, una a cada lado del cátodo, quedando separados por una bolsa de papel pergamino. La solución electrolítica era de Potasa cáustica. En la reacción el hidrógeno formado reduce al cloruro de plata a ácido Clorhídrico y Plata metálica que se deposita en el polo positivo que ella misma forma. El Zinc no se amalgamaba para evitar que pudiera ocasionar la ruptura del cátodo, ya que la Plata también se amalgama.

El sistema es:

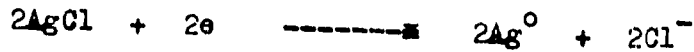


Las reacciones son :

Anodo.-



Cátodo.-

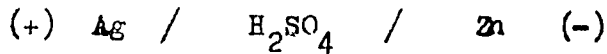


### SNEE

Siguiendo la experimentación para lograr el mejor funcionamiento del aparato inventado por Volta, en el cual la formación de gases en los electrodos, especialmente el Hidrógeno en el cátodo, polarizaban el sistema y disminuían el voltage de operación.

Uno de los intentos para remediar este efecto indeseado, fue el uso de un recubrimiento de Negro de Platino pulverulento en el cátodo, que se observaba facilitaba el desprendimiento de los gases.

En la pila de Snee el cátodo o polo positivo, era de Plata platinada ( negro de platino pulverulento ), suspendida entre dos placas de Zinc en agua acidulada. Siendo el conjunto:



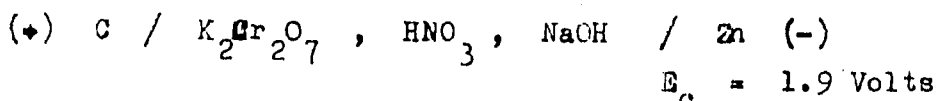
Con ésto se logró mejorar el funcionamiento, o más bien dicho, se superó a las pilas del tipo de Volta. Las pilas Snee se empleaban en Galvanoplastia en Inglaterra.

### SOSNOWSKY

Sosnowsky introdujo una variante en la pila de Bunsen, en lugar de usar un electrolito de ác. Sulfúrico para el vaso que contenía al ánodo de Zinc, él usó una solución de Sosa o de Potasa.

La pila, aunque ya descrita en la pila Bunsen, consta de un Carbón como electrodo positivo en medio de su líquido despolarizante -

hecho con ácido Nítrico cuya densidad estaba entre 1.31 - 1.38 g/ml. pero como pronto disminuía su efectividad por la dilución que sufría, se agregó Bicromato de potasa ( por ej. 75 gr/ 1000 ml de ác. Nítrico ) así se obtuvo mayor duración sin cambiar el ác. Nítrico.



El ánodo era de Zinc, como ya se dijo antes, solo que la solución en contacto con él era de Sosa. Con éste sistema se consiguen potenciales de 1.9 V. a circ. abierto y resistencias de 0.1 Ohms.

Las reacciones y características ya se han dado en las pilas de Bunsen, Grove y otros.

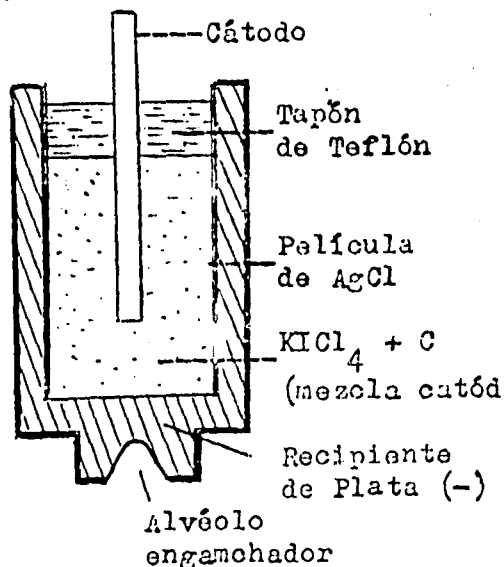
#### SPRAGUE ( DE ELECTROLITO SOLIDO )

Esta pila de electrolito sólido era investigada en 1963 por la Sprague Electric Co., quien la producía a escala comercial. El sistema es:



Esencialmente consta de un recipiente delgado de Plata que contiene algo de Cadmio, el cual es clorinado a elevadas temperaturas, recubriéndose el recipiente de una capa de Cloruro de Plata y de Cadmio que favorece la conductividad iónica.

El recipiente se llena con una mezcla catódica compuesta de  $KCl_4$  sólido, Carbón negro ( carbon-black ) y una grasa especial cuya denominación es Kel-F # 90 que sirve para prevenir algunas trazas de conductividad electrónica que pudiera haber.



El ensamblaje es completado con un alambre catódico que sale de la superficie, hecho de Tántalo, y un tapón de teflón. Tiene, la pila, la particularidad de poder acoplarse indefinidamente los elementos que se deseen; se consiguen baterías de 150 unidades de Volts, con un volumen de 16.2 cc. , de 10 a 20 micro Amp. y cerca de 30 mega Ohms.

Su duración se estima en más de 20 años. Puede proporcionar -- una corriente continua de 0.1 micro amp. durante 10000 hr , puede operar a temperaturas de más de 100°C y a altas presiones.

Se usan para mantener la carga de capacitores ( low leakage ) también para pequeñas descargas intermitentes en pequeños tubos de Neón. Cada elemento puede proporcionar una tensión de 1.04 Volts a circuito abierto, su resistencia interna es muy grande, por lo que las corrientes que pueden obtenerse son ínfimas.

#### STURGEON

Originalmente, en las pilas del tipo Volta, existía el problema de la corrosión del ánodo de Zinc causado por la acción de "Pares locales" que sulfataban la solución corroendo al Zinc, las impurezas de Plomo eran las que principalmente causaban tal perjuicio, que prevalecía aún cuando no se usaba la pila.

En 1830 se le ocurrió a Sturgeon el amalgamar al Zinc con lo cual evitó la descarga , o más bien, desgaste del zinc cuando la pila no estaba en uso.

#### THIEBAULT

Al igual que en la pila Gassner, como se hizo la referencia, ésta también es una modificación a la pila de Leclanché. El Cloruro de amonio se encontraba mezclado con Yeso y amasada la mezcla con agua quedando así una masa consistente la cual se adhería a un recipiente de Zinc, que formaba el ánodo. En el centro iba una barra de Carbón aglomerado, en donde se encontraba también el despolarizante.

Todos éstos intentos se hacían con el objeto de dar a la pila de Leclanché una forma más manejable, evitando que los líquidos se derramaran. Con eso la resistencia interna aumentaba, lo cual significaba un nuevo problema por resolver.

#### THOMSON

Una de las mejores modificaciones que se hicieron en el siglo pasado, a la pila de Densidad, fue la reportada por Sir W. Thomson.

Una placa de Cobre o de Plomo se colocaba horizontalmente en el fondo de una cuba o artesa de vidrio o de porcelana, se cubría con una solución de Sulfato de cobre y cristales de la misma sal; el Zinc se colocaba como una parrilla sobre cuatro soportes de porcelana, fijos en los ángulos de la cuba, cada placa positiva tenía un apéndice o cola

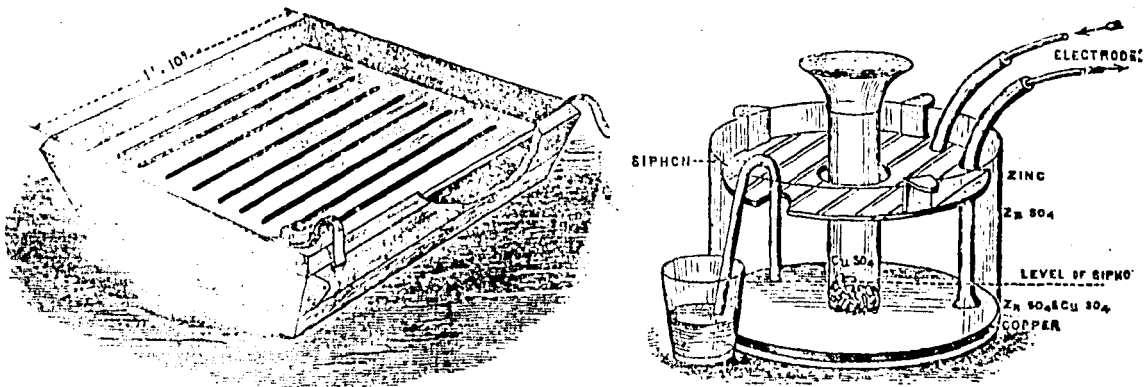


Fig. 762.—Pila W. Thomson.

Etiquetas: *Electrodes*, electrodos.—*Level of siphon*, nivel del sifón.—*Siphon*, sifón.—*Zinc*, Zinc.

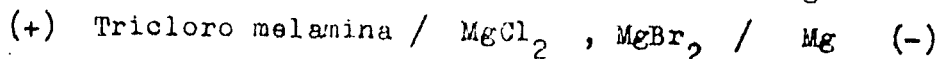
que permitía la conexión con otros elementos, por presión. Por encima se vertía agua y la pila quedaba en condiciones de servicio, el agua usada era acidulada. El sistema prácticamente es el mismo que se da en muchas pilas ya mencionadas. ( Daniell, Callaud, Weidinger, etc. )

#### TRICLORO MELAMINA - MAGNESIO

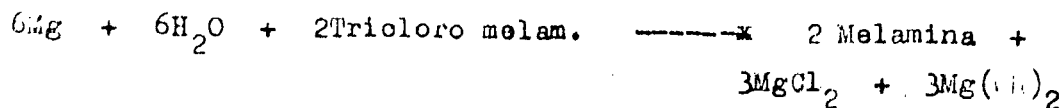
Muchos materiales se han combinado con el magnesio para dar como resultado pilas de mayor capacidad que las que usan Zinc. Entre esos materiales se tiene a la Tricloro Melamina, que sirve de cátodo orgánico, dando muy buenos resultados, ya que ha comprobado ésta substancia y otras orgánicas, que pueden proporcionar más

energía por unidad de peso que materiales como el  $MnO_2$ ,  $HgO$ , etc. --  
 La caída de potencial es menos drástica que con ellos, el precio es --  
 más bajo, y son materiales que pueden conseguirse más fácilmente.

El sistema de Tricloro melamina - Magnesio es el sig.



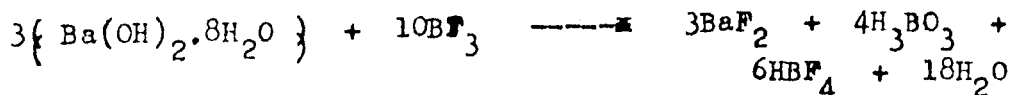
La pila se activa al agregar agua al sistema, con lo cual pasa a formar parte de las pilas de Reserva. La reacción total es :



Los voltages de operación varían de 1.9 a 2.3 Volts.

#### TRIFLUORURO DE BORO

Pertenece al grupo de las pilas que se activan con la adición de un gas al sistema ya elaborado con anterioridad, como lo es la pila de Cloro y la AVA ( de vapor de amoníaco ) En ésta se pueden usar materiales anódicos tales como : Magnesio, Aluminio, Plomo y Zinc y como ~~anó~~ catódicos: al Bióxido de Manganeso o de Plomo, el electrolito es  $HBF_4$  y el  $HBO_3$ . El gas que activa la reacción que da origen a una solución conductora iónicamente, es el Trifluoruro de Boro. La reacción que se efectúa es:

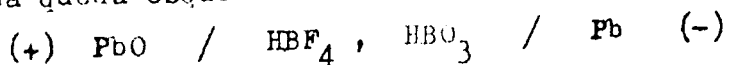


La reacción es exotérmica.

La reacción electroquímica que produce la energía eléctrica es:



El sistema queda esquematizado en la siguiente forma :



Los voltages de operación que es capaz de dar el sistema están entre 1.6 a 2.1 Volts. Estas pilas se diseñan para altas velocidades de des carga ( donde ahora se usan las pilas de Plata-Zinc ) y tienen las ven tajadas de altos potenciales, operación a bajas temperaturas y su costo.

## TROUVE ( Pila Húmeda Trouvé )

Mediante ciertas sustancias inactivas se logra impregnar el líquido activo en ellas y así se consigue la facilidad de manejo que tantos otros pretendieron en sus innovaciones a diferentes pilas que tenían el inconveniente de que era frecuente el derrame del electrolito, alterándose el sistema y dañando, en ocasiones, alguna de sus partes.

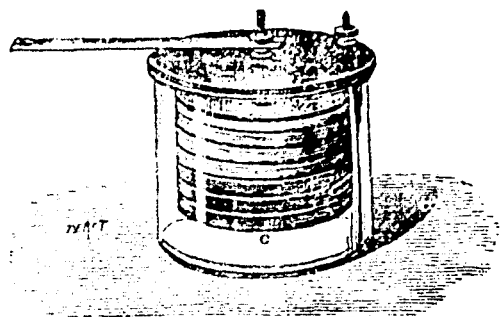


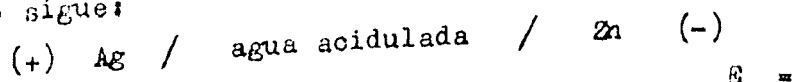
Fig. 784.—Pila húmeda Trouvé

Mr. Trouvé aplicó dicho método sobre la pila de Daniell, uniendo discos de Cobre y Zinc. Pero con la particularidad de que entre los discos iba un papel secante -- impregnado por la cara que quedaba hacia el cobre, con Sulfato de cobre y por la otra cara con Sulfato de zinc. La pila data del siglo pasado.

## TYER

Como lo hizo Snee en su pila, también Tyer usó a la Plata platinada como electrodo positivo ( otros como Ebner prefirieron al Plomo-platinado por ser más barato ), con él se lograba que los gases formados ( Hidrógeno ) se desprendieran más fácilmente, disminuyendo así la polarización. El negativo estaba formado por limaduras de Zinc o granalla del mismo que se sumergía en Mercurio amalgamándose la mezcla.

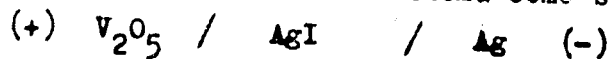
Una barra de Cobre forrada con gutapercha y terminada en una bolita de zinc que se sumergía en el mercurio, servía de electrodo terminal. La solución usada como electrolito era agua acidulada, quedando el sistema como sigue:



La f.e.m. sería algo mejor que la de Volta, de la cual era una mejora, ya que al disminuir la polarización el potencial de operación aumenta.

VANADIO - PLATA ( ELECTROLITO SOLIDO )

Sistema estudiado por la National Carbon Co. Se utiliza el Pentóxido de Vanadio como cátodo, y como ánodo a la Plata. Se resume el sistema como sigue:

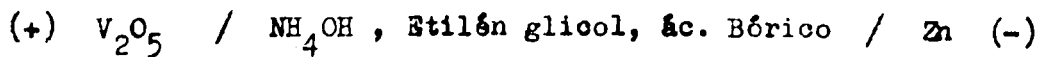


$$E_o = 0.46\ \text{Volts}$$

Una red cristalina de Ioduro de plata sirve como conductor iónico, proporcionando corrientes muy pequeñas, como sucede en las de su tipo, pero de una vida muy larga. La tensión que da a circ. abierto es de 0.46 V. y casi no disminuye en operación, estando entre 0.38 a 0.56 Volts en -- corrientes del orden de 2 por 10 a la menos 10 amp. por pulg. cuadrada.

VANADIO - ZINC

Este tipo de pila se emplea en aparatos eléctricos como fuente de tensión más bien que como fuente de corriente. Sirve para -- mantener una carga negativa en la armadura del equipo eléctrico. El sistema consiste de un cátodo de Pentóxido de vanadio, el ánodo puede ser -- de Zinc o de magnesio, y el electrolito es una pasta en la cual entran -- el Etilén glicol, ác. Bórico y  $NH_4OH$ , el conjunto se representa por:



$$E_o = 1.2\ \text{Volts}$$

Cuando se usa al Magnesio como ánodo la tensión resultante es de 1.05 V. La vida de dichas celdas llega a ser mayor de 10 años, con variaciones casi imperceptibles en su potencial.

VILLARREAL ( PILA DE CAMPO )

Recientemente, en la Facultad de Química de la UNAM, un investigador, E. Villarreal, ha experimentado -- con un sistema muy sencillo, con el objeto de proporcionar energía a ba -- jo costo y que los materiales usados sean fáciles de conseguir, hasta -- en los más apartados rincones, como son los agrícolas, de donde ha to -- mado su nombre : Pila de Campo.



Esta pila es un sistema suigéneris, cuya estructura se ideó en base a los materiales que eventualmente pueden conseguirse en las poblaciones pequeñas y cuya finalidad es obtener energía a bajo costo, desde luego que se tratat de energía de baja potencia ( para alimentar un radio de transistores, por ejemplo ). Este dispositivo está formado por un recipiente de fierro (1) ( o fierro estañado ) como puede ser una - lata cilíndrica de conservas, que actúa como cátodo, y una placa de Zinc (2) que, amalgamada para protegerla de la autoscorrosión ( pilas internas ) actúa como ánodo.

El electrolito (3) consiste en una solución saturada de una mezcla de partes iguales, en peso, de NaCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , a la que se le agregan cristales de  $\text{CuSO}_4$  como despolarizante.

Las reacciones que ocurren, una vez cerrado el circuito, son:

Ánodo.-



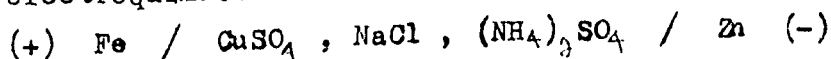
El Zinc pasa a su forma iónica de una manera espontánea, dejando dos electrones aprovechables en el circuito exterior

Cátodo.-



Con los electrones del circuito exterior, el  $\text{Cu}^{++}$  se reduce a Cobre metálico.

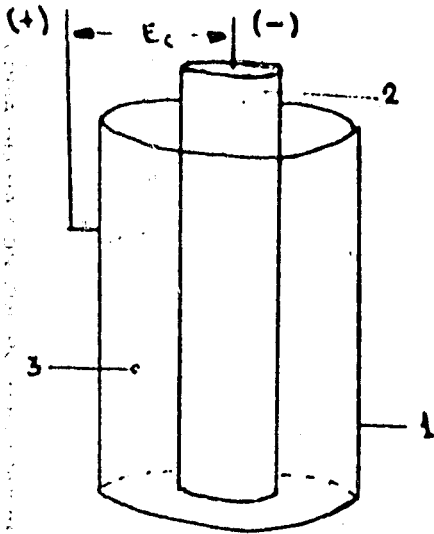
El sistema electroquímico así constituido, es el siguiente:



$$E_0 = 0.6 \text{ V.}$$

Es importante hacer notar que las materias primas que se utilizan, como

QUIMICA



el Sulfato de amonio  $(NH_4)_2SO_4$  es el fertilizante más común, y el Sulfato de cobre  $CuSO_4$ , ( vitriolo azul ) en solución, es uno de los fungicidas más poderosos, lo que significa - que ambos productos, así como también la sal común  $NaCl$ , se pueden conseguir aún en las poblaciones relativamente pequeñas de las regiones agrícolas.

VOLTA

Como resultado de la investigación llevada a cabo por Alejandro Volta, basándose en el fenómeno observado por L. Galvani en 1786, al poner en contacto un arco de dos metales ( fierro y cobre ) sobre músculo y nervio de un anca de rana preparada para experimentos de fisiología.

Volta inventó un arreglo de metales y paños embebidos en agua acidulada, en tal forma, que obtuvo un flujo constante de electricidad que él atribuyó al contacto de los metales ( el agua acidulada solo servía de conductor ).

Por la forma de dicho arreglo, se le dió a dicho aparato el nombre de "Pila" y estaba formado por discos de Cobre y Zinc soldados dos a dos para facilitar la formación del aparato, se colocaban uno sobre otro pero siempre en el mismo sentido y separados, cada unión cobre-zinc, por un paño embebido con agua acidulada; el conjunto quedaba sostenido por tres varillas de vidrio que servían de guías para mantener la pila en equilibrio.

Una serie de Cobre - Paño mojado - Zinc, constituía un par o elemento, la f.e.m. de la pila era proporcional al número de elementos que la constituían, como era de esperarse, y dicha fuerza provenía y proviene, de la acción química del sistema y no como Volta pensaba que

era por electricidad de contacto.

Dicha pila presentaba incon-venientes, además de los propios de las pilas de un líquido, debido a su forma, pues con el peso del conjunto de discos, se comprimía el líquido de los paños y escurría por los bordes poniendo en contacto a otros ele-mentos, por esa razón bajaba la f.e.m. del sistema. La poca superficie de contacto aumentaba la resistencia interna. Esto y otros inconvenientes hicieron que pronto quedara en desuso la forma dada por Volta a su aparato, originándose otras que fueron más efectivas y más fáciles de construir y operar.

