

Método electroquímico de evaluación de aditivos para baterías de plomo-ácido♦

Leonor María Blanco*
Ricardo Flores Lira**

Abstract

A novel electrochemical method that permits us differentiate the behavior of expanders for lead-acid batteries is described in this research. This method is the result of two combined electrochemical techniques applied to the negative electrode. The analysis of the voltammetric and charge transient results, allows for the description of the influence of this additives on electrode operation under high discharge conditions and as consequence to select the best additive for battery operation.

Keywords: lead-acid battery, expanders, cyclic voltammetry, chronocoulometry.

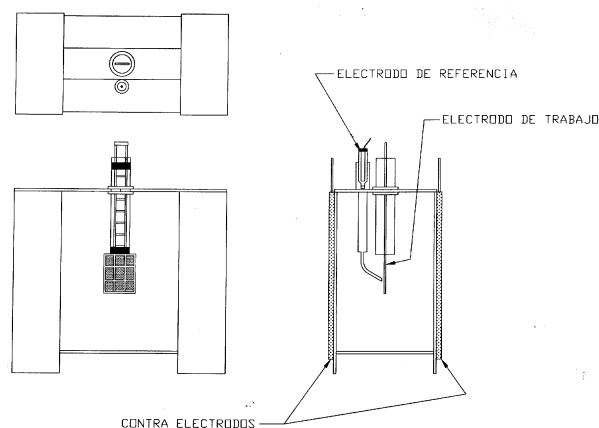
El inestimable valor comercial de las baterías de plomo-ácido ha hecho necesaria la búsqueda de un método rápido y confiable para la evaluación de los aditivos que forman parte de las formulaciones de las pastas que conforman las placas negativas de estas baterías.

Los aditivos de referencia se denominan expansores y su mecanismo de acción ha sido estudiado profundamente por Pavlov¹ quien ha adquirido una vasta experiencia en un largo período de tiempo.²

De acuerdo con los resultados de estas investigaciones, los expansores del tipo lignosulfonato se adsorben fuertemente sobre la superficie del plomo y dificultan la migración de los iones Pb^{2+} a través de esta capa adsorbida. Esta adsorción del expansor sobre el electrodo negativo afecta la oxidación anódica del Pb,³ la reducción catódica del sulfato de plomo,⁴ la morfología de los

cristales de esta sal¹ y la porosidad y área superficial del material de la placa negativa de la batería.^{5,6} En correspondencia con lo planteado en^{7,8} la presencia de los expansores favorece el crecimiento de los cristalitas más pequeños del material activo de plomo poroso e incrementa, en consecuencia, el área superficial activa del electrodo. Estos cristalitas se consumen durante la descarga y se reconstruyen bajo el régimen de recarga.⁹

El incremento de la estructura porosa de la placa por la adsorción del expansor disminuye la polarización del electrodo en la descarga y mejora el comportamiento de la placa negativa particularmente en descargas con altas densidades de corriente, a bajas temperaturas y con altas concentraciones de ácido. Otro efecto de estos aditivos es el incremento del sobrepotencial de hidrógeno con la consecuente inhibición de su descarga.¹⁰



Montaje Experimental

* Facultad de Ciencias Químicas, DES, UANL.

** Enertec de México S. de R.L. de C.V., Mty., N.L. Méx.

♦ Artículo publicado en la revista Ciencia UANL, Vol. II, No. 3.

Mahato¹¹ aplica la técnica de voltamperometría cíclica para evaluar la influencia del expansor en el comportamiento del electrodo negativo y para expresar el efecto de éste, después de un número de ciclos, en términos de relación de capacidades inicial y de descarga del electrodo.

En la referencia¹² se reporta el empleo de una técnica electroquímica que les permite examinar y concluir acerca de la influencia de un expansor en la respuesta potenciodinámica de la placa negativa de la batería de plomo-ácido.

Por su parte, Saakes y Van Duin¹³ describen un método para la selección de expansores e inhibidores basado en mediciones de técnicas de barrido de potencial y de impedancia galvanostática. De acuerdo con los autores, las mediciones de la impedancia a corriente constante, mejora de manera significativa la comprensión de los procesos físicos que tienen lugar durante la descarga en la placa negativa y permite efectuar una adecuada selección del mejor aditivo.