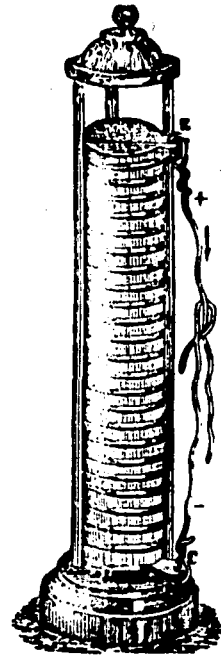
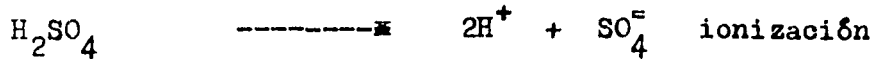
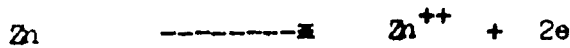


Fig. 741.—Pila de Volta.

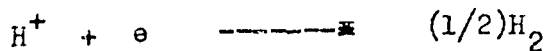
En la pila de Volta el polo positivo era el Cobre y el negativo el Zinc. Las reacciones son:



Por otro lado, los átomos de zinc tienden a pasar a la solución en forma de iones positivos dejando dos electrones en el polo negativo o ánodo.



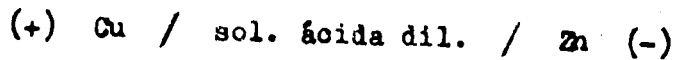
Los iones positivos  $\text{H}^+$  repelidos por los iones zinc, se dirigen al Cobre (cátodo) donde toman electrones y se reducen, formando gas Hidrógeno, dejando al cátodo con deficiencia electrónica que los tomará del circuito exterior



Si la pila está en circuito abierto llega un momento en que la acumulación de cargas eléctricas en los electrodos impide la formación de nuevos iones, alcanzándose así la máxima diferencia de potencial, que se designa como Fuerza electromotriz ( f.e.m. )

Al cerrar el circuito las cargas negativas tienden a pasar a travez del circuito exterior, del zinc al cobre, originándose una Corriente Eléctrica. Las cargas perdidas por los electrodos durante el paso de la corriente, son restituidas mediante la formación de nuevos iones.

Sistema :



$$E_0 = 0.98 \text{ Volts}$$

La unidad de diferencia de potencial, Volt, se dió en honor a Alejandro Volta, inventor de la primera fuente electroquímica de corriente eléctrica. La f.e.m. de una pila tiene su origen, como tantas otras veces se ha dicho, en la energía liberada durante la reacción química entre los electrodos y la solución electrolítica. Por lo tanto las pilas son dispositivos para transformar la energía química en eléctrica, por lo que con mayor propiedad deberían llamarse GENERADORES ELECTROQUÍMICOS.

#### WARREN DE LA RUE

Otro de los antecedentes a la pila de Plata, fue la propuesta por el Sr. Warren de la Rue, en la cual el cátodo es un alambre de Plata recubierto con una capa de Cloruro del mismo metal el

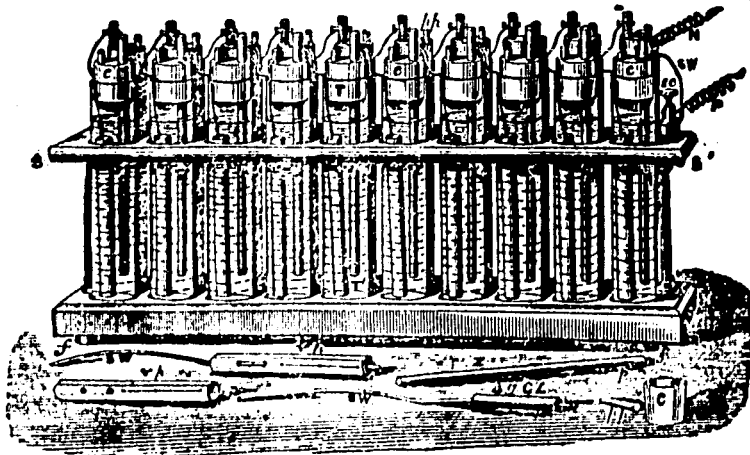
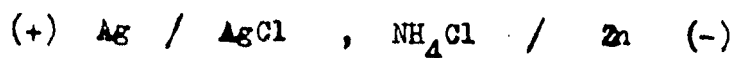


Fig. 772.—Pila Warren de la Rue.

cual actúa como despolarizante. La solución es de Clorhidrato de amonio y el ánodo es un cilindro de Zinc que no está amalgamado para evi-

El sistema :

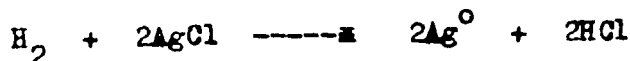
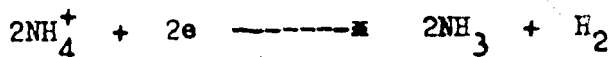


El conjunto se encontraba colocada en tubo de vidrio cerrado por un tapón parafinado taladrado con dos horificios para dar paso al Zinc y para introducir el líquido. Un cilindro de pergamino rodeaba al zinc para evitar cualquier posibilidad de contacto con el cloruro de plata. Esta última substancia reacciona con el hidrógeno, formando ácido clorhídrico y Plata que queda depositada. Las reacciones son :

Anodo.-



Cátodo.-

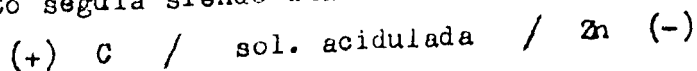


También hubo en ese tiempo, siglo pasado, una modificación a ésta pila, en ella el Cloruro de plata se substituía por Cloruro de Plomo. Dicha pila fue de Marié - Davy .

#### WALKER

Cuando se quiso mejorar a la pila de Volta, en cuanto a la polarización, se usó el Platino en polvo ( negro de platino ) con el cual recubrían el cátodo de : Plata ( Smee y Tyer ), Plomo ( Ebner ), y en el caso presente, Walker, usó Carbón de retorta.

El zinc lo sumergía por su base en una caja de Gutapercha que contenía unas gotas de mercurio para proteger de la corrosión al ánodo. El electrolito seguía siendo una solución acidulada. Sistema:



#### WATKINS

Hacia 1820 aparece una pila formada solamente por discos de Zinc pulimentados únicamente por una de sus caras, se superponían uno sobre otro, siempre en la misma forma, quedando una capa de aire que atacaba a la cara no pulimentada.

Esta es una pila antigua, de las primeras, en las que estaba de moda el uso de discos de diferentes metales, pretendiendo conseguir el mismo efecto que Volta. Lo más que llegaban a obtener eran potenciales altos, al reunir gran número de dichos elementos en serie, pero la corriente eléctrica resultante era muy reducida.

#### WOLLASTON

Nuevas modificaciones sufrió la pila de Volta al pretenderse disminuir la resistencia interna y evitar la corrosión cuando la pila no estaba en servicio. Para lograrlo se aumentó la superficie del cátodo (Cobre), haciendo que la lámina presentara superficie por ambas caras de la lámina de Zinc, disminuyendo así la resistencia.

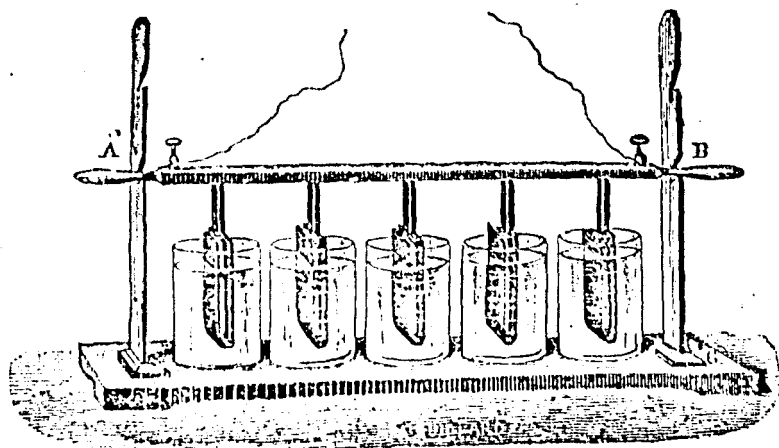


Fig. 744.—Pila de Wollaston.

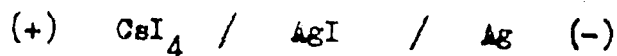
Todas las placas se suspendían de un travesaño de madera que permitía sumergirlas al mismo tiempo en los vasos con agua acidulada, — al usar la pila, y sacarlos cuando ya no se usara, impidiéndose en gran medida la corrosión.

MUNCH modificó la pila de Wollaston, montando horizontalmente las placas en un marco rectangular, sumergiendo dicho marco en una caja o artesa, obteniéndose así una corriente enérgica pero que pronto disminuía.

## WEININGER ( DE ELECTROLITO SOLIDO )

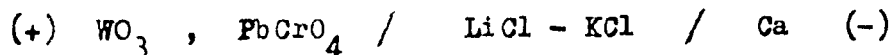
Weininger probó el sistema

que a continuación se expone, es reciente.



## WOLFRAMIO - CALCIO ( DE ELECTROLITO FUNDIDO )

Hamer ha descrito una celda con un material catódico compuesto por una mezcla de 80% de  $\text{WO}_3$  y un 20% de  $\text{PbCrO}_4$ , siendo el electrolito una mezcla eutéctica de Cloruros de Litio y Potasio. El ánodo es de Calcio.



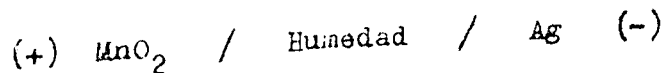
$$E_c = 2.4 \text{ V.}$$

El sistema es activado térmicamente, dando cerca de 2 Watt-hr/lb a una temperatura de  $660^\circ\text{F}$  y voltages de operación de 2 Volts con descargas de 5 minutos.

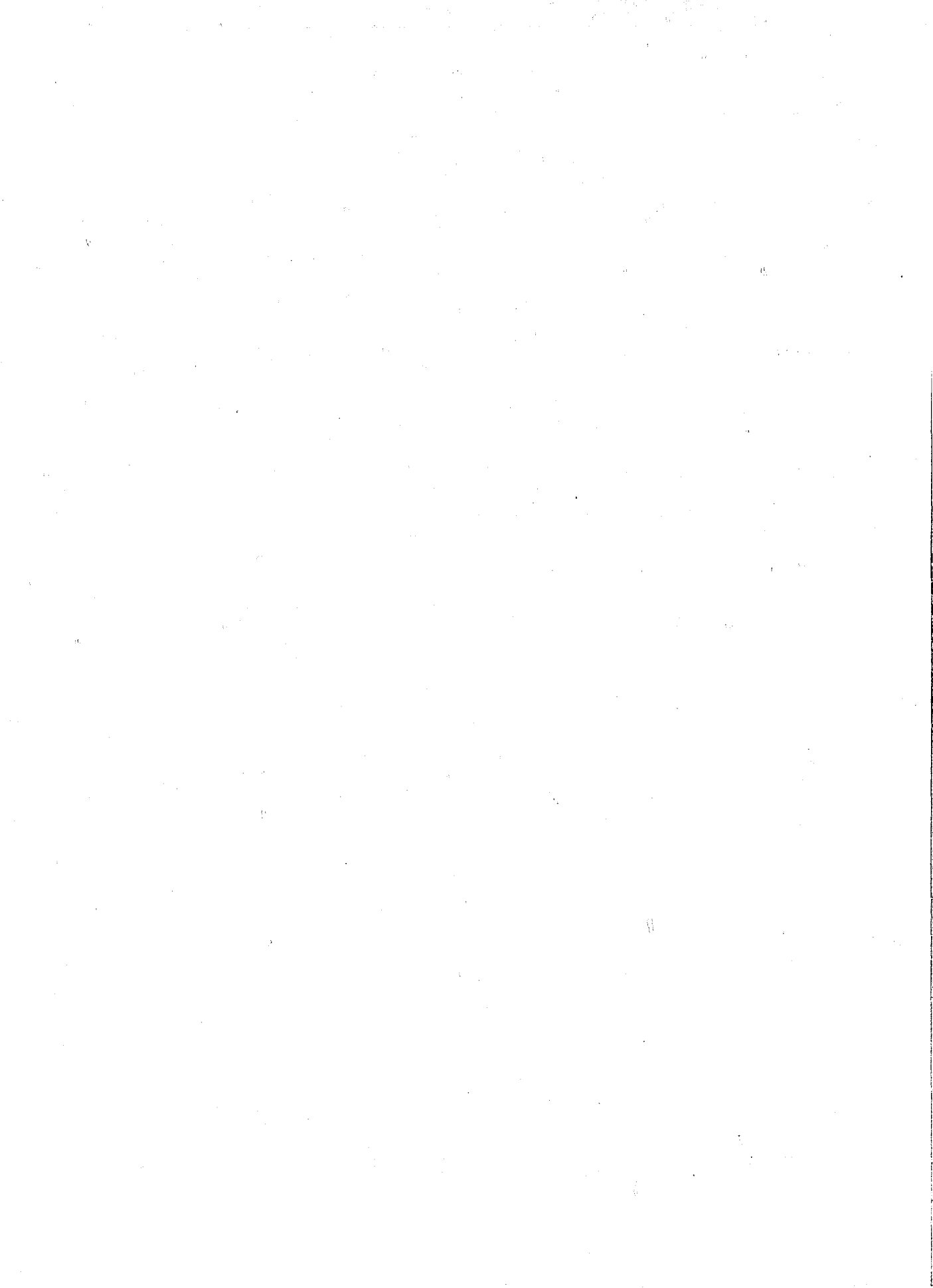
Todos éstos sistemas de electrolito fundido son capaces de dar en poco tiempo un gran gasto de energía a voltages elevados ( hasta 3.0 Volts ) Su vida en reposo, es decir, mientras no se usan, es ilimitada. Se les ha destinado casi exclusivamente a aplicaciones militares donde se requieren pocos minutos de servicio.

## ZAMBONI

En 1812, experimentando con discos de papel recubiertos con Plata o Estaño por uno de sus lados y por el otro con Dióxido de Manganeso que servía de polo positivo, el conjunto se aislaba con una envoltura que mantenía así la humedad interior necesaria para la conductibilidad iónica. Se usó en el Electroscopio de Bohnenberger



Realmente el sistema de Zamboni es una joya histórica en el devenir de la pila electroquímica.





## P I L A S      S E C U N D A R I A S

Llamadas también pilas reversibles o Acumuladores

Son sistemas electroquímicos cuyas reacciones en principio irreversibles, desde el punto de vista químico, pero reversibles en cuanto que son susceptibles de efectuar la reacción inversa cuando se aplica energía al sistema, en forma adecuada. La reacción o reacciones en sentido de la descarga, producen energía eléctrica. Al agotarse, el sistema puede ser llevado a las condiciones iniciales, como antes se decía, -- gracias a la construcción y materiales usados, con la aplicación (en -- sentido inverso al de la descarga) de corriente eléctrica. Esto en -- la práctica, depende tanto de la manera como se descarga, como de la -- forma de cargarse para su renovación

Los tipos que existen son muy parecidos a los ya mencionados en las pilas primarias.

## INDICE DE PILAS SECUNDARIAS

- 1.- Arnoult y Tamine
- 2.- Aron
- 3.- Beaumont y Biggs
- 4.- Betts
- 5.- Cailletet y Collandean
- 6.- Commelin y Viau
- 7.- Commelin y Desmazures
- 8.- Crompson
- 9.- D'Arsonval
- 10.- Drake
- 11.- Dujardin
- 12.- E. P. S.
- 13.- Edison
- 14.- Fauré
- 15.- Fitz Gerald
- 16.- Gadot
- 17.- Gorlam
- 18.- Hagen
- 19.- Jullien
- 20.- Jungner
- 21.- Kabath
- 22.- Laurent Cely
- 23.- Manganeso - Zinc
- 24.- Mercurio - Cadmio
- 25.- Montaud
- 26.- Pfeifer
- 27.- Planté
- 28.- Plata - Cadmio
- 29.- Plata - Plomo
- 30.- Plata - Zinc
- 31.- Plomo - Acido
- 32.- Pollak
- 33.- Reynier
- 34.- Schoop
- 35.- S. Georges Lane Fox
- 36.- Sociedad T. E. M.
- 37.- Tommasi
- 38.- Tribe
- 39.- Tudor
- 40.- Waddle y Entz

## ARNOULT Y TAMINE

Después de que en 1860 G. Planté dió a conocer su acumulador compuesto por placas de Plomo y una solución de ácido Sulfúrico como electrolito, muchos investigadores siguieron una línea de mejoramiento que culminó en el moderno acumulador Plomo - Acido . Sin embargo para llegar a tal transformación se pasó por un sin número de pruebas que ayudaron con su información a que la tecnología, los materiales usados y sistemas de cargado mejoraran.

El presente que procedemos a describir constituye uno de esos pequeños pasos en el perfeccionamiento del Acumulador, que trataremos después, el de Plomo - Acido. Arnouldt y Tamine en sus acumuladores reemplazaron a las placas de Plomo por hilos de plomo de 1 - mm. de diámetro, con tal innovación pretendían aumentar la superficie de reacción y por lo tanto una reducción en el tiempo de formación durante la carga y la descarga, con eso se conseguía una mejor distribución del material activo en el electrodo, que al reaccionar entrega la energía química en forma de energía eléctrica . las reacciones y características del sistema se pueden ver en las descripciones dadas más adelante, como son en el acumulador de Planté, Plomo-Acido y otros.

## ARON

El area de reacción seguía siendo un problema, encaminadas a resolver tal necesidad de mayor superficie, se probaron varias formas de construcción y materiales que por un tratamiento posterior dejaban una constitución porosa. Aron experimentó la construcción de las placas con un metal finamente dividido y celulosa. Todos éstos intentos de mejoramiento se refieren al sistema de placas de plomo y electrolito ácido, y corresponden al siglo pasado. Los datos de operación, reacciones, etc. se dan en la pila de Planté y la Plomo-Acido.

## BEAUMONT Y BIGGS

Utilizaron para la formación de las placas una aleación de dos metales, después por reacción química eliminaban uno de ellos quedando la placa porosa. El máximo aprovechamiento siempre fue un objetivo que estuvo en la mente de todos los que intentaban un sistema para almacenar energía química (energía eléctrica en potencia)

## BETTS

Construido por Mr. Betts y Cia. de Carcassone (Aude) según el sistema Cheswraight. Pertenece al siglo pasado, época en que el acumulador de Planté estaba en continua transformación.

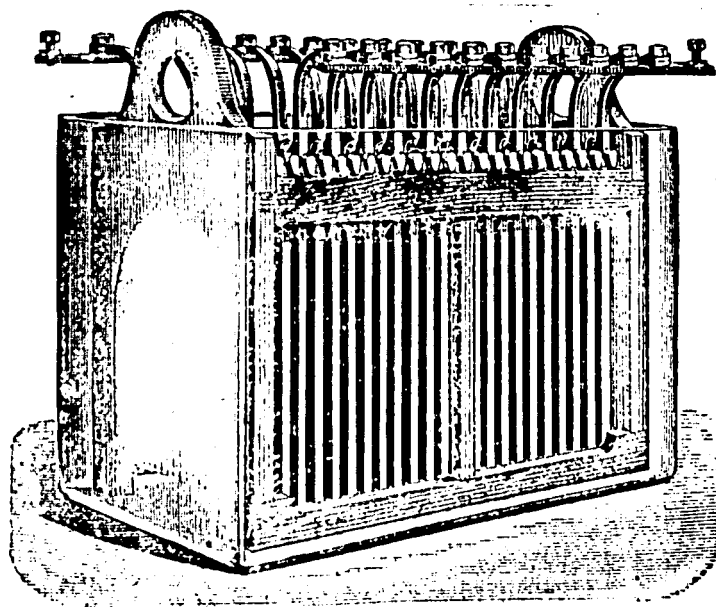


Fig. 19. - Acumulador Betts (dibujo comunicado por Ch. Bellens).

En éste acumulador cada placa estaba formada por la yuxtaposición lateral de tubos verticales de Plomo puro, refinado especialmente para esta aplicación. Los tubos eran de sección rectangular, los cuales eran pasados a presiones considerables por las caras mayores imprimiendo una forma especial parecida a los nervios reunidos de la cola de una golondrina. La materia activa quedaba aprisionada en las cavidades formadas, cuyo número y disposición eran diferentes para los tubos que formaban placas positivas o negativas. En esa forma se mejoraba el sistema de Plomo-Acido, las ventajas enumeradas a continua-

a) Rigidez de los electrodos, pudiéndose manipular sin que se deformen. b) Gran superficie de contacto entre la materia activa y el soporte, siendo esta superficie de agarre en las placas positivas de cuatro veces la superficie del electrodo. c) Una división muy grande de la materia activa capaz de absorber los aumentos de volumen y por consiguiente se evitaba la caída de materia activa. d) Absorción completa de los gases producidos por la electrólisis y por lo tanto gran rendimiento. e) Transformación progresiva de los electrodos en placas tipo Planté, a medida que se efectuaba el transporte de la corriente a través de la materia activa colocada artificialmente en los electrodos. f) Duración, buen rendimiento y por lo tanto economía.

Todo eso hacía que su aplicación en la industria fuera deseable en ese tiempo, por la seguridad y ahorro. Las reacciones que se operaban, básicamente son las mismas que para el Planté.

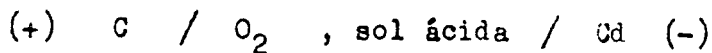
#### CAILLETET Y COLLEANDEAU

Derivados de los trabajos de Grove, en el uso o aplicación de la reversibilidad de la reacción efectuada durante la descomposición del agua, surgieron por aquel entonces los llamados Acumuladores de Gas. Los investigadores a que se hace mención, adaptaron un Voltámetro con electrodos de "musgo" de Platino para que almacenaran el gas de Hidrógeno y Oxígeno que reaccionarían para formar agua produciendo energía eléctrica en cantidades de hasta 56 Amp.-hr y una corriente de 100 Amp. por cada Kilogramo de Platino.

No tuvieron éxito en el siglo pasado, pero al pasar el tiempo vemos que el conjunto de trabajos realizados en el sentido de la oxidación electroquímica del Hidrógeno daría como resultado las Pilas de Combustión que hoy conocemos y que se tratarán en la última parte de este trabajo.

## COMMELIN Y VIAU

También era un acumulador de gas, en que se experimentaba con diferentes electrodos como son el Cadmio, que servía de ánodo y Carbón poroso en comunicación con un recipiente de  $O_2$  comprimido. El sistema era:



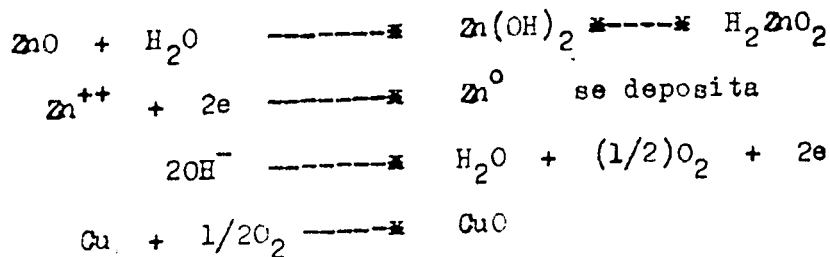
## COMMELIN Y DESMAZURES

Para que un sistema que desea usarse como pila secundaria funcione como tal, es indispensable que no exista desprendimiento de gases, es decir, que salgan del sistema, pues la reversibilidad necesaria se alteraría. En la pila primaria de Lalande y Chaperon se cumple el principio, por lo que los señores Commelin y Desmazures la convirtieron en pila secundaria mediante ciertas modificaciones.

Se compone de un electrodo positivo de Cobre muy poroso, un negativo de Zinc o Palastro estañado, sumergidos en una solución de Zincato de Cobre o Potasa y Cloruro de sodio. Durante la carga el zinc se deposita en el ánodo y en el cátodo ocurre la oxidación del Cobre, quedando una solución alcalina como electrolito. El aparato funciona como la pila de Lalande.

El Cobre poroso se obtiene mediante la compresión de polvo a  $600 - 1200\text{ Kg/cm}^2$ . Las reacciones son:

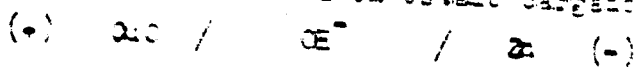
Carga.-



Descarga.-

En la descarga ocurre el proceso reversible, es decir el óxido de cobre se reduce a Cobre metálico y el Zinc se oxida a óxido primero y luego a Zincato.

Se usaron estos acumuladores en 1857 en el buque eléctrico submarino de Mr. Laté. El sistema en estado cargado, consistía en:



$$E_0 = 0.73 \text{ Volts}$$

En esa época, este acumulador parecía ser mejor en capacidad que el de Plomo, separado, tal vez, por los que usaban litíaco. Seguramente con el progreso se lograría aumentar la capacidad de los de Plomo, al eliminar la carga muerta.

Los acumuladores de Plomo, decía Mr. Reymier, técnicamente necesitan 105.47 Kg. para proporcionar un trabajo de un Caballo-hora, y los de Cobre 136.2 Kg./ Cab.-hr

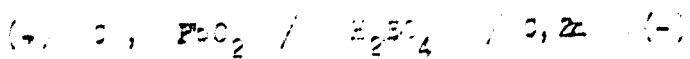
**CRAMPSON**

Al igual que otros, Crampson utilizó el sistema de formar las placas con una aleación de dos metales, procediendo a la eliminación de uno de ellos para que la placa quedara porosa.

Este acumulador del siglo pasado representa uno de tantos intentos por mejorar el rendimiento de las placas del acumulador de Plomo.

**D' ARSONVAL**

Utilizó la electrolisis del Sulfato de Zinc entre electrodos de Carbón y granalla de Zinc y de Plomo, al final quedaba el ácido constituido solo por metal (junto al carbón) y los ácidos en el ánodo de carbón también. El electrolito era de una solución de ácido Sulforico. Cuando el sistema al estado cargado el siguiente:



**DRAKE**

Usaba la particularidad, como derivado del de Plomo, de que la placa se formaba con dos metales en forma tronco-cónica que se unían por las bases mayores de los troncos de cono.

## DUJARDIN

El electrolito era una solución de Nitrato de Plomo alcali no. Seguramente corresponde a un intento por mejorar el funcionamiento del acumulador que posteriormente sería el Plomo-Acido, solo que en ese entonces se probaban diferentes solutos y combinación de metales para comparar los resultados.

## ELECTRIC POWER STORAGE

Fueron conocidos con el nombre de acumuladores -- E.P.S. por ser construidos por la Electric Power Storage Co. , pero los antecedentes técnicos de dicha pila fueron aportados por Fauré, Sellon y Volckmar. El primero introdujo el uso del recubrimiento con óxido de Plomo antes de proceder a cargar, con lo cual se ahorraba tiempo, -- pero como el óxido caía al fondo por la poca estabilidad, y con peligro de corto circuito que se cambió la forma en espiral en que Planté presentó su sistema, por un conjunto de placas planas colocadas paralela-- mente una junto a otra y en medio una membrana semipermeable que permitía el paso de ciertos iones transportadores de cargas. Estas placas se construían según el procedimiento de Sellon ( 1882 ), con una malla

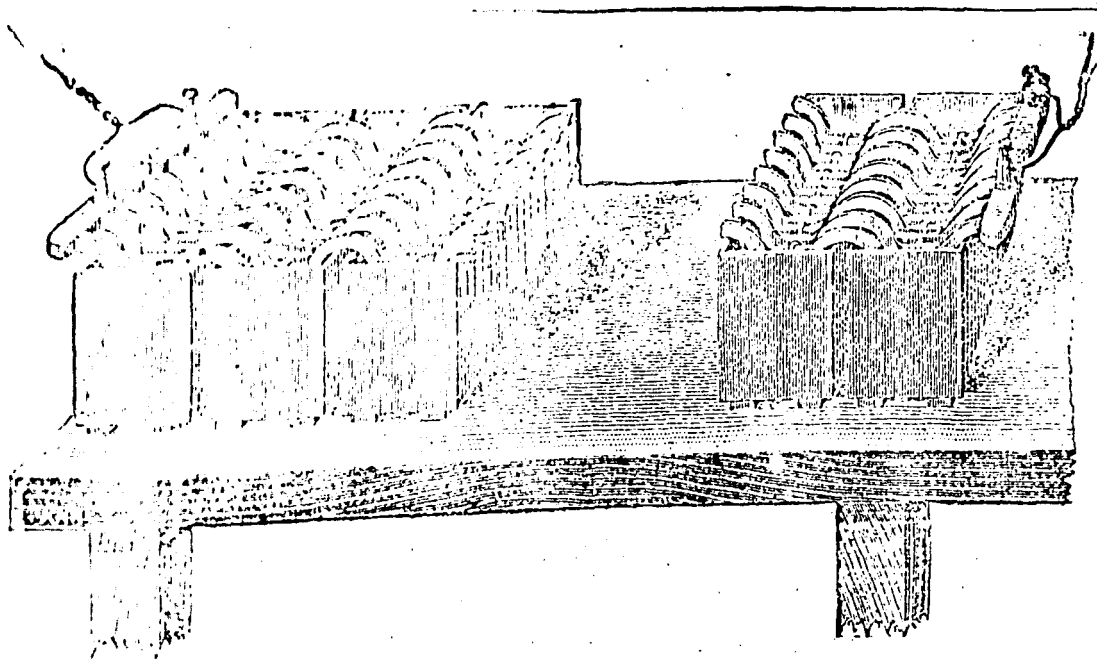


Fig. 13.—Acumuladores E. P. S., nuevo modelo.



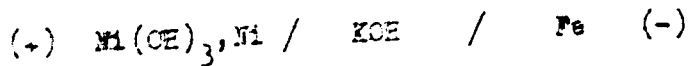
soporte de Plomo y Antimonio, la materia activa para el electrodo negativo era una pasta formada con Litargirio y ác. Sulfúrico, y la positiva con Minio y ác. sulfúrico. Se colocaban en una solución acidulada con ác. sulfúrico y se pasaba corriente para que una placa se oxidara, ( la positiva ) y otra se redujera ( la negativa ) en esta forma las placas quedaban listas para construir la pila secundaria, también llamada acumulador.

Los modelos variaron tratando de disminuir las complejidades y dar mayor eficiencia a la pila. Estos eran capaces de suministrar cerca de 10 Amp-hr/Kg. de placas y 6.6 Amp.-hr / Kg. de peso total, a un voltage a circuito abierto de 2 Volts.

### EDISON

Conocida también como pila de Hierro - Níquel alcalina. Fue elaborada por L. A. Edison y sacada al mercado a principios de este siglo por él mismo.

Consta de una placa positiva formada con tubos perforados de Níquel, rellenos con Hidróxido de níquel y polvo de níquel. El negativo tiene como materia activa Hierro y algo de Óxido ferroso. Resumiendo el sistema:



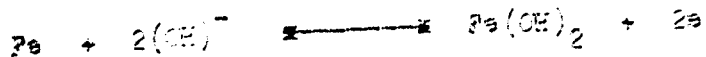
En realidad, en el cátodo existen otros materiales como son :  $Ni_2O_3$ ,  $NiO_2$  mezclados con el Hidróxido de níquel.

Las reacciones:

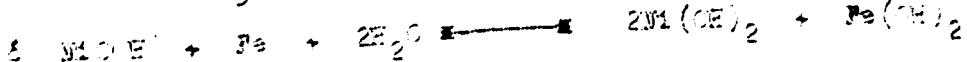
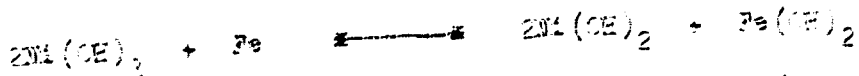
Cátodo.-



Anodo.-



Total:



La pila Fierro - Níquel es intermedia en costo, entre la -- Plomo - Acido y la de Níquel-Cadmio . Edison comenzó su producción en 1901, pero en 1904 tuvo que cerrar debido a problemas en los acumuladores que había sacado al mercado, estaban sufriendo deterioro en la capacidad al ir aumentando los ciclos de carga-descarga. El mismo se dedicó a investigar la causa de tal deterioro , y fue entonces cuando transformó al cátodo, dándole la forma de un conjunto de tubos perforados rellenos con Hidróxido de níquel y otros óxidos del mismo metal, volviendo a salir al mercado su pila en 1908.

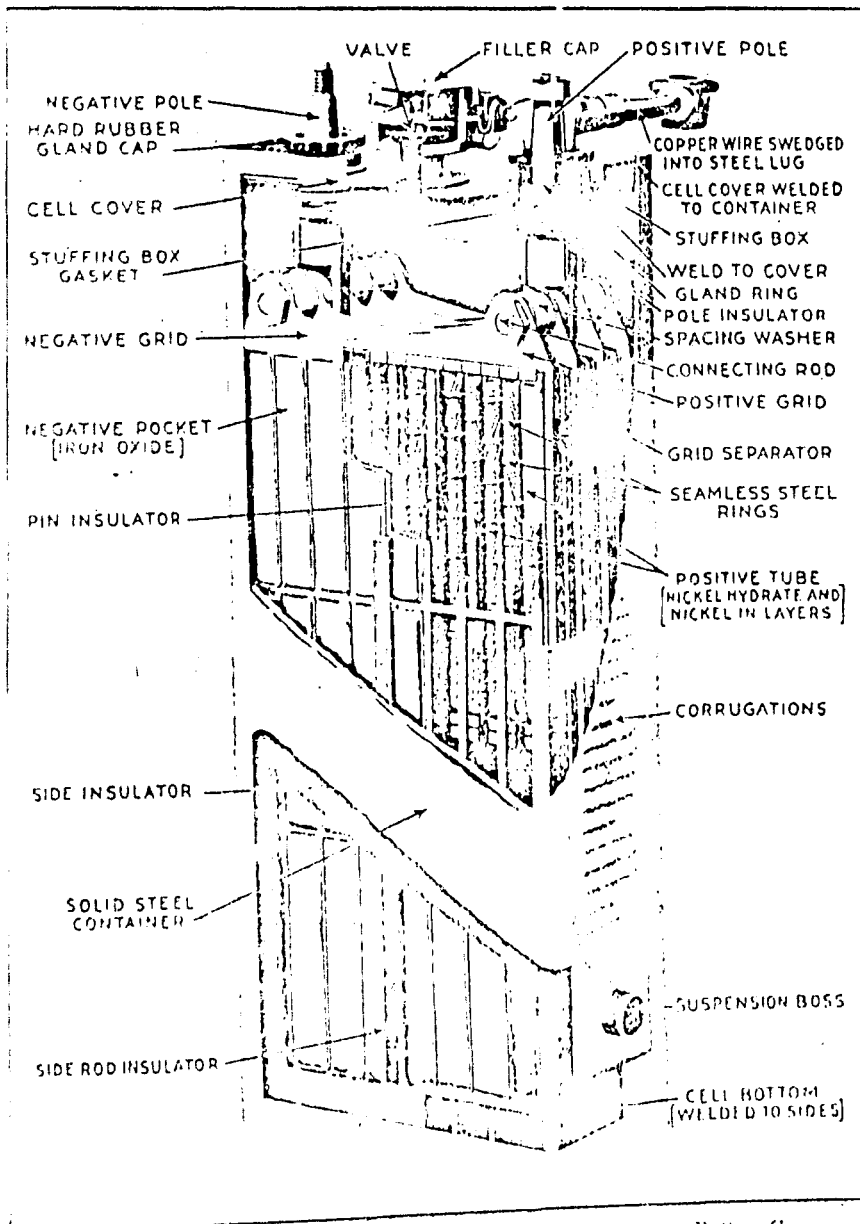
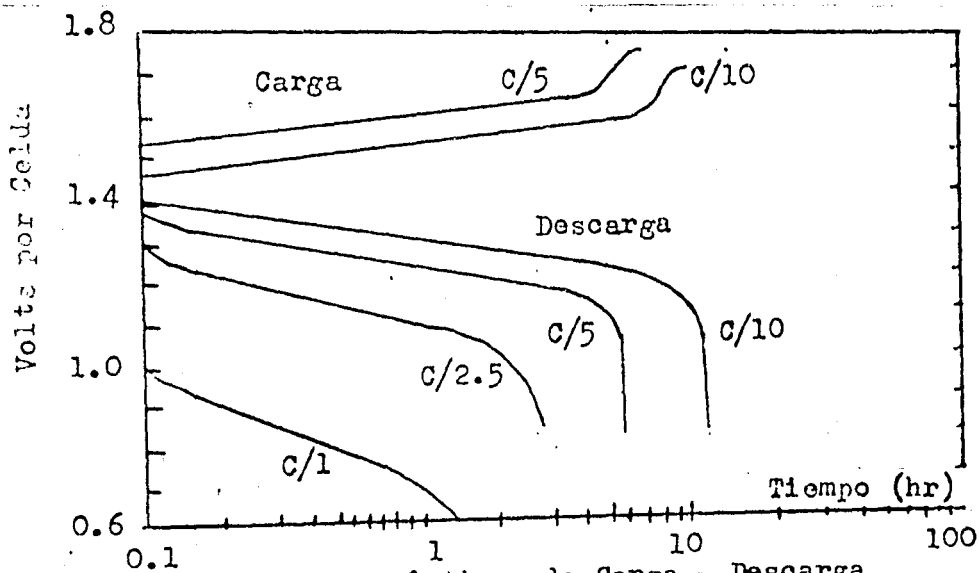


FIG. 36. An Edison alkaline storage cell. (Courtesy Edison Storage Battery Company.)

Con esta pila se consiguen voltages promedio de operación a -- descarga ligera de 1.10 a 1.30 Volts. Su principal aplicación es en el servicio pesado, o sea, de 1 a 8 horas como velocidad de descarga. Resiste abusos electroquímicos, pero en cambio su voltage baja mucho -- a grandes descargas, como se puede observar en la gráfica de abajo. Su retención de carga en almacen es pobre



Curvas características de Carga - Descarga y voltages, para una pila típica de Edison

#### FAURE

Un gran inconveniente en la pila de Planté era el tiempo que requería para la formación de las placas cargadas ( era de meses ), se tenía que descargar y cargar muchas veces para lograr una superficie porosa adecuada para la acción de la descarga cuando se usara y para la recuperación de carga.

Fauré redujo ese tiempo de acabado de la placa, mediante el procedimiento de aplicar una capa de óxido de Plomo ( Minio ) antes de comenzar la carga. Esto significó un gran adelanto en la tecnología del acumulador Plomo - Acido.

## FITZ - GERALD

Otro detalle indeseado en las primeras pilas de Plomo que ya usaban marcos o mallas para soportar el material activo, era precisamente ese peso muerto que no proporcionaba energía útil.

El Sr. Fitz Gerald, para aumentar la relación de trabajo obtenido por unidad de peso, construyó electrodos de un material que -- llamó Litánodo, el cual consistía de Litargirio al que agregaba un 5 % de piedra pómez impregnada de Sulfato de amonio . La mezcla era sometida a la acción de un chorro de vapor que contenía en suspensión Glicerina, se colocaba en un molde y se dejaba secar, quedando una placa homogénea, que según Mr. Fitz Gerald, un acumulador con este tipo de placas proporcionaba una capacidad de 20 Amp.-hr/ Kg. de placa, o sea, casi el doble de lo que podían dar las placas de entonces. La tensión seguía -- siendo de cerca de 2 Volts a circ. abierto.

## GADOT

Un fenómeno corriente en las placas del acumulador de Plomo, en el siglo pasado, era el despreñamiento de materia activa al irse formando el óxido, por aumento de volumen.

Paul Gadot para evitar tal pérdida inventó unas mallas de forma Tronco-cónica unidas en forma de que la materia activa quedaba fijamente aprisionada.

Con tal innovación se consiguió no solo evitar las pérdidas, sino que también se logró aumentar la capacidad -- energética de las placas. En esa forma podían proporcionar hasta 10 a 12 Amp.-hr/Kg. de peso de placa, valor muy aceptable en esa época.

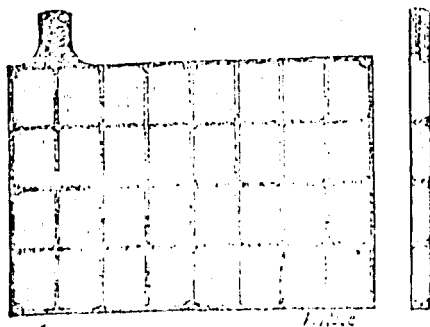


Fig. 14.—Nueva placa sistema Gadot, modelo 1888.

**GORLAM**

Como en el acumulador de Drake y el anterior de Gadot, también en el de Gorlam se usó una forma especial en las mallas que servían de soporte y fijaban la materia activa en forma más efectiva que la que hasta entonces se usaba.

**HAGEN**

La aportación de Hagen consistió en el uso de placas estriadas de Plomo que se formaban al pasar lámina de plomo por cilindros que por presión, imprimían en ellas la forma estriada. En esa forma la placa era más apta para retener la materia activa, comparada con otras de ese tiempo.