Hall y colaboradores¹⁴ han aplicado técnicas de paso de potencial para estudiar la formación de PbSO₄ en H₂SO₄ al 35% a -18°C en ausencia y presencia de expansores. Los resultados les permitieron proponer un mecanismo de acción del expansor en el proceso de transferencia de carga.

En las referencias¹⁵⁻¹⁷ se publicaron los resultados de la aplicación de las técnicas de barrido de potencial para dilucidar la influencia de diferentes expansores sobre la capacidad de descarga de la placa negativa de este tipo de batería.

El escalamiento de los resultados obtenidos por estas técnicas no siempre es posible garantizarlo, ya que no se tienen en cuenta los efectos de sinergia entre los componentes de la fórmula del expansor, ni el efecto del referido escalamiento. Es conocido, por otra parte, que el comportamiento de un

pequeño electrodo se puede modificar si se efectúa el escalado a la placa negativa de la batería.

De acuerdo con lo reportado hasta la fecha en la literatura, no existe una metodología que permita efectuar la preselección de los posibles aditivos que tome en consideración todos los efectos del expansor y permita un escalamiento a nivel de producción de adecuada confiabilidad.

En este trabajo se presenta un método electroquímico nuevo y sencillo que combina las técnicas de voltamperometría cíclica y de cronocoulometrías de simple y doble paso de potencial, para la selección rápida del expansor de mejor influencia en la respuesta de la placa negativa de la batería de plomo-ácido. La obtención de información en términos electroquímicos de los estados transitorios de carga, tanto de descarga como de recarga, permite efectuar la selección del mejor aditivo comercial para el desempeño de la batería.

Por otra parte, el diseño experimental seleccionado debe proporcionar una mejor correspondencia entre los resultados de laboratorio y producción.

PARTE EXPERIMENTAL

La fórmula empleada para la preparación de la pasta fue la siguiente:

Óxido de Plomo

Agua	100 g
Ácido sulfúrico 1.4 GE	14.3 g
Fibra	12.3 g
Expansor según Fórmula	0.1 g

Para el proceso de formación del electrodo se utilizó una solución de ácido sulfúrico de 1.180 GE (3.15 mol.L⁻¹) con una densidad de corriente de 5.5

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los experimentos se efectuaron en H_2SO_4 1.265 GE ($4.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

El proceso de recarga a corriente constante se aplicó a $5.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ hasta 130% de la cantidad de energía descargada de la placa en la solución de ácido de 1.265 GE.

El electrodo poroso de Pb obtenido fue de 7.3 cm^2 de área con un espesor de 1.3 a 1.5 mm y con aproximadamente 2.5 g de material activo. Como electrodo auxiliar se utilizaron dos placas de Pb/PbO_2 (s), cada una de 174 cm^2 de área y como referencia un electrodo de Hg/HgSO_4 (s), SO_4^{2-} .

Las fórmulas utilizadas para cada uno de los dos expansores de estudio se reportan en la Tabla I.

Tabla I. Composición de los expansores

Proporción del Componente	Expansor A	Expansor B
Sulfato de Bario	1.5	1.5
Carbón	1	1
Lignina A	1	—
Lignina B	—	1
Kg E / 1000 Kg óxido	De 5 a 8	

En todos los ensayos se utilizó la misma fórmula de pasta y sólo se modificó por la cantidad del expansor adicionada en cada aplicación. Todos los electrodos se construyeron siguiendo la misma metodología de curación y formación.

El método electroquímico propuesto consiste en la aplicación al electrodo negativo de la batería de la siguiente combinación de técnicas de paso y barrido de potencial en presencia de los expansores:

1. Paso de potencial de +0.470 V de amplitud (con relación al potencial a circuito abierto) con registro de los estados transitorios de descarga y

2. Barrido de potencial de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para diferentes ciclos de descarga y recarga y monitoreo de los estados transitorios de carga correspondientes.