**JULLIEN**

Introdujo las placas soporte con la siguiente composición :

95 % de Plomo  
3.5 % de Antimonio  
1.5 % de Mercurio

Las placas eran de 9 por 11 cm. y 2.5 cm de ancho con alvéolos de 6mm donde se alojaba la materia activa, consistente en una mezcla de óxidos de plomo ( minio y litargirio ). Las positivas contenían un total de 80 gr. por placa y las negativas 85 gr. Los vasos eran de Ebonita divididos por un tabique en dos compartimentos para colocar dos elementos ( fue un modelo ) Proporcionaba 10 amp.-hr / Kg de placa y 8 amp.hr / Kg de peso total . En lo que se refiere a voltajes, era el propio del sistema Plomo Acido.

**JUNGNER**

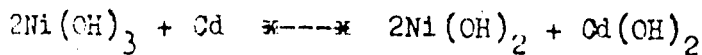
Conocida también como pila de Níquel - Cadmio alcalina. Es bastante parecida a la de Edison. Fue realizada por Jungner y Berg

en Europa, por el año de 1900. Presenta también las ventajas mecánicas y puede soportar abusos electroquímicos. Difiere de la de Edison-

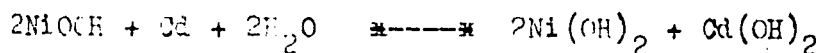
Anodo ..... Cd  
 Cátodo .....  $\text{Ni(OH)}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  &  $\text{NiO}_2$   
 Electrolito ... Solución alcalina de KOH  
 Reacciones ....

en el cambio del ánodo de Hierro por uno de Cadmio, con lo cual se evita en gran medida la descarga al no usarse. Pueden operarse en un amplio margen de temperaturas :  $-54^\circ\text{C}$  hasta  $82^\circ\text{C}$ .

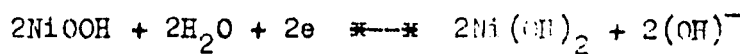
Total:



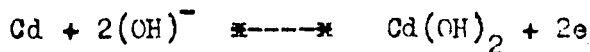
o también:



Cátodo.-



Anodo.-



Los voltages a descarga lenta están también entre 1.10 y 1.30 Volts, y con capacidades de 10 a 12 Watt-hr/libra. Existen dos tipos, según la construcción de los electrodos ( Pocket type y Sintered type ).

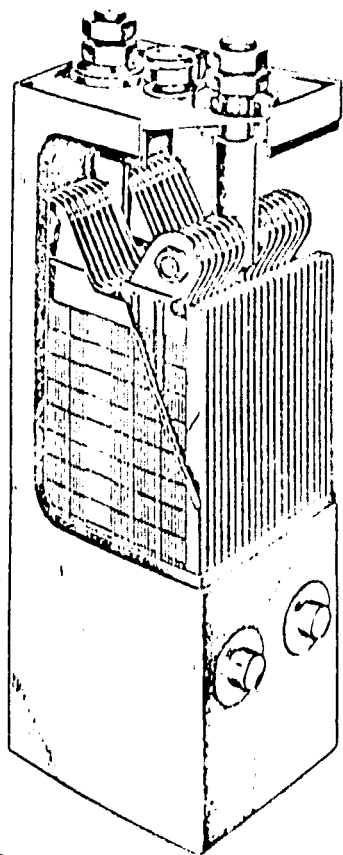
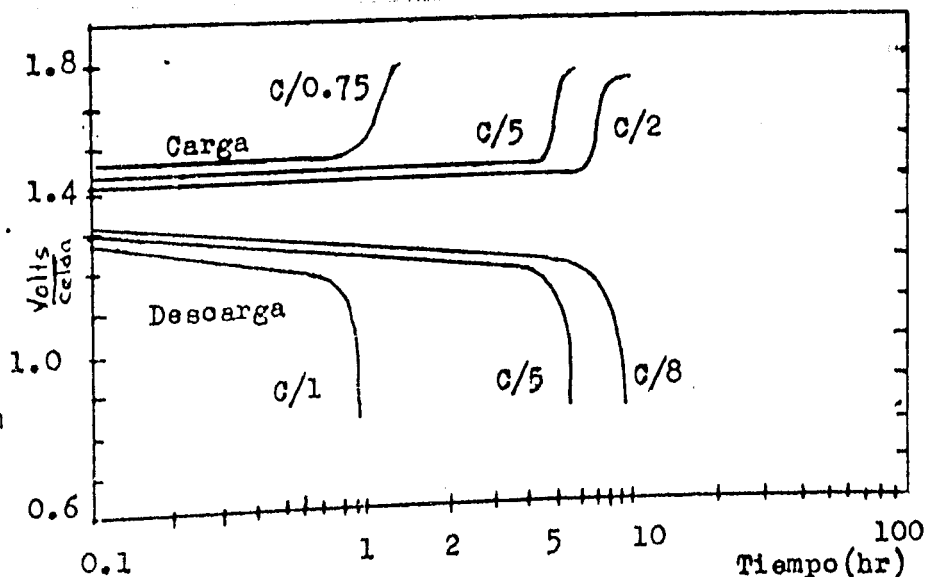


Fig. 43. Celda Nicad o cadmioniquel



**KABATH**

Dentro de la evolución que fue transformando al acumulador de Plomo Acido, está el de Kabath, en el cual las placas se constituían por la superposición de láminas planas y onduladas, en forma alternativa hasta completar cerca de 100, el conjunto quedaba empacado en una hoja del mismo metal, Plomo, con orificios rectangulares que permitían la fácil circulación del electrolito entre las láminas que formaban el electrodo. Cada lámina iba provista de una barilla conductora para establecer contacto. El acumulador es del siglo pasado.

**LAURENT CELY**

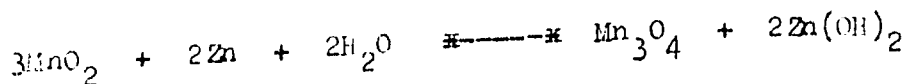
Tenia el sistema de Gadot, se preparaban pastillas de Cloruro de Plomo, las cuales se colocaban en moldes de Plomo fundido - que las unía a todas las de un electrodo, después eran reducidas a Plomo con el uso de Zinc, se formaba el cloruro de zinc dejando una contextura porosa en el electrodo de Plomo. También pertenece al siglo - pasado, y al sistema de Plomo Acido.

**MANGANESO - ZINC**

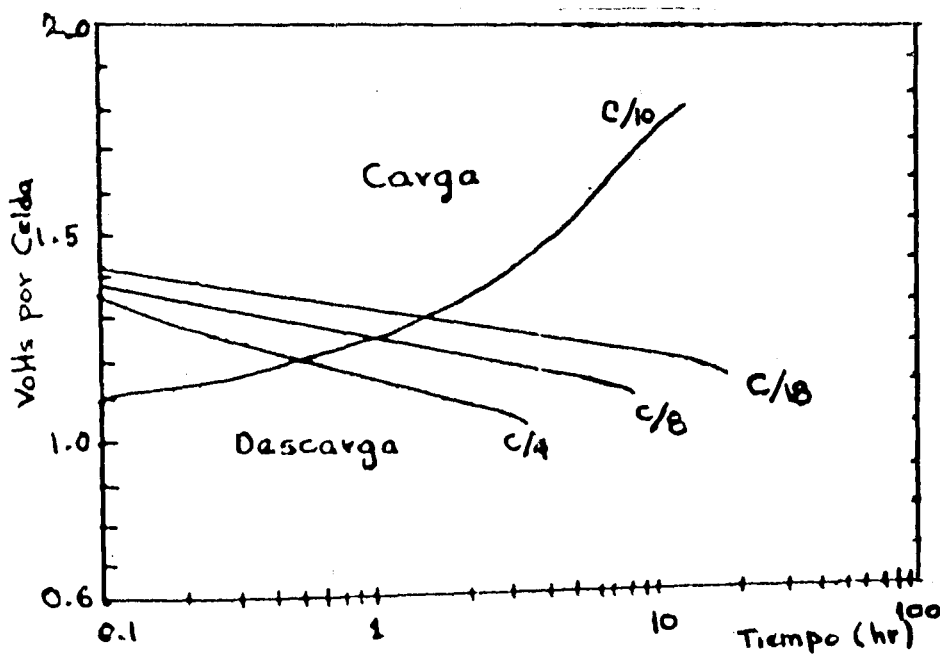
Recientemente ha aparecido en el mercado la pila -- secundaria alcalina de Zinc como ánodo y  $MnO_2$  como cátodo, aunque se -- propuso desde 1882, el desarrollo técnico de su construcción ha ido evolucionando poco a poco hasta conseguir un sistema que permitiera la recargabilidad en condiciones aceptables ( la pila primaria de éste -- tipo es la pila Crown ) Resumiendo el sistema :



La reacción total de la celda es:



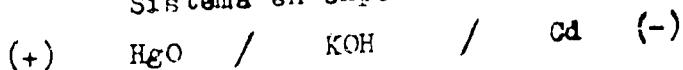
Las pocas diferencias que existen entre la pila primaria y la secundaria, en pilas con éste sistema, estriban fundamentalmente en el diseño y distribución de los materiales dentro de la pila. En la elaboración de la pila se emplea el  $MnO_2$  electrolítico con objeto de conseguir voltajes más altos. Al descargarse deben quedar siempre por encima de 1 Volt si es que se quiere un buen rendimiento. Posee una excelente capacidad de retención ( pierde aproximadamente 10 % de su capacidad en 1 año ). Nunca se venden en un solo par, siempre vienen baterías de varios elementos con una cubierta metálica que además de proporcionar seguridad y comodidad, encierra la suficiente capacidad para su uso comercial. La carga ofrece buenos resultados cuando es bien controlada. En seguida se expone una gráfica del comportamiento del sistema, en diferentes condiciones de Carga y Descarga.



Características de Carga - Descarga en el sistema secundario de Manganeso - Zinc alcalino.

### MERCURIO - CADMIO

Sistema en experimentación que consta de :





Siendo la reacción total:



Proporciona un voltage medio de operación de aproximadamente 0.9 Volts a descarga lenta. Es un sistema que actualmente se encuentra en experimentación.

### MONTAUD

Del siglo pasado, sus placas de Plomo eran formadas colocando en una solución caliente de Litargirio y una sal cáustica, por electrólisis la placa positiva se recubría con Dióxido de plomo y la negativa quedaba con Plomo poroso, la cual se sujetaba a la presión de un laminador que inacrustaba las partículas en la placa sin perjudicar la porosidad.

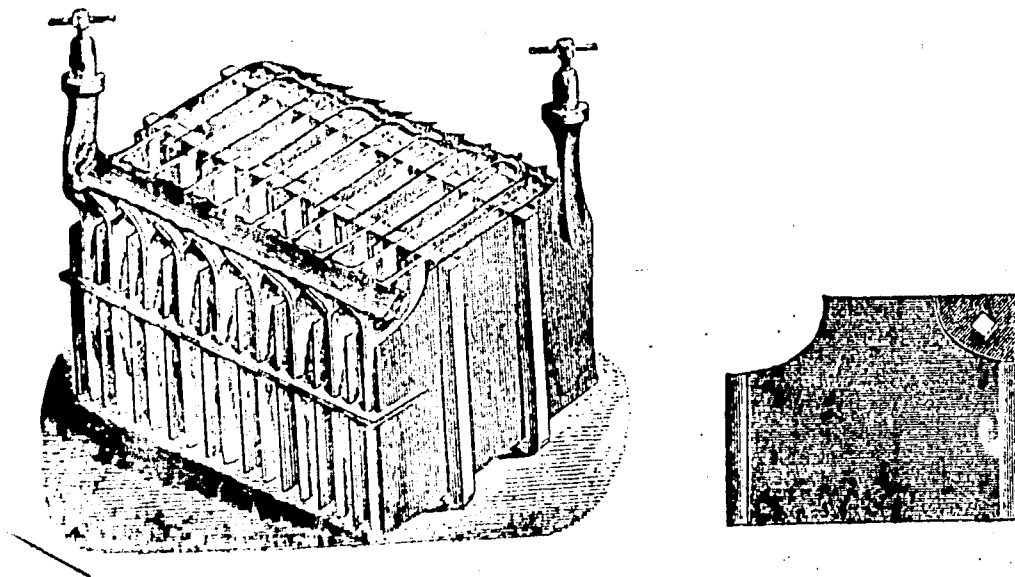


Fig. 11. - Acumulador de Montaud.

Estas placas se reunían por uno de sus ángulos superiores por una barra del mismo metal ( y una aleación para evitar la corrosión ) el otro ángulo superior estaba cortado para permitir que las placas de polaridad contraria se reunieran en forma parecida. El conjunto estaba apertado por peines de madera que separaban en forma regular. Perteneciendo al sistema de Plomo Acido, proporcionaban una capacidad de 10 amp.-hr/ Kg de placa o 3.3 amp.-hr/ Kg de peso total. Se necesitaban cerca de 103 Kg de placa y 300 Kg de acumulador para entregar un caballo de potencia.

## PFEIFER

Otro de los procedimientos que se llegaron a usar, fue la electrólisis del Acetato de plomo entre electrodos de Plomo, quedando así una superficie porosa. Todos estos procedimientos para lograr una superficie porosa, eran con el objeto de aumentar la superficie de reacción y obtener capacidades aceptables por unidad de peso.

PLANTE

La pila de gas de Grove puede considerarse como el acumulador más antiguo, pero no fue sino Gastón Planté quién en 1860 fabricó la primera pila secundaria práctica. Empezó sus experimentos con la electrólisis de una solución diluida de ácido Sulfúrico entre electrodos de Plomo, observó que uno se oxidaba dando Dióxido de plomo y en el otro electrodo solo ocurría el desprendimiento de gas Hidrógeno, dejando la superficie metálica de plomo. Con eso se alteraba el sistema original, quedando otro capaz de regresar parte de la energía que se había aplicado al cerrar exteriormente el circuito.

c12

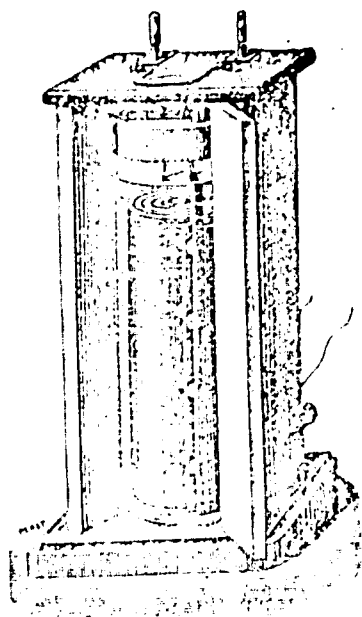


Fig. 8.—Pila secundaria de Planté.

La primera forma -- práctica de su acumulador, consistió en dos láminas de Plomo separadas por dos tiras de caucho, arrollado el conjunto se sumergía en una solución al 10 % de ácido Sulfúrico; acto seguido empezaba la formación de las placas por el paso de la corriente eléctrica que otra fuente proporcionaba ( pilas primarias ), las descargaba y volvía a repetir la operación hasta conseguir una superficie porosa capaz de almacenar gran cantidad de gas para reaccionar y producir la energía

Lo que ocurría era la formación de Dióxido de Plomo en el electrodo que servía al cátodo, y la reducción a Hidrógeno en el electrodo

que sería el ánodo ( quedaba el plomo que no era atacado por el hidrógeno ). Las reacciones se dan en la pila Plomo - Acido.

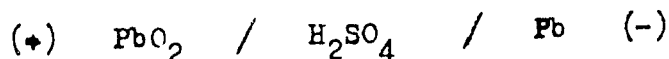
La formación de las placas tardaba meses en un principio - hasta que el mismo Planté introdujo el uso previo de un baño en una solución de ác. Nítrico al 50 % en vol. ( solución caliente ), el tratamiento se prolongaba por un día, consiguiéndose al final una reducción en el tiempo de formación de 3 a 4 veces menor, requiriéndose solamente pocos ciclos de carga-descarga.

Para calcular el voltage a circuito abierto, se usaba la ecuación:

$$E_o = 1.85 + 0.917 ( \text{sp.gr.} - 1 )$$

Un análisis rápido de la ecuación nos muestra como a mayor densidad del electrolito el voltage era mayor, eso se conseguía con la adición de ácido. Posteriormente se ve que tal efecto es óptimo solo hasta cierta concentración

Sistema:



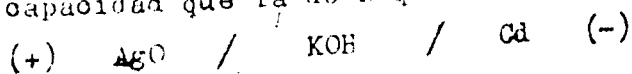
$$E_c \approx 2 \text{ Volts}$$

Dependiendo de la concentración inicial del ácido.

#### PLATA - CADMIO

Su invención es reciente, combina la alta capacidad del Oxido de Plata ( cátodo ) con la descarga y ciclo favorable del ánodo de Cadmio. En construcción es similar a la de Plata - Zinc, el cambio que existe es el de Cadmio esponjoso en lugar del Zinc esponjoso.

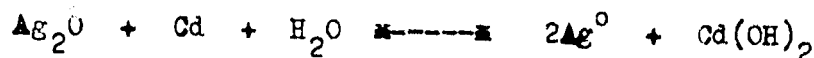
Aunque su eficiencia es menor que la que usa Zinc, puede dar mayor capacidad que la de Níquel - Cadmio. El sistema consta:



Los voltages medios de operación que se consiguen, varían de 1.05 a 1.10 Volts ( a descarga lenta )

Las reacciones que ocurren son:

Total.-



Las pilas de este sistema se han usado con éxito en los Satélites Explorer ( para el "dark-time power supply" ). Opera satisfactoriamente por varios miles de ciclos. Su desventaja es su precio.

#### PLATA - PLOMO

Está en desarrollo, el sistema consta de:

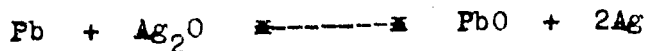
Cátodo .....  $\text{Ag}_2\text{O}$

Anodo ..... Pb

Electrolito ... Solución alcalina de KOH

Reacción .....

Total.-



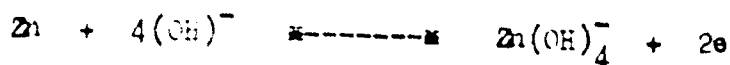
Se consiguen voltages medios de operación que oscilan entre 0.80 a 0.85 Volts a descarga lenta. Actualmente se experimenta en este sistema.

#### PLATA - ZINC

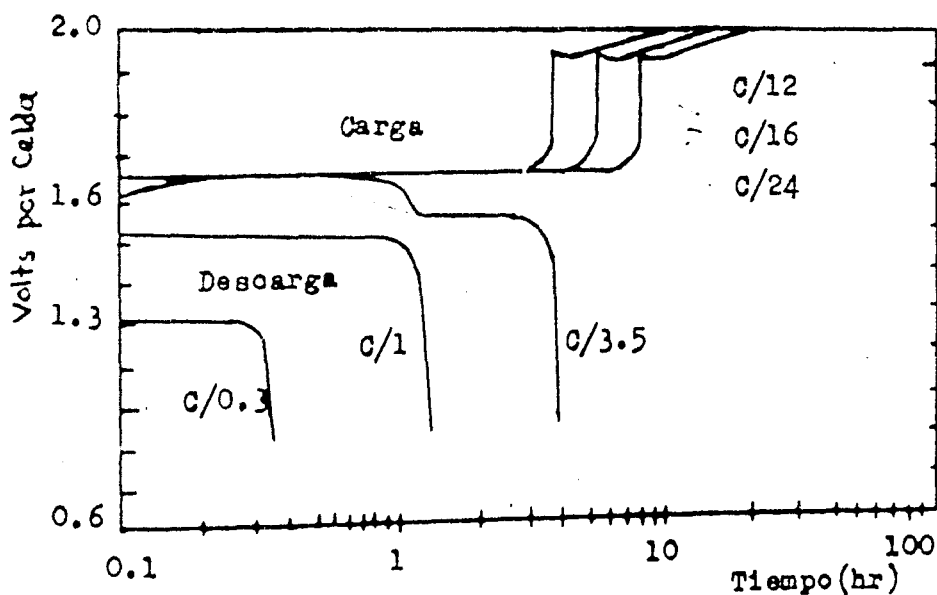
Representa un nuevo tipo de Pilas Secundarias. Desde hacía tiempo se había reconocido el sistema como bueno. Inicialmente experimentó Volta este cople de Plata-Zinc, en 1800; después Jungner en 1899; Morrison solicitó una patente en 1910; durante los años 1920s se desarrolló aún más; por los 1930s Zimmerman reportó la reversibilidad del sistema, sin embargo existía el problema de la solubilidad de material catódico en la solución alcalina, problema que se vino a



Ánodo.-



Las rejillas se fabrican de Plata por lo que su conductividad es buena y mejora en el transcurso de la descarga, ya que el óxido de Plata se reduce a Plata. La polarización del sistema es ínfima, razón por la cual su voltage permanece muy constante durante la descarga. A bajas temperaturas ya empieza a tener problemas de polarización. Actualmente sigue investigándose para eliminar inconvenientes como: el doble comportamiento del óxido de plata que causa bruscas variaciones, la migración iónica del material catódico y la erosión del ánodo de Zn. La fig. de abajo muestra como se comporta el sistema dependiendo de las velocidades de carga o de descarga.



Curvas características de Carga - Descarga en las pilas secundarias de Plata - Zinc alcalinas.

## PLOMO - ACIDO

La pila inicialmente sacada al mercado por G. Planté en 1860, hecha de Plomo sus electrodos y una solución de ácido Sulfúrico como electrolito, llega a su máximo desarrollo en Tecnología, Materias primas, Sistemas de construcción, Almacenamiento y Mantenimiento en el Acumulador o Pila Secundaria que se conoce hoy como Acumulador Plomo-Acido el cual es el que más demanda tiene en todo el mundo, principalmente en aplicaciones como en el automóvil.

El sistema que representa esta pila es el siguiente:

Cátodo .....  $\text{PbO}_2$

Anodo .....  $\text{Pb}$

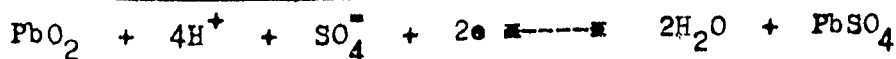
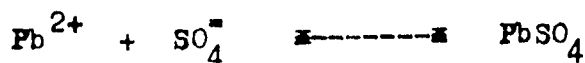
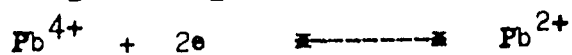
Electrolito ..... Solución ácida ( con ácido sulfúrico ) densid. = 1.20  
a 1.28  $\text{g/cm}^3$

(+)  $\text{PbO}_2$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{Pb}$  (-)

$$E_c = 2.05 \text{ Volts}$$

Las reacciones que ocurren son:

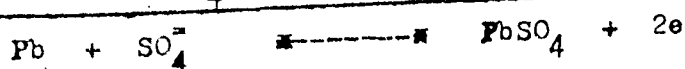
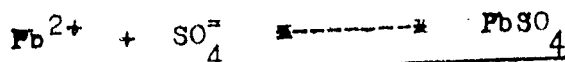
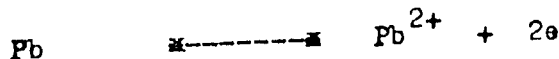
Cátodo.-



Dando un potencial de media celda, calculado con la ecuación siguiente :

$$E_p = 1.75 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\text{Pb}^{4+}}{\text{Pb}^{2+}} \right)$$

Anodo.-



Dando un potencial de  
media celda, calculado con:

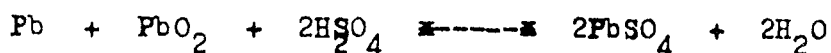
$$E_n = -0.12 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{Pb^{2+}}{Pb^{2+}} \right)$$

Quedando la ecuación total, o sea, para calcular el voltage de la unión de las dos medias celdas, que es la diferencia de las mismas ( $E_p - E_n$ ), quedando en:

$$E_c = 1.87 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{Pb^{4+}}{(Pb^{2+})^2} \right)$$

$$E_o = 1.87 + 0.029 \log \left( \frac{Pb^{4+}}{(Pb^{2+})^2} \right)$$

Que corresponde a la ecuación total de:



En la ecuación para calcular el voltage a circuito abierto, el valor de las constantes es:  $R = 8.315$  Joules ( 1.9869 cal );  $F = 96500$  coul.  
 $T =$  Temp. abs.

Se puede constatar cómo el ácido afecta en forma determinante el voltage de la pila, en las ecuaciones de las reacciones catódica y anódica se puede comprobar que la acidez afecta más al cátodo que al ánodo, esto explica el por qué la forma acanalada del separador del lado del cátodo, así se provee una mayor circulación de ácido por su cara. El hecho de que esta pila consume ácido, da la pauta para el cálculo del estado de carga o descarga en que se encuentra, por otro lado también explica por qué el voltage varía tanto al proceder la descarga, o sea, que baja al disminuir la concentración del ácido.

No es tan resistente a los abusos electroquímicos, como lo son el acumulador de Edison y el de Jungner, además de que el rango de concentración del ácido es bastante crítico, pudiendo llegar a la sulfatación de las placas, al evaporarse agua y el subsecuente aumento en la concentración, comprobable por el aumento en la densidad. La sulfatación también ocurre cuando, por exceso de descarga, se permite que la densidad baje hasta más de  $1.15 \text{ gr./cm}^3$ , densidad a la cual se conside



ra descargado el acumulador. Los voltajes medios de operación a descarga ligera, varían de 1.95 a 2.05 Volts, con capacidades de 16 a 20 Watt-hora por libra

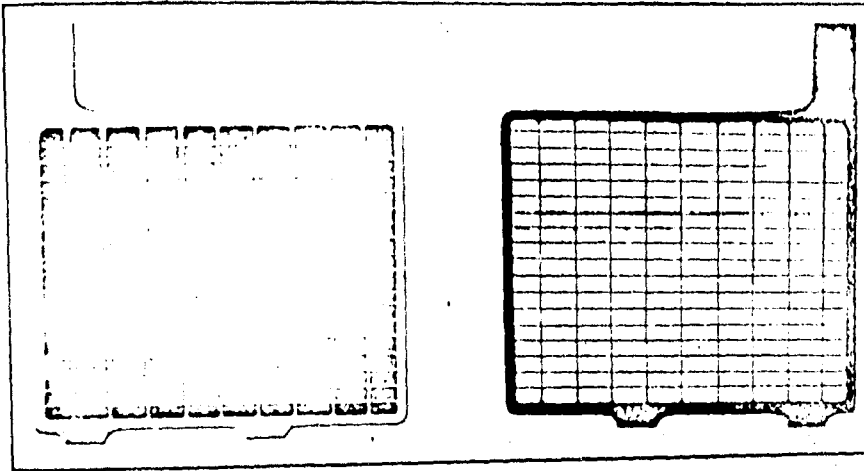


Fig. 20. Placas empastadas del tipo para baterías de arranque y de alumbrado

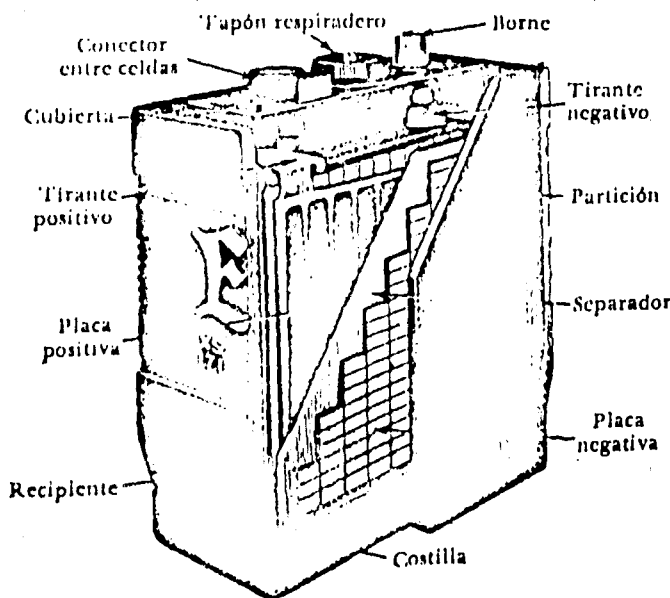


Fig. 21. Celda recortada del tipo de automóvil, que muestra los detalles de su construcción

En el rendimiento y duración del Acumulador Plomo-Acido es muy importante la formulación y formación de las placas, igualmente importante es el tipo de separador que se usara en las placas, el modo como se cargen y el montaje final. Se fabrican pilas de diferentes tamaños y formas, según al uso a que se les destine, actualmente se dividen en tres categorías: a) Para automóvil, b) Tipo móvil, c) Tipo estacionaria.

## POLLAK

De construcción parecida al de Hagen, también se utilizaba el procedimiento consistente en pasar a la lámina de Plomo que formaría la placa, por un cilindro estriado que estampaba en ella la forma acanalada y que tenía por objeto el servir de agarre a la materia activa en los -- acumuladores de antaño.

## REYNIER

Sus placas son como en el de Planté, de Plomo. Cada placa se compone de una parte doblada, colocada en un cuadro o bastidor fundido, que sirve de soporte. Unos ganchos fijos a la parte superior, hechos de Cobre, se suscriben en ranuras o estrechos compartimentos llenos de -- mercurio, con el objeto de reunir en grupo a todas las placas del mismo nombre.

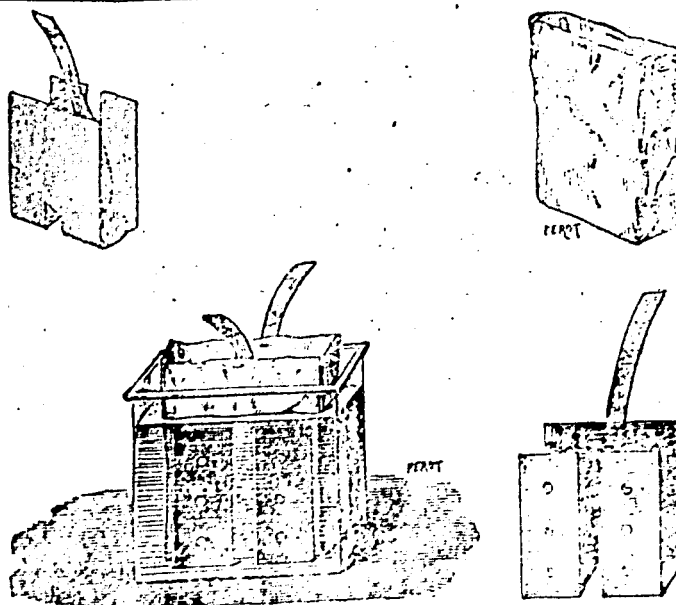


Fig. 10. - Acumulador Reynier.

La capacidad de estos elementos es aproximadamente de 6 amp-hr por Kg de placa o de 4 amp-hr/ Kg de peso total. Se necesitan cerca de 260 Kg de placas y 400 Kg de acumulador para producir la potencia de un Caballo. Este sistema fue del siglo pasado, y se puede ver que en realidad no difiere mucho, en cuanto a morfología, de la pila primaria del

## SCHOOP

En esta pila se usaba un electrolito de Sulfato de Plomo en el Tartrato de amonio

## S. GEORGES LANE FOX

Utilizaba láminas de Plomo separadas por arena u otro material poroso muy comprimido. Este acumulador corresponde al sistema de Plomo Acido del siglo pasado y da idea de los primeros separadores que se usaron en la pila derivada de Planté.

## SOCIEDAD T. E. M.

La Sociedad para el trabajo eléctrico de los metales ( francesa ) construyó sus propios acumuladores. Las placas consistían de Plomo y Peróxido de Plomo, como material activo, pero con la particularidad de estar sumamente poroso debido a un tratamiento especial que le daban.

Se empleaba Cloruro de plomo fundido en una proporción variable de Cloruro de Zinc, se les daba la forma de pequeñas pastillas lavándolas después con ácido Clorhídrico, disolviéndose en esa forma el óxido y el cloruro de zinc, y mediante la formación provisional de un par con láminas de Zinc, se eliminaba el Cloro, que el cual se dirigía al electrodo de zinc, quedando así las placas negativas de Plomo muy poroso. Las positivas se lavaban y calentaban para formar el óxido en presencia del oxígeno atmosférico, quedando así la placa con peróxido de plomo. Las densidades eran de 2.75 aprox (12) para el Plomo y 3 para el Litargirio. Constituidos así, daban en operación 1 amp por Kg y una capacidad de 8 a 10 amp-hr / Kg de Plomo útil.

## TOMMASI

Pretendiendo disminuir el tiempo de formación, así como aumentar la solidez de las placas ( para evitar la caída del material activo ) Tommasi ideó el uso de placas tubulares o prismáticas, rellenas

con una substancia pulverulenta que era la materia activa, las paredes de los elementos estaban perforadas con el fin de permitir a la solución ácida, el electrolito, que circulara por ellos.

La materia activa se aglomeraba por efecto del ácido, cosa que posteriormente se aprovechó para formar la pasta que rellenaría el marco-soporte de Plomo antimonioso. En esa forma se eliminaban una serie de operaciones que eran necesarias en otros acumuladores. Estas ventajas junto con la de cargarse con mayor rapidez ( en ese tiempo ), reemplazo sin interrumpir el uso, hacían de él, según la revista Le Moniteur Industrial, una pila superior. Tenía capacidades de 14.8 amp-hr /Kg de electrodo ( según la revista ).

#### TRIBE

Buscando mejorar el rendimiento energético de los acumuladores de Plomo, se pensó en la eliminación del peso muerto, osea, el marco soporte. Tribe elaboró una pila en la que las placas positivas prescindían de tal soporte y solo se formaban comprimiendo el Peróxido de Plomo. Seguramente no tuvo mucho éxito, aunque se pudo conseguir una mejor eficiencia inicial, pero la pérdida de material activo sería un problema mayor.

#### TUDOR

Variando un poco el procedimiento de Planté, en cuanto a la formación de las placas, en la pila que describimos, se añadió un tratamiento final, referente a una recubierta de Peróxido de plomo.

Con ello se aumentó el área efectiva de reacción y por consiguiente podía ofrecer descargas más rápidas, además de solidez y buen rendimiento.

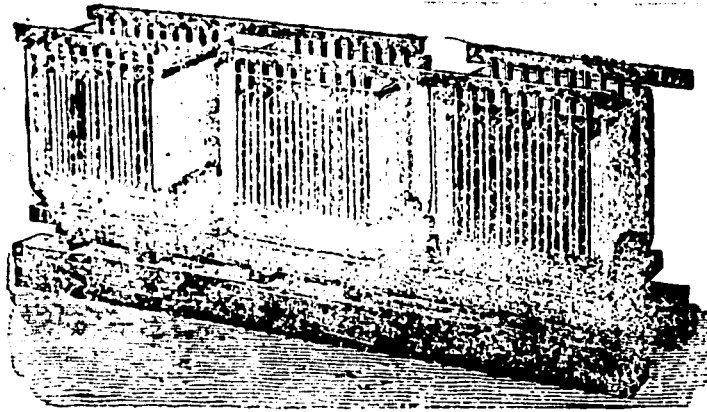
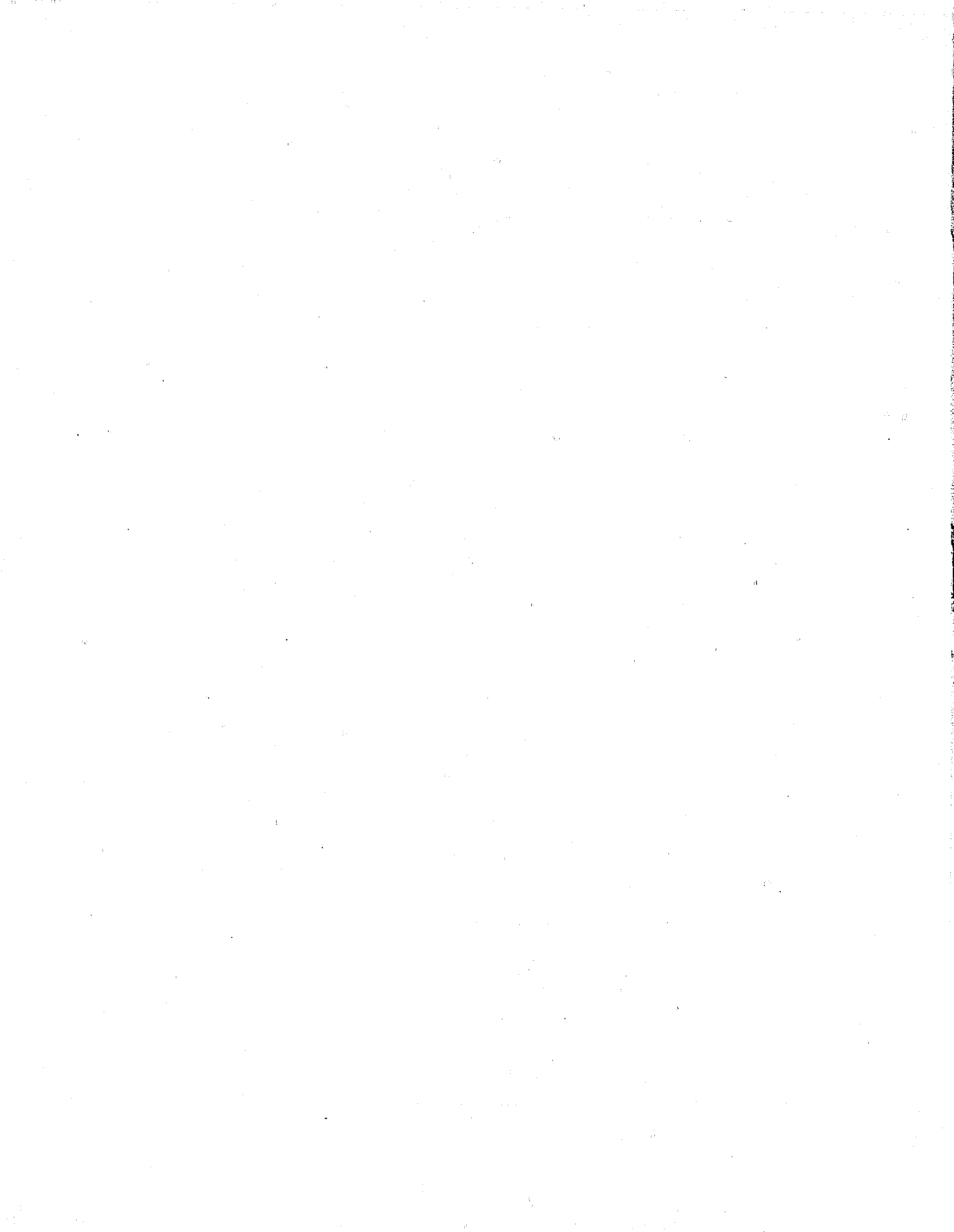


Fig. 17. -- Acumulador Tudor.

WADDLE Y BENTZ

Corresponde a los primeros Acumuladores que empezaron a usarse con éxito considerable, ya que según pruebas realizadas, podí a dar un trabajo de un Caballo-hora con solo 26 Kg de peso de pila.



## P I L A S   D E   C O M B U S T I O N

Pueden definirse como dispositivos que son alimentados con un combustible convencional, como aceite, gasolina, etc.- y que en consecuencia generan electricidad procedente de una reacción electroquímica directa de óxido-reducción, en la cual se consume Oxígeno del aire ( generalmente ).

El antecedente histórico de este tercer tipo de fuentes electroquímicas se encuentra en el sistema propuesto por Grove ( William Grove ) en 1839 en Inglaterra. Demostró la reversibilidad del proceso electrolítico en el agua, usando Platino platinado y una solución diluida en agua, de ácido Sulfúrico. Desde entonces existió en la mente del investigador, la idea de generar energía eléctrica en un aparato, en forma continua.

Los diferentes tipos que existen, se basan para su identificación, en el tipo de combustible que usan, así como del electrolito usado , condiciones físicas ).

## INDICE DE PILAS DE COMBUSTION

- 1.- Alcohol ( ácida )
- 2.- Alcohol ( alcalina )
- 3.- Allis Chalmers ( alcohol - peróxido )
- 4.- Allis Chalmers
- 5.- Algalena de Sodio
- 6.- Amoniaco - Oxígeno
- 7.- Armour
- 8.- Bacon
- 9.- Bischoff
- 10.- Carbonatos Fundidos ( Monóxido - Aire )
- 11.- Carbonatos Fundidos ( Monóxido - Oxígeno )
- 12.- Carbonatos Fundidos ( Hidrógeno - Oxígeno )
- 13.- Conductor Iónico Sólido
- 14.- Davtyn
- 15.- E. S. B.
- 16.- Esso
- 17.- General Electric ( Membrana int. de iones )
- 18.- General Electric ( Hidrocarburos )
- 19.- Hidrazina - Oxígeno
- 20.- Justi
- 21.- National Carbon
- 22.- Redox
- 23.- Shell Research
- 24.- Taschek - Wynn
- 25.- Union Carbide
- 26.- Bioceldas
- 27.- Sistemas electroquímicos de ciclo cerrado



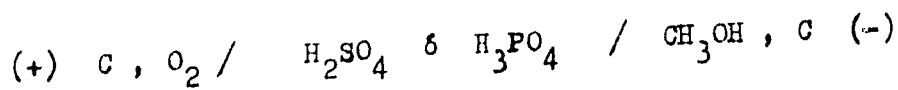
## ALCOHOL ( ACIDA )

La Esso Research and Engineering Co. al tratar de remediar el inconveniente de la formación de Carbonatos que precipitan en las pilas alcalinas que usan alcohol como combustible, ha investigado con algo de éxito, el uso de ácido Sulfúrico o Fosfórico como electrolito en una pila que consume Metanol. Opera a bajas temperaturas -- ( con relación a otras ), su rango está en los 20 - 80°C ; proporcionando densidades de corriente de 20 mA. por cm<sup>2</sup>, a voltages razonables, al go menor de 0.7 Volts.

Los electrodos son de Carbón poroso que contienen pequeñas cantidades incrustadas de Catalizador, el cual tiene por misión activar la reacción, que de otra forma se llevaría a cabo muy lentamente y por lo tanto las densidades de corriente serían tan bajas que el sistema sería impráctico.

El combustible por oxidar llega al ánodo, -- donde el electrodo lo toma y lo hace reaccionar electroquímicamente. El material oxidante en este caso es Oxígeno que llega al cátodo donde se adsorbe y reduce formando agua y CO<sub>2</sub>. El sistema en cuestión, que aún su desarrollo está en una etapa de inicio, ha tenido problemas con el -- Bióxido de Carbono en el electrolito. Resumiendo:

Reactivos .....	Metanol + Oxígeno
Anodo .....	Carbón poroso con Catalizador
Cátodo .....	Carbón poroso con Catalizador
Electrolito .....	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ó H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> en sol. acuosa
Temp. de Op. ....	20 a 80°C
Edo. de desarrollo ..	Inicial
Problemas .....	Con el CO <sub>2</sub> en el electrolito



## ALCOHOL ( ALCALINA )

Varios grupos de investigación en E. U. y en Europa han venido tratando de conseguir energía eléctrica por medio de una pila de combustión, en la que el material por oxidar o combustible son diversos alcoholes, y el oxidante Oxígeno. El electrolito es una solución alcalina de KOH ó NaOH usando electrodos de un metal con estructura porosa. La porosidad en los electrodos puede ser, o más — bién, puede compararse a una multitud de "túneles" que comunican a los reactivos con la solución electrolítica, pero con la particularidad, — en cuanto a sus dimensiones, principalmente el tamaño del poro, que impiden que los reactivos "burbujeen" en el electrolito, y también deben evitar que la solución salga fuera de su lugar a travez de dichos poros.

Volviendo a la pila de alcohol alcalina, — sus características de operación en cuanto a temperatura, están entre los 20 a 90°C , las densidades de corriente son del orden de algunos — mili Amp. por cm<sup>2</sup> .

El principal problema con el que han tenido que enfrentarse, ha sido con el nocivo efecto de la precipitación — de Carbonatos y su eliminación. Resumiendo:

Reactivos	.....	Alcohol + Oxígeno
Anodo	.....	Metal poroso
Cátodo	.....	Metal poroso
Electrolito	.....	Solución alcalina de KOH
Temp. de Op.	.....	20 a 90°C
Problemas	.....	Eliminación de Carbonatos del electrolito

(+) Metal , O / KOH / Alcohol , Metal (-)

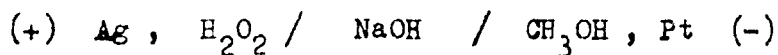
## ALLIS CHALMERS ( ALCOHOL - PEROXIDO )

La Allis Chalmers Manufacturing Co. También ha realizado experiencias en el uso de alcoholes como combustible en pilas electroquímicas.

Usando como combustible al Metanol, que es oxidado electroquímicamente con Peróxido de Hidrógeno ( $H_2O_2$ ), en una solución alcalina de NaOH como electrolito. Los electrodos son: Anodo de Platino y Cátodo de Plata. Opera a temperaturas de 20 a 45°C

Aún en desarrollo. Se ha usado con fines de enseñanza.- También tiene los inconvenientes causados por los carbonatos formados en el electrolito. Resumiendo:

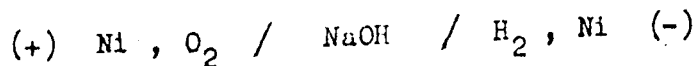
Reactivos	.....	Metanol + $H_2O_2$
Anodo	.....	Platino
Cátodo	.....	Plata
Electrolito	.....	Solución alcalina de NaOH
Temp. de Op.	.....	20 a 45°C
Problemas	.....	Con la eliminación de los Carbonatos
Eto. de desarrollo..		Inicial ( 1963 )



### ALLIS CHALMERS ( $H_2 - O_2$ )

La misma Allis Chalmers Manuf. Co. ha estado investigando sobre una pila de Hidrógeno - Oxígeno con electrolito alcalino. Los electrodos son de Níquel poroso con catalizador. La solución alcalina de NaOH es absorbida en un material poroso, como asbestos, o cualquier otro que funcione, en forma de una delgada lámina que se coloca entre los electrodos.

Opera con una intensidad de corriente de 100 a 150 mA./ cm<sup>2</sup>, con voltages de aproximadamente 0.8 Volts, al usar Hidrógeno y Oxígeno puros y a una Atmósfera de presión. Las reacciones que ocurren son como las que se dan en la descripción de la pila Union Carbide.



Resumiendo, la pila de Combustión de la Allis Chalmers :

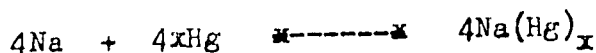
Reactivos	.....	Hidrógeno + Oxígeno
Electrodos	.....	Níquel poroso con Cat.
Electrolito	.....	Solución alcalina de NaOH
Temp. de Op.	.....	20 a 90°C
Desarrollo	.....	Avanzado ( 1963 )
Voltajes	.....	0.8 Volts a int. de 100 - 150 mA./cm <sup>2</sup>
Problemas	.....	Requiere de reactivos puros, especialmente el H <sub>2</sub> debe estar libre de CO y CO <sub>2</sub>

### AMALGAMA DE SODIO

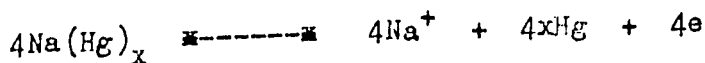
Saliendo de los combustibles comunes, encontramos una pila que opera con una amalgama de Sodio. El sodio ordinario es demasiado reactivo para usarlo directamente en una pila electroquímica con un electrolito acuoso. Sin embargo al amalgamarlo su potencial de electrodo disminuye. En esas condiciones ya se puede usar como combustible en una pila de alimentación continua con una solución alcalina como electrolito.

Se han desarrollado sistemas en la Westrn Reserve University y posteriormente por la M. W. Kellogg Co. , que usan una amalgama de sodio como combustible anódico y O<sub>2</sub> en el cátodo, en una solución concentrada de NaOH , operando a 20 - 80°C. Los electrodos son: el ánodo de Acero, por cuya superficie corre la amalgama, y un cátodo de Carbon o un metal poroso. Las reacciones que ocurren son :

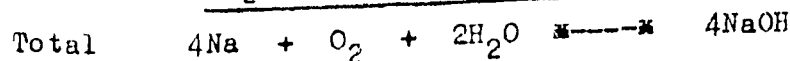
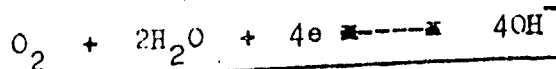
Amalgamación.-



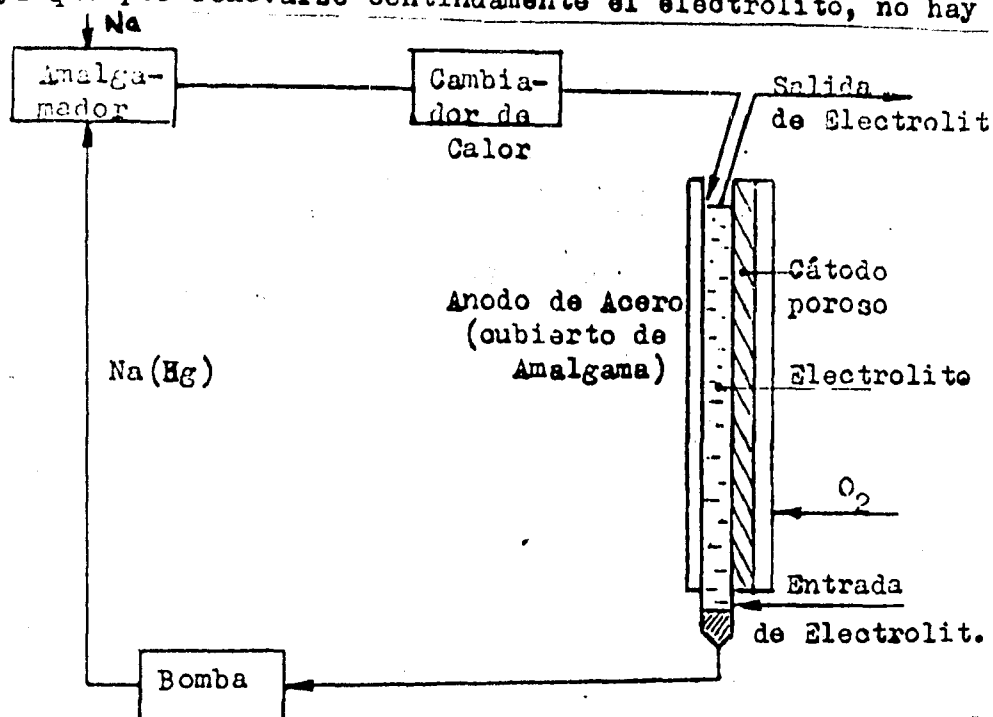
Anódica.-



Catódica.-



Como se puede ver en las reacciones, esta pila tiene la particularidad de fabricar su propio electrolito, pero necesita agregarse -- constantemente agua que se pierde en la reacción catódica. Se ha usado el agua de mar ( sin tratar ) con buenos resultados. Existe una salida continua de solución concentrada de NaOH, la cual puede ser desechada o emplearse para otro fin. Puede usarse  $O_2$  del aire, sin quitar el  $CO_2$  ya que por renovarse continuamente el electrolito, no hay problemas.



La pila de amalgama de sodio-oxígeno puede proporcionar intensidades de corriente altas, a voltajes altos relativamente, por ej.  $200 \text{ mA./cm}^2$  a 1.5 Volts. Da los voltajes que hasta la fecha ( 1963 ) son los más superiores en celdas de combustión de alimentación constante, siendo capaz de operar a intensidades de potencia cercanas a la Pila Bacon descrita más adelante.

El costo del sodio la hace cara, una excepción podría ser en la aplicación para producir energía eléctrica junto con una industria de Alkali-Cloro, ya que durante la electrólisis de la Salmuera se recoge el sodio en una amalgama, para convertirla después en NaOH.

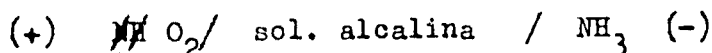
Resumen para la pila de amalgama de sodio-oxígeno:

Reactivos .....	$\text{Na(Hg)} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Anodo .....	Acero
Cátodo .....	Carbón o Metal poroso
Electrolito ....	Solución alcalina de NaOH
Temp. de Op. ...	20 - 80°C
Voltages .....	1.5 Volts en int. de 200 mA./cm <sup>2</sup>
Desarrollo .....	Avanzado ( 1963 )
Problemas .....	Costo

#### AMONIACO - OXIGENO

En experimentación por la Allis Chalmers, se encuentra una pila que usa como electrolito una solución alcalina y como combustible al Amoníaco el cual se oxida electroquímicamente con Oxígeno.

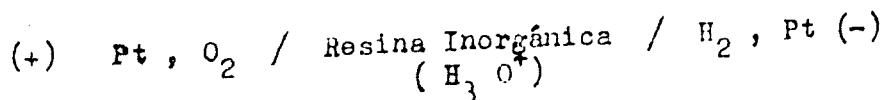
Se han reportado voltages de 0.3 Volts a 170 mA./cm<sup>2</sup> en períodos de corta duración, y a temperaturas de 75°C .



#### ARMOUR

La Armour Research Foundation en E. U., ha trabajado en el uso de resinas intercambiadoras de iones (inorgánicas) como lo es el Fosfato de Zirconilo ( polímero ) que se incorpora a una mezcla de Resín. Operando con Hidrógeno y Oxígeno. La conducción iónica se efectúa mediante el ión Hidronio, por lo tanto debe haber un nivel mínimo de humedad.

Proporciona poca intensidad de corriente pero puede operar a altas temperaturas donde las resinas orgánicas no podrían. Usa Platino poroso en ambos electrodos. El grado de desarrollo aún es incipiente.



## BACON

Inventada por F. T. Bacon en Inglaterra ( Cambridge ) y comercializada por la Patterson Moos Division de la Universal Winding Co. Esta pila opera a temperaturas de 200 a 240°C . Siendo del tipo  $H_2 - O_2$  utiliza Hidrógeno puro, libre de CO y  $CO_2$  , también el Oxígeno debe ser puro; dichos gases entran presurizados a 400 - 800 psi. Las placas de Níquel poroso que sirven de electrodos, tienen cerca de 6 mm de espesor y la estructura de su porosidad está bastante controlada, usándose poros de un diámetro de 30 micrones por el lado del gas y 16 micrones por la cara del electrolito. Se usa como electrolito una solución concentrada de KOH. Las reacciones son las mismas que se apuntan en la pila Union-Carbide. Aquí también sufre la presencia del intermediario  $HO_2^-$  que retarda la reacción, o sea, que se polariza, sin embargo el problema ha sido casi solucionado con el uso de catalizadores adecuados. En la reacción electroquímica existe como producto, agua que hay que sacar del sistema. Debido a la temperatura a la que se trabaja, el agua se elimina por evaporación directamente de los electrodos, pero requiere de equipo especial, abajo se muestra un diagrama del sistema.

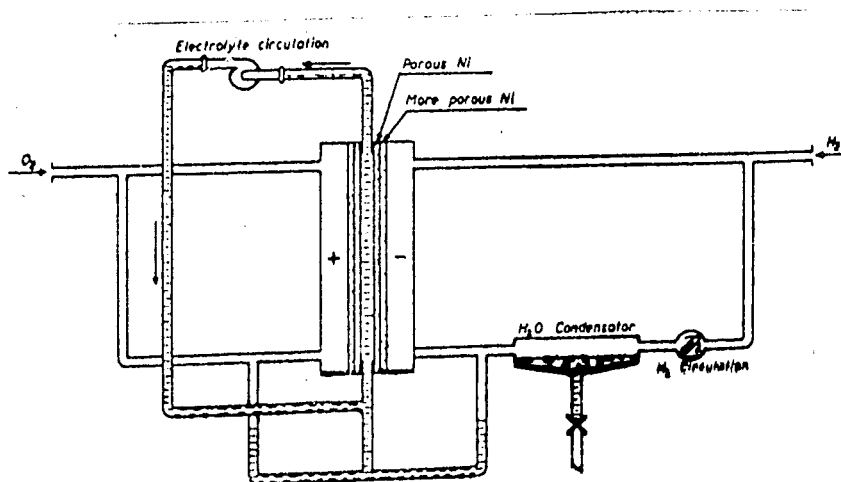


Fig. XI,8. Bacon fuel cell (schematic)

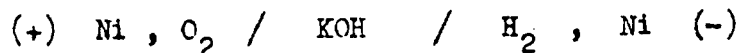
Características de operación de una celda Bacon a 200°C y

400 lb/in <sup>2</sup>							
Densid. de corriente ( mA/cm <sup>2</sup> )	0	11	54	107.6	215	323	473
Voltage , ( Volts )	1.04	1.005	0.93	0.885	0.82	0.755	0.68

La celda Bacon aparece como la que más potencia proporciona por unidad de peso o volumen, comparada con cualquier otra del tipo  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  que se consiga ahora (1963). Esto se debe a las altas intensidades de corriente que pueden obtenerse y que parece ser que la presión de los gases influye mucho.

El sistema debe calentarse previamente hasta  $150^\circ\text{C}$  antes de operar, con objeto de tener un potencial apreciable; después, el calor generado por ella misma es suficiente para continuar el trabajo.

Aunque se puede decir que es la pila de Combustión que mayor desarrollo ha tenido, existen problemas en el cátodo que se deteriora pronto (aprox. 1500 horas de trabajo). Resumiendo:



$$E_c \approx 1.04 \text{ V.}$$

Reactivos .....	$\text{H}_2 + \text{O}_2$ (puros)
Anodo .....	Níquel poroso
Cátodo .....	Níquel poroso
Electrolito ...	Solución alcalina de KOH
Temp. de op. ...	$200 - 240^\circ\text{C}$
Presión .....	400 a 800 psi
Desarrollo ....	Avanzado
Problemas .....	Deterioro del cátodo

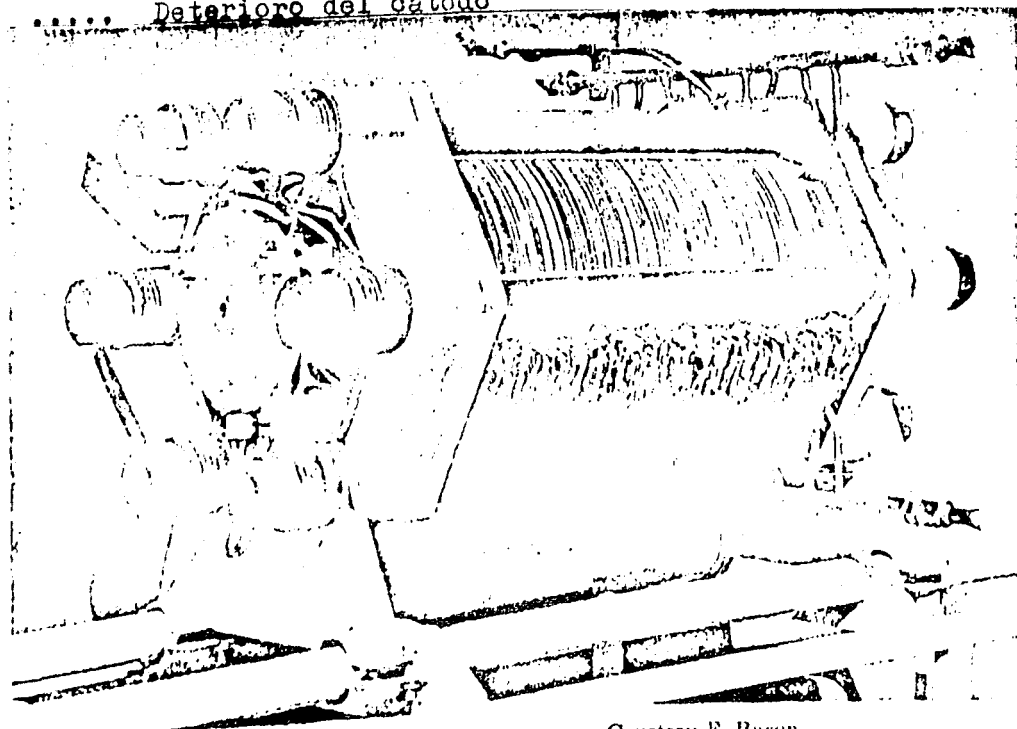


Fig. 3. The Bacon II- $\text{O}_2$  battery. Courtesy F. Bacon.



## BISCHOFF

Originalmente, el objeto de una celda de combustión es convertir la energía química de un combustible orgánico, directa y electroquímicamente en Dióxido de carbono principalmente.

En ellas el combustible llega al ánodo, generándose los iones  $C^{+4}$  que reaccionan con el oxígeno combinado en el electrolito, produciendo  $CO_2$ . En el cátodo ocurre la ionización del Oxígeno al pasar a través del electrodo, en la interfase se forman iones  $O_2^{--}$  que reaccionan con el electrolito para formar un óxido metálico ( si el medio lo permite ), el cual se combina con parte del  $CO_2$  producido por la reacción anódica y regenerándose así el electrolito. En esa forma el Carbono ( o el combustible ) se consume en el ánodo y el Oxígeno en el cátodo produciéndose una cantidad estequiométrica de  $CO_2$ .

Una pila de Combustión que trabaja bajo este principio, es la construida por Bischoff en Alemania ( 1951 ). El electrodo con el Oxígeno, se forma mediante la circulación continua de  $O_2$  a través de un lecho granular de Magnetita contenido en un recipiente de fierro. Dentro del lecho de óxido, se encuentra un cilindro de arcilla conteniendo Carbón en polvo ( la arcilla está impregnada con el electrolito que es Carbonato de sodio ).

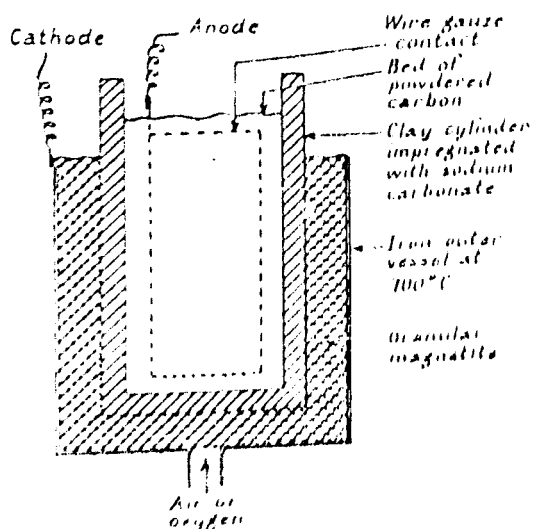


FIG. 126 Bischoff fuel cell (diagrammatic)

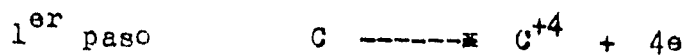
Una malla de alambre hace de conexión eléctrica con la cámara de combustible.

La temperatura se lleva a  $700^{\circ}C$  consiguiendo así reducir la resistencia interna, especialmente la del electrolito. En esa forma, la corriente eléctrica utilizable es significativa.

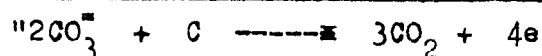
Las reacciones que ocurren en el ánodo son una vez formados los iones carbono ( $C^{+4}$ ) y presentan -

en el electrolito ( sólido ), reaccionan con los iones Carbonato del mismo, para formar Dióxido de Carbono

Anodo.-

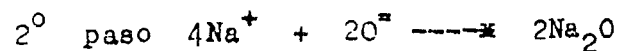
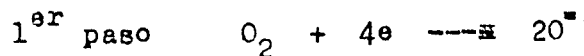


Total



En el cátodo, el oxígeno se ioniza en la superficie de la Magnetita y reacciona con los iones sodio presentes en el electrolito, como sigue :

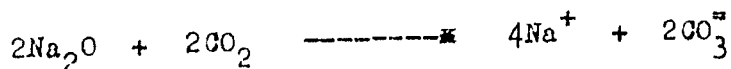
Cátodo.-



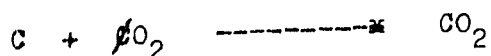
Total



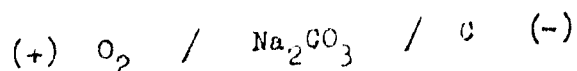
Ya que el soporte arcilloso del electrolito es delgado y poroso, permite el contacto del óxido de sodio y el Dióxido de Carbono, entrando en reacción para regenerar el electrolito ionizado.



Sumando las reacciones anódica, catódica y de regeneración, llegamos a la reacción total del sistema



Los datos que aparecieron en 1951, aseguraban una eficiencia de 98 %, lo cual significaba que el voltage a circuito abierto sería el 98 % del valor termodinámicamente deducido ( 1.15 Volta )



$$E_o = 1.15 \text{ Volts}$$

A causa de la resistencia interna no se han conseguido densidades de corriente aceptables (una celda de combustión comercial debe proporcionar un mínimo de 0.1 amp./cm<sup>2</sup> de electrodos a una presión de 1 atm.). Los voltajes de operación que se han conseguido son de 1.0 V. a densidades de solo 0.5 ma./cm<sup>2</sup>.

**CARBONATOS FUNDIDOS ( MONÓXIDO - AIRE )**

Otro tipo interesante de pilas de combustión, son las que operan con un electrolito fundido, como fue el caso de la que acabamos de describir, en ellas las temperaturas de trabajo varían de 400 a 700 °C.

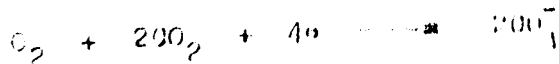
En el caso presente, de una pila alimentada con Monóxido de Carbono como combustible y oxígeno del aire como material oxidante, la temperatura de operación a la cual se exponen los datos de voltajes e intensidades, es de 700 °C a una atmósfera de presión.

Fue sugerida por Hoover y Ketelaar de Amsterdam, usa como electrolito una sal fundida de Carbonato de un metal álcali en una matriz de cerámica, es decir, que los carbonatos fundidos se encuentran impregnados en un disco de cerámica, en este caso es de Oxido de Magnesio. El ánodo es de hierro y el cátodo es de Plata. Las reacciones en las celdas de este tipo son:

Ánodo.-



Cátodo.-



Total



El dióxido de carbono producido en el ánodo es neutralizado con el que se consume en el cátodo. Para evitar un enfriamiento excesivo, se alimenta otro producto.

Las características de operación que a continuación se dan están tomadas a 720°C y una atm. de presión:

Densidad de Corriente en Amp./ ft <sup>2</sup>	10	20	30	40
Voltage, Volts.	0.79	0.75	0.65	0.60

Debido a las altas temperaturas a que se opera, - existen problemas en las partes que quedan junto a la sal fundida, que se deterioran. El estado de desarrollo aún es inicial ( 1963 ) .

Resumen:

Reactivos	Monóxido de Carbono + Aire ( O <sub>2</sub> )
Anodo	Hierro
Cátodo	Plata
Electrolito	Carbonato de un álcali, fundido e impregnado en MgO
Temp. de Op.	720 °C
Desarrollo ( <del>inicial</del> )	Inicial
Problemas	Deterioro de electrodos y empaques

### CARBONATOS FUNDIDOS ( MONOXIDO - OXIGENO )

Difiere del anterior, -

en que la sal fundida de carbonatos álcalis está libre, es decir, no se encuentra absorbida en un material cerámico. La temperatura de operación es algo inferior ( 600°C ) la presión es igual. Los electrodos -- son de un metal poroso buen difusor de gases y apropiado para el uso a -- que se destina.

Los datos que a continuación se dan, son el resultado de experimentos llevados a cabo por los Laboratorios de Investigación de la General Electric.

Densidad de Corriente en Amp./ ft <sup>2</sup>	5	10	15	20
Voltage, Volts.	0.93	0.83	0.70	0.50

Aquí se usa el oxígeno puro como material catódico y el Monóxido como combustible. Los resultados hasta ahora no han -

sido muy buenos, sin embargo la investigación ha servido para experimentar nuevos electrodos y mezclas de carbonatos de álcalis. Los problemas son similares que con la anterior descrita. Las reacciones son las mismas.

#### CARBONATOS FUNDIDOS ( HIDRÓGENO - OXÍGENO )

Por último tenemos una pila de combustión en la que el combustible es Hidrógeno que se oxida electroquímicamente con Oxígeno, el Hidrógeno puede contener impurezas de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  ya que no daña al electrolito. Las experiencias con este sistema se han llevado a efecto en los mismos Laboratorios de la General Electric. Las condiciones de temperatura y presión también son iguales.

Densidad de Corriente

en Amp./cm.<sup>2</sup>

5

10

15

20

30

Voltajes, Volts

1.13

1.03

0.93

0.82

0.60

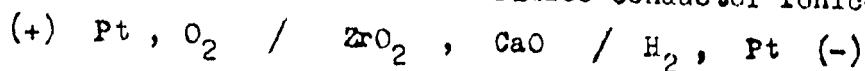
Los experimentos se hicieron en el mismo aparato. Las reacciones son como las de la primera que se describe de este tipo. Se consideran a tales celdas como un paso intermedio para el uso de Hidrocarburos como combustibles.

#### CONDUCTOR IÓNICO SOLIDO

Se refiere a una pila de combustión del tipo Hidrógeno - Oxígeno, que opera a altas temperaturas. El electrolito es un sólido conductor iónico.

La Westinghouse Corp. ha usado como electrolito un material cerámico de composición:  $(\text{ZrO}_2)_{0.85} (\text{CaO})_{0.15}$  y más recientemente:  $(\text{ZrO}_2)_{0.9} (\text{CaO})_{0.1}$  material cuya conducción iónica mejora con la temperatura. En la celda experimental se han usado

temperaturas tan altas como  $1000^{\circ}\text{C}$ . Los electrodos de Metal poroso -- ( Platino ) aprisionan el material cerámico conductor iónico.



El uso de Hidrógeno como reactivo anódico, solo representa un paso intermedio para llegar al consumo de Hidrocarburos como combustibles, los cuales resultan más prácticos.

### DAVTYAN

Problemas como la lenta ionización del Carbón en el ánodo, se trataron de resolver usando combustibles preparados, como lo es el Gas de Agua ( Aprox. 50 % de  $\text{CO}$  + 50 % de  $\text{H}_2$  ).

En la celda de combustión de Davtyan ( Rusia 1947 ) consiste esencialmente de un electrodo con Oxígeno ( usando aire ) y otro en el que se haya el gas de agua.

La celda opera a temperaturas de  $550 - 900^{\circ}\text{C}$ . El electrodo de Oxígeno o cátodo se forma al hacer circular aire a presión atmosférica a través de un electrodo de hierro horadado, el cual contiene una mezcla de Oxido Férrico y Magnetita. El ánodo se forma de manera similar, al hacer circular el Gas de Agua a través de un electrodo horadado con Oxido Férrico solamente.

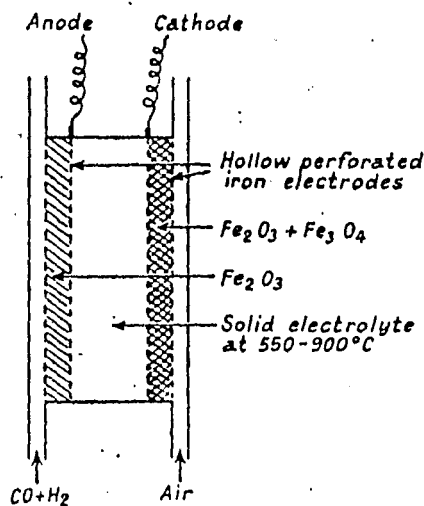
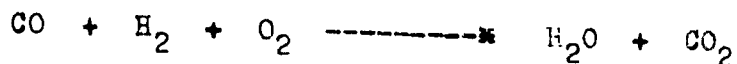


FIG. 121. Davtyan water-gas/air fuel-cell.

El electrolito es una lámina sólida formada con Carbonato de sodio, Monazita horneada, Trióxido de Tungsteno y "soda glass", escogiéndose esta mezcla por su alta conductividad eléctrica, pero sin embargo tiene una resistencia interna de  $3\ \Omega/\text{cm}^2$  de sección transversal ( valor muy grande comparado con el valor del acumulador de Plomo-Acido ).

La reacción total del sistema es:



El potencial reversible para un combustible 50:50 - Gas de Agua, es de aproximadamente 1 Volt a 700°C . Pruebas realizadas indican que se pueden conseguir corrientes de 20 mA./cm<sup>2</sup> de electrodo a una tensión de 0.79 Volts y 700°C.

#### ELECTRIC STORAGE BATTERY

La Electric Storage Battery Co. desarrolla una pila de electrolito alcalino del tipo Hidrógeno - Oxígeno, cuyos electrodos son : ánodo de Níquel poroso con catalizador de Paladio-Plata - y cátodo de Níquel poroso con catalizador de Plata-Níquel.

Los electrodos no son "Pirofóricos" ( pyrophoric ) cuando son expuestos en condiciones secas a la atmósfera, como es el caso de los electrodos de metal Raney usados en la pila Justi.

La pila está en investigación ( 1963 ) . Los datos que se tienen son : densidades de corriente de 100 - 150 mA./ cm<sup>2</sup> ( area aparente ) con voltages de aproximadamente 0.8 Volts por celda, cuando se usan Hidrógeno y Oxígeno puros a una atmósfera de presión.

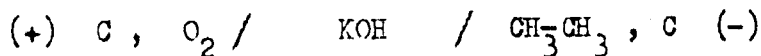
#### ESSO

La Esso Research and Engineering Co. ha reportado una pila - que ha tenido relativo éxito al usar Hidrocarburos en lugar de Hidrógeno como combustible, en las pilas del tipo H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> con electrolito de - solución acuosa.

Usan Etano o Propano, operando a temperaturas que van desde - 65 a 200°C . Los electrodos son de Carbón poroso impregnados con catalizador, en un electrolito de KOH concentrado. Con Etano el rendimiento electrónico ha sido de 13.8 comparado con el valor teórico de 14.

Los productos de oxidación son 95 % de  $\text{CO}_2$ , el 3 % queda como iones ( el valor se refiere a los gases de salida ). El agua, la cual se debe sacar por algún procedimiento ( generalmente evaporación ) muchas veces inunda ( flooding ) el electrolito, causando serios problemas.

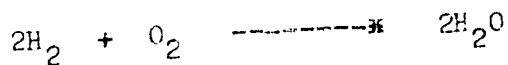
Se obtienen altas intensidades con Hidrocarburos como lo es el Etano, por ej. , proporciona  $100 \text{ mA./cm}^2$  a 0.92 Volts , pero no se han podido mantener por mucho tiempo, debido al problema de inundación mencionada anteriormente; sin embargo a  $30 \text{ mA./cm}^2$  con un voltage de 0.8 V. sí se han mantenido por períodos largos. El desarrollo de este sistema aún está en estudio, además, existen dificultades con la eliminación del Bióxido formado, aparte del ya mencionado



#### GENERAL ELECTRIC ( MEMBRANA INTERCAMBIADORA DE IONES )

En esta pila de Combustión, aunque sigue siendo del tipo  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ , el electrolito convencional acuoso es reemplazado por una resina intercambiadora de iones. Se han tenido mejores resultados con las resinas intercambiadoras catódicas que anódicas, en las catódicas la especie conductora es el ión hidronio y los aniones son detenidos en las moléculas del polímero. La membrana de 0.6 a 0.8 mm. de espesor, está atrapada entre dos electrodos metálicos muy porosos de Platino.

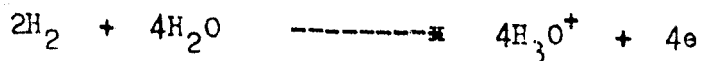
Se alimenta Hidrógeno al ánodo y Oxígeno o Aire al cátodo para su operación, la temperatura está entre los  $20 - 80^\circ\text{C}$ . siendo la reacción total:



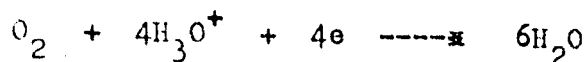
Pero ya que el medio es ácido, por la naturaleza del ión transportador ( que está hidratado ), las reacciones anódica y catódica difieren de las que ocurren en medio alcalino :



Anódica.-



Catódica.-



En contraste con las células  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  alcalinas, aquí se consume agua en el ánodo y se produce en el cátodo de oxígeno. El agua neta formada aparece como pequeñas gotas en la parte posterior del cátodo ( del lado del gas ), es de gran pureza, puede drenarse o evaporarse. El suministro de agua al ánodo puede ser exterior o usar la del cátodo. Se debe tener cuidado para mantener el nivel adecuado de humedad en la membrana, ya que si falta ésta, la resistencia aumenta en forma drástica. Cuando se usa aire como material catódico, se tendrá cuidado con la humedad, tratando de que su humedad relativa sea de por lo menos 25 % para prevenir una deshidratación excesiva de la membrana.

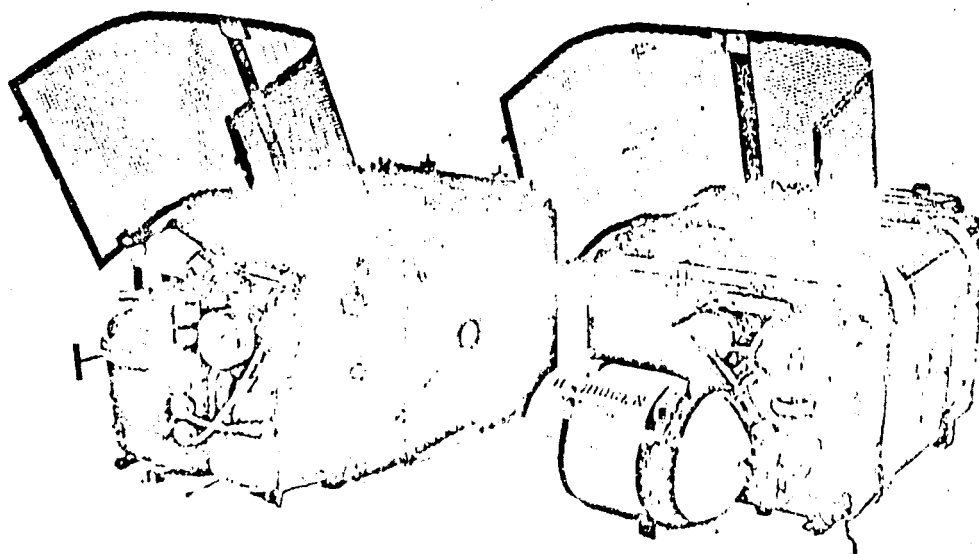
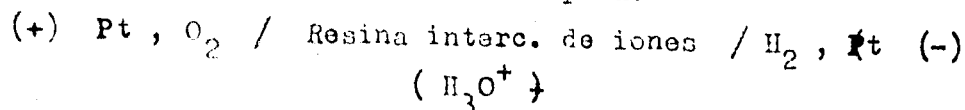


Fig. 4. The General Electric ion-exchange membrane  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  battery for operation on air and either a chemical source of  $\text{H}_2$  (left unit) or compressed  $\text{H}_2$  stored in a steel cylinder (right unit). Courtesy General Electric Company.

Puede ocurrir que parte del Hidrógeno vaya a través de la membrana y reaccione no electroquímicamente con el oxígeno del cátodo, - en presencia del Platino, por lo cual debe tenerse cuidado de quitar el hidrógeno del ánodo cuando no está en uso la pila.



$$E_c = 1.05 \text{ Volts}$$

El voltage dado de circ. abierto, está a una atmósfera de presión usando Hidrógeno y Oxígeno puros.

A continuación se tabulan datos de operación de una pila General Electric, con membrana int. de iones.

Corriente en mA/cm <sup>2</sup>	0	5	10	20	30	40	50	60	70
Voltage, V.	1.05	0.95	0.91	0.87	0.83	0.79	0.75	0.72	0.68

En las celdas producidas por la G. E. , El hidrógeno es suministrado por una fuente química, por ejemplo: reaccionando Boro Hidruro de sodio con Agua, o bien con hidrógeno líquido en tanque a presión de acero. Y con Oxígeno del aire. La pila ha tenido gran desarrollo .

Resumiendo :

Reactivos	.....	Hidrógeno + Oxígeno
Electrodos	.....	Platino poroso
Electrolito	.....	Membrana intero. de iones ( membrana catódica )
Temp. de Op.....		20 a 80°C
Desarrollo	.....	Avanzado
Voltage $E_c$	.....	1.05 Volts
Problemas	.....	Mantener humedad y los propios de cond. sólido.

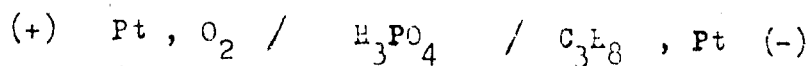
GENERAL ELECTRIC ( HIDROCARBUROS )

También de la General Electric

Ésta ha reportado una pila que consume Hidrocarburos para ser oxidados - electroquímicamente en soluciones ácidas o alcalinas.

Con electrodos porosos que contienen Negro de Platino para el ánodo y el cátodo, a una temperatura de 150°C en una solución -- electrolítica de ácido Fosfórico (  $H_3PO_4$  ).

Se han reportado densidades de corriente de 20 mA./cm<sup>2</sup> - a un potencial de 0.5 Volts, durante la oxidación electroquímica del - Propano.

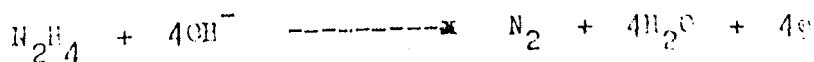


Las pilas con electrolito ácido ofrecen mejores perspec-- tivas que las alcalinas, porque no hay acumulación en el electrolito - de carbonatos, pero a pesar de eso, en la ácida hay problemas de elimi-- nación del CO<sub>2</sub> formado. Su desarrollo es naciente.

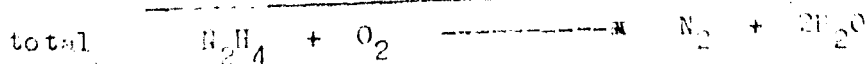
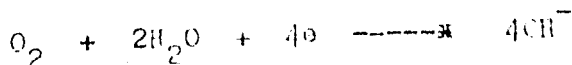
#### HIDRAZINA - OXIGENO

La Allis Chalmers Manuf. Co. en E. U. y la Chloride - Electrical Storage Co. en Inglaterra, han desarrollado una pila de Com-- bustión en la que la Hidrazina se usa como combustible para proporcio-- nar energía eléctrica al oxidarse electroquímicamente con oxígeno en - presencia de una solución alcalina concentrada de KOH como electrolito, y electrodos de un metal poroso o Carbón poroso ( que usa la Chloride ). Las reacciones en la celda son :

Anódica.-



Catódica.-



Proporciona den-- sidades de corriente de 180 mA./cm<sup>2</sup> a 0.6 Volts usando oxígeno puro a una atm. La concentración de Hidrazina en los tanques de alimentación es de 65 % en peso y en la pila de 3 - 2 %.

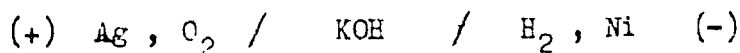
El costo de la Hidrazina la hace cara, sin embargo se justifica cuando en alguna aplicación especial. Aún está en desarrollo

## JUSTI

Pertenece al tipo de  $H_2 - O_2$ , con electrolito acuoso, siendo ésta una solución concentrada de KOH. El ánodo es de Níquel poroso y el cátodo está formado por Plata porosa ( los electrodos son de metal Raney ).

Justi y sus colaboradores han logrado una zona estable para la interfase gas-líquido en el electrodo, mediante la selección adecuada de tamaño y distribución de los poros. Por un procedimiento electrolítico se da la porosidad a los electrodos, se logra mediante la integración de Aluminio el cual es disuelto después, dejando poroso al metal.

Opera a temperatura ambiente, van de 25 a 90°C y presiones de una atm.



$$E_c = 1.1 \text{ Volts}$$

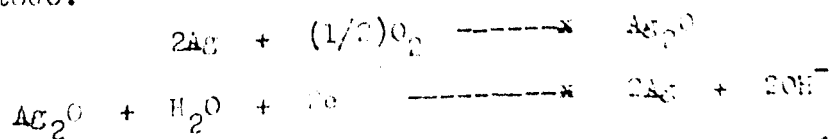
Valor que da cuando se usan

Oxígeno e Hidrógeno puros, a temp. ambiente y una atm. de presión. El hidrógeno debe estar libre de impurezas de  $CO$  y  $CO_2$  que dañan su funcionamiento.

Las reacciones son como las que se muestran en la descripción de la pila de la Union Carbide. También aquí, en la de Justi, se presenta el problema del oxígeno catódico, que en aquella se menciona.

El mecanismo seguido en el cátodo no está perfectamente definido, pero es posible que ocurra primero la oxidación química de la Plata y luego la reducción electroquímica del óxido formado:

Cátodo.-



Siendo el óxido de Plata

un producto intermedio que se forma en la interfase y que prontamente vuelve a su estado metálico al reaccionar electroquímicamente.

Con intensidades del orden de 100 mA. cm<sup>2</sup> ( área aparente ) - se han reportado tensiones de 0.90 Volts permaneciendo constante por mucho tiempo.

El grado de desarrollo ha sido hasta hoy moderado ( 1963 )  
 teniéndose solo datos de laboratorios. Resumiendo:

Reactivos	.....	Hidrógeno + Oxígeno puros
Anodo	.....	Níquel poroso
Cátodo	.....	Plata porosa
Electrolito	.....	Solución concentrada de KOH
Temp. de Op.	.....	25 - 30 °C
Voltage ( $E_c$ )	....	1.1 Volts a temp. ambiente y una presión de 1 atm.
Desarrollo	.....	Moderado
Problemas	.....	Polarización

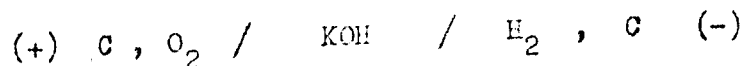
#### NATIONAL CARBON

La National Carbon Co. ha desarrollado una pila del tipo  $H_2 - O_2$  que últimamente ha recibido atención. Los electrodos son tubos de Carbón poroso, impregnados con un catalizador apropiado y, nuevamente, con una solución acuosa de KOH o NaOH.

En una conferencia celebrada en Mayo de 1958, se presentaron los datos que se dan a continuación. Las condiciones de operación están como sigue : Temperatura de 60 - 65 °C , La presión de 150 psi , usando Hidrógeno y Oxígeno puros.

Densidades de corriente en Asp./ ft <sup>2</sup>	10	30	75	100
Voltages, Volts	0.93	0.87	0.78	0.72

Se reportó, que al menos en una versión de dicha pila, se habían tenido operaciones satisfactorias por períodos de más de un año.

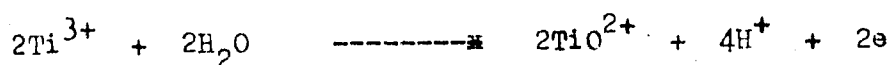


No se da información de la pureza que el Hidrógeno debe tener, por lo menos en las celdas de operación en períodos largos.

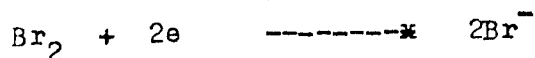
## REDOX

Más que un nombre de una pila, Redox se refiere a un sistema en el que los reactivos de la pila se regeneran a partir de los productos de la pila de combustión y de alimentación constante. La regeneración se lleva a cabo con Hidrógeno y Oxígeno en reacciones químicas, - los Coplees que pueden dar origen a una pila con éste sistema, son numerosos. La General Electric ha experimentado con el siguiente sistema: Reacciones electroquímicas :

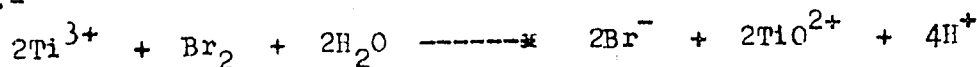
Anódica.-



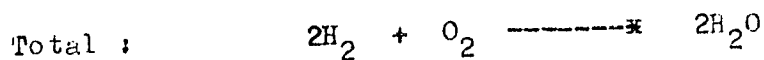
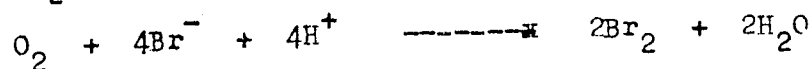
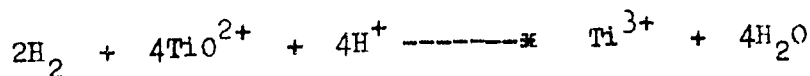
Catódica.-



Total.-



Reacciones de regeneración:



Usa un electrolito de ácido Sulfúrico concentrado, además de los materiales indicados en la reacción.

No ha tenido mucho éxito debido a problemas técnicos en su construcción. Aquí el hidrógeno puede contener impurezas de CO y CO<sub>2</sub> cosa que las celdas de H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> alcalinas no pueden, por provocar problemas en el electrolito.

## SHELL RESEARCH

La Shell Research Limited en Inglaterra ha reportado - una celda del tipo Hidrógeno - Oxígeno que opera con un electrolito ácido (ácido sulfúrico) a temperatura ambiente.

Las particularidades de esta pila, es el uso de electrodos especiales, en los cuales existe una película delgada de un metal poroso sobre un "sustrato" de Plástico poroso. Parecen poder operar a densidades de corriente de 100mA. /cm<sup>2</sup> con voltages de aproximadamente 0.7 V.

#### TASCHEK - WYNN

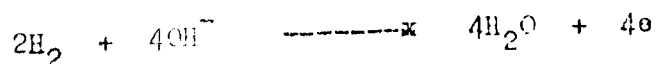
Dentro del campo de las pilas de combustión con electrolito ácido, se pueden mencionar los trabajos de dos investigadores, Tasschek y Wynn, de la armada de los E. U. , que han experimentado con un sistema en el que los electrodos son de Carbón poroso y Platino como catalizador. El electrolito es una solución de ác. Sulfúrico.

Han reportado corrientes de 10 mA. /cm<sup>2</sup> a voltages razonables, por períodos de días de operación

#### UNION CARBIDE

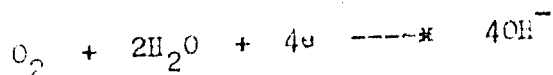
Mucho tiempo ha dedicado la Union Carbide al desarrollo de una pila de combustión del tipo H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> con electrolito acuoso. Los electrodos son de Carbón poroso y la solución electrolítica es de KOH o NaOH concentrada. El carbón poroso anódico, tiene catalizador que favorece la oxidación del Hidrógeno de acuerdo con la reacción siguiente:

Anodo.-



La reacción en el cátodo se efectúa no exactamente como era de esperarse, según la reacción :

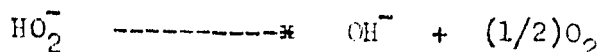
Cátodo.-



Sino que ocurre la formación de un compuesto intermedio que retrasa la acción reductora y que por ello da origen a cierta polarización. La reacción del intermediario, que es un peróxido

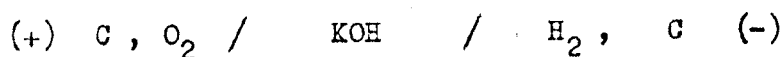


ión perhidroxilo, com--  
 puesto intermediario. Mediante una selección adecuada de catalizador se ha logrado acelerar la descomposición de tal intermediario :



Volviéndose a  
 usar el oxígeno para completar la reacción esperada, la cual consume 4e.

La polarización catódica es la que causa la baja de poten-  
 cial esperado, que es de 1.2 Volts a temp. ambiente, abajo de 100°C y -  
 una atm. de presión. Sin embargo con el uso de buenos catalizadores,-  
 para lograr la rápida descomposición del peóxido formado, se han logra-  
 do en la pila Union Carbide, valores de 1.13 Volts a circuito abierto.



$$E_c = 1.13 \text{ Volts}$$

Un problema frecuente que se presenta, es la disminuición--  
 de la tensión causado por la dilución del electrolito por el agua que -  
 se forma en el ánodo. A bajos niveles de potencia, dicho exceso de -  
 agua, se elimina por evaporación, haciendo circular una mayor cantidad  
 de la necesaria, de Hidrógeno, en la parte posterior del ánodo, con ob-  
 jeto de eliminar el agua que ahí se encuentra, después el gas se seca y  
 recircula.

Esta celda opera en rangos de temperatura de 40 a 60°C por-  
 lo que a bajos niveles de potencia, es posible evaporar. A mayores do-  
 sis de descarga ( mayor potencia ), la evaporación se hace insuficien-  
 te y es necesario recurrir a recircular el electrolito para ajustar su  
 concentración en un evaporador externo ( como se hace en la celda Bacon )

A continuación se dan datos de operación de una celda Union  
 Carbide, que consume Hidrógeno y Oxígeno puros, a una atm. de presión .



Electrolito	Densidad de corriente en mA./cm <sup>2</sup>	Voltage, V. despues del tiempo ( hr )			
		0	1250	2500	5000
NaOH	27	0.85	0.83	0.81	0.76
KOH	54	0.95	0.91	0.83	-
KOH	108	0.86	0.82	-	-

nota.- Estos voltajes incluyen la resistencia interna, la cual es mayor para la solución de NaOH que la de KOH.

Resumiendo:

Reactivos	.....	Hidrógeno + Oxígeno ( puros )
Electrodos	.....	Carbón poroso con catalizador apropiado
Electrolito	.....	Solución concentrada de NaOH o KOH
Temp. de Op.	.....	40 - 60°C
Voltage ( E <sub>c</sub> )	.....	1.13 Volts a temp. ambiente y una atm. de presión
Desarrollo	.....	Avanzado
Problemas	.....	Polarización ( algo ), eliminación de agua.

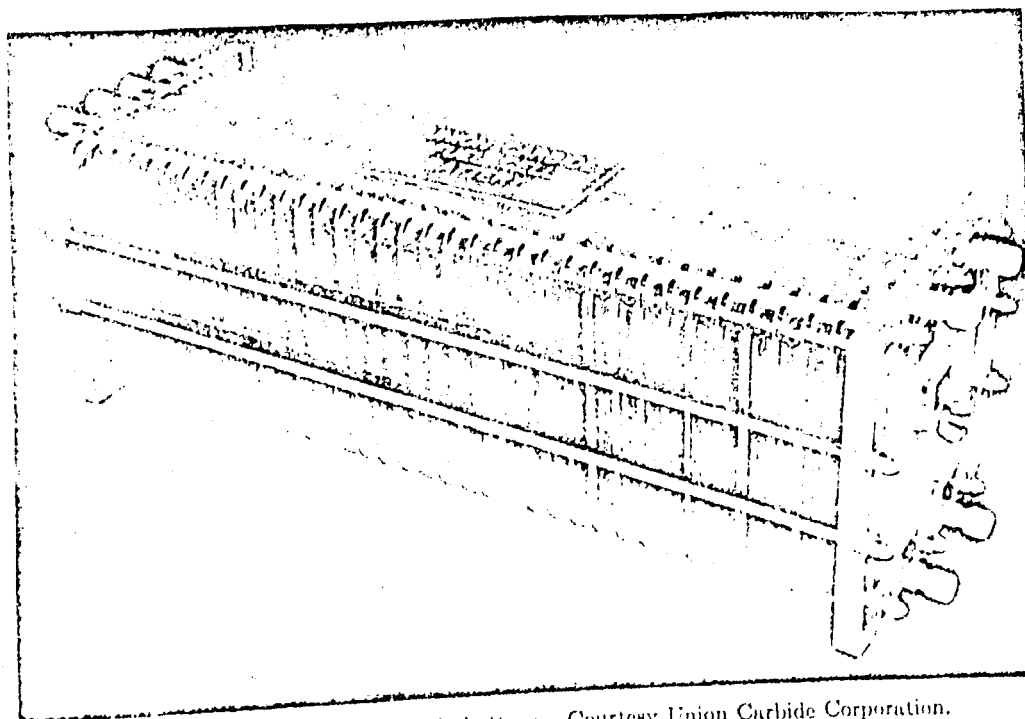


Fig. 2. The Union Carbide H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> battery. Courtesy Union Carbide Corporation.

## BIOCELAS

Como nota de interés, añadiremos a las descripciones de las pilas de combustión, las BIOCELAS, en las que la energía eléctrica se obtiene directa o indirectamente de sistemas biológicos.

Varios grupos de investigación, han intentado desarrollar este tipo de pilas electroquímicas.

En los sistemas Directos, los materiales vivientes, bacterias o enzimas derivadas de bacterias, son usadas directamente como --- " Bioánodo " ( oxidación del combustible en el ánodo por el sistema biológico ) o como " Biocátodo " ( reducción del oxígeno o de cualquier otro material oxidante, por el sistema biológico ) .

En los Indirectos el sistema biológico se usa para regenerar los reactivos anódico o catódico, o ambos, como en la Pila Redox.

Se han reportado Bioánodos que han sido capaces de dar intensidades de corriente relativamente apreciables :

	Oxidación de glucosa con " Clostridium Butiricum " ( bacteria )
BIOANODOS	Oxidación de glucosa con enzimas como la " gluco-oxidaza "
	Oxidación de urea con " ureasa " ( enzima )

El primero y el tercero, pueden considerarse como indirectos, ya que probablemente producen hidrógeno que reacciona después electroquímicamente.

	Reducción de sulfato a sulfuro por " Desulfobivrio desulfuricans "
BIOCATODOS	Reducción de $CO_2$ con alga, en presencia de luz .

En el último mencionado, posiblemente primero ocurre la formación de Oxígeno como intermediario en la acción reductora del biocátodo.

Estos sistemas biológicos están apenas en la fase primaria de desarrollo, solo en laboratorio se han hecho pruebas, y parece ser que algún día se podrán aprovechar los materiales orgánicos de desecho como combustibles en una Biocela, para producir energía eléctrica, con el uso de microorganismos adecuados.

## SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS DE CICLO CERRADO

Otra noticia interesante, en lo que se refiere a pilas de combustión, son ciertos sistemas electroquímicos en los cuales los reactivos alimentados a la pila de combustión, son regenerados a partir de los productos de la misma pila, usando para ello diferentes métodos, como pueden ser :

Regeneración Química.-

Corresponde a la forma ya mencionada en la pila Redox

Regeneración Bioquímica.-

También ya mencionada en las Bioceldas, donde un sistema biológico se encarga de la regeneración

Regeneración Fotoquímica.-

Como ejemplo daremos el uso de energía solar para disociar catalíticamente el agua en  $H_2$  y  $O_2$  para alimentar una pila del tipo Hidrógeno - Oxígeno.

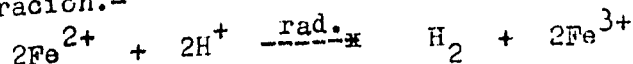
Regeneración Electroquímica.-

Se procede a la electrólisis para producir el combustible. Se puede aplicar este método en momentos en que existe un exceso de energía eléctrica, almacenándola en forma de energía química en los combustibles que después se pueden utilizar.

Regeneración Radioquímica.-

Se aprovecha la energía radioquímica para producir el combustible, por ejemplo :

regeneración.-



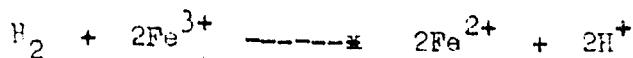
ánodo.-



cátodo.-



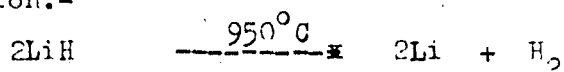
total.-



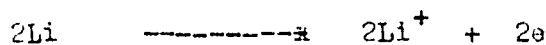
Regeneración Térmica.-

Se usa la energía térmica para disociar los productos de la pila y así volver a alimentarlos. Ejemplo:

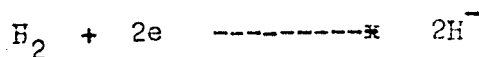
regeneración.-



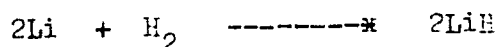
ánodo.-



cátodo.-



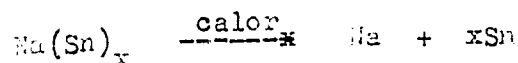
total.-



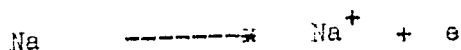
Usando como electrolito una mezcla eutéctica de LiF y LiCl .

Otro ejemplo lo constituye la pila de Amalgama de Sodio, donde en lugar de usar mercurio se usa Estaño ( Sn ) como agente amalgamante, y con energía térmica se efectúa una especie de destilación para separar al Sodio del Estaño. :

regeneración.-



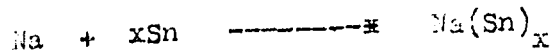
ánodo.-



cátodo.-



total.-



Usando como electrolito, en la pila o sistema anterior, una mezcla fundida de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - Ioduro. Cloruro, o también  $\text{NaCN}$  - Ioduro.

El balance total en estos sistemas electroquímicos de ciclo cerrado, viene a ser una transformación de cualquier tipo de energía en energía eléctrica, hasta ahora las eficiencias han sido muy bajas.



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

1.- Delahay Tobias

" Advances in Electrochemistry and  
Electrochemical Engineering "  
Interscience Publishers  
1962

2.- Denaro A. R.

" Elementary Electrochemistry "  
Butterworths  
1965

3.- Espasa Hijos de J. Espasa

" Enciclopedia Universal Ilustrada  
Europeo Americana "  
Hijos de J. Espasa Ed.  
Barcelona

4.- Gray A. y Wallace G. A.

" Electrotécnica "  
Ed. Aguilar  
México  
1958

5.- Hampel Clifford A.

" The Encyclopedia of Electrochemistry "  
Reinhold Pub. Corp.  
N.Y.  
1964

6.- Kirk Othmer

" Encyclopedia of Chemical Technology "  
Interscience Publishers ( John Wiley & Sons )  
2da Edición

7.- Koehler W. A.

" Principles and Applications  
of Electrochemistry "  
John Wiley & Sons Inc.  
2da Edición  
1943

8.- Lefevre Julián

" Diccionario de Electricidad y Magnetismo "  
Ed. de Bailly - Bailliere e Hijos  
Madrid  
1895

9.- Levine Sumner N.

" Selected papers on new Techniques  
for energy conversion "  
Dover Publications Inc.  
N. Y.  
1961

10.- Mac Innes Duncan A.

" Principles of Electrochemistry "  
Dover Pub. Inc.  
N. Y.  
1961

11.- Mantell C. L.

" Electroquímica Industrial "  
Ed. Reverté  
1953



12.- Mc Graw-Hill

" Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science  
and Technology "

Mc Graw-Hill Book Co. Inc.

13.- Milazzo Giulio

" Electrochemistry "

Elsevier Pub. Co.

1963

14.- Potter E. C.

" Electroquímica "

The Mac Millan Co.

1965

15.- Ullmann Fritz

" Enciclopedia de Química Industrial "

Ed. Gustavo Gili

1955

16.- Villarreal E.

" Fuentes Electroquímicas de Corriente "

Wiley - Lynusa

México

1972

17.- Wood Vinal G.

" Acumuladores "

Ed. Diana

2da Edición

1967

18.- Wood Vinal G.

" Primary Batteries "

John Willey & Sons Inc.

1950