La aplicación de las técnicas electroquímicas de referencia, se efectuó con un potestostato PAR modelo 273A acoplado a través de una Interfase M273A Power Booster de PAR a un Bipolar Operational Power Supply BOP-20M de Kepco. figura 1.

El número total de ciclos aplicado varió en función de la velocidad de barrido y el último ciclo correspondió a aquél en el que se produjo una afectación visible de la placa.



Fig. 1. Equipo experimental para la aplicación del método electroquímico propuesto.

A partir del análisis por cronocoulometría, tanto de simple como de doble paso de potencial, se pudieron obtener los valores correspondientes a los porcentajes de utilización del material activo negativo (MAN) y de recarga de la placa negativa y finalmente del porcentaje de recuperación de la placa. Los resultados obtenidos del estudio electroquímico, condujeron a la discriminación en el comportamiento de los aditivos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Voltamperometría cíclica

En las figuras 2 y 3 se presentan las curvas corriente-potencial correspondientes a cada expansor obtenidos a las tres velocidades de barrido aplicadas.

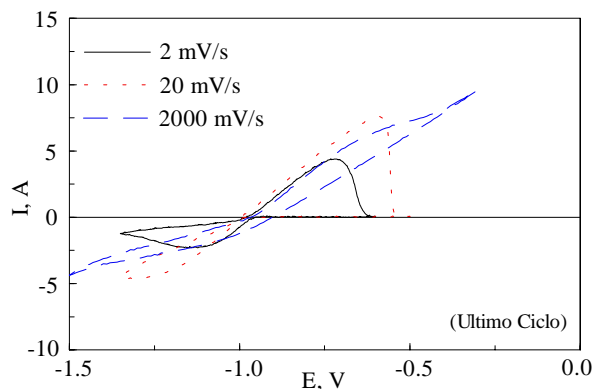


Fig. 2. Influencia de la velocidad de barrido en el comportamiento del expansor A.

El análisis de las mismas revela los siguientes aspectos:

- Los procesos de descarga y recarga en presencia de los dos expansores (oxidación de Pb a $\text{PbSO}_4(\text{s})$ y viceversa, dependen de la

velocidad de barrido aplicada. Lo anterior se traduce en afectaciones en los valores de los potenciales de pico y en el tipo de control de la transferencia de carga en la interfase. (El aumento de la velocidad de barrido provoca un corrimiento hacia valores de potencial más positivos).

- La velocidad de barrido más adecuada (control por difusión y picos bien definidos) es la de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para cada tipo de expansor.

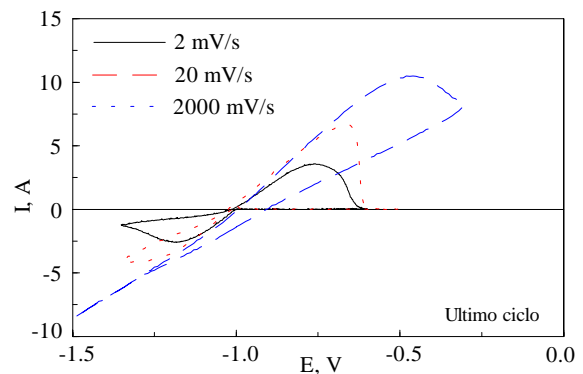


Fig. 3. Influencia de la velocidad de barrido en el comportamiento del expansor B

- Los procesos redox son de naturaleza irreversible dado que las diferencias entre los picos anódico y catódico no se corresponde con la de un proceso reversible (la reducción del Pb^{2+} controlada por la difusión sólo se presenta a $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).
- El comportamiento de los expansores con la velocidad de barrido es similar en cuanto a velocidad del proceso electródico, tipo de control y posición de los picos. Hay, sin embargo, diferencias en las corrientes de pico, siendo el expansor B el que mayor corriente de descarga entrega a cada potencial de pico.

- Como era de esperar, el incremento en la velocidad de barrido aumenta las corrientes de descarga y recarga a cada valor de potencial aplicado.

De acuerdo con estos resultados, la velocidad de barrido seleccionada es la de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y en la figura 4 se muestra la voltamperometría cíclica de los dos expansores para el primer y último ciclo a esta velocidad.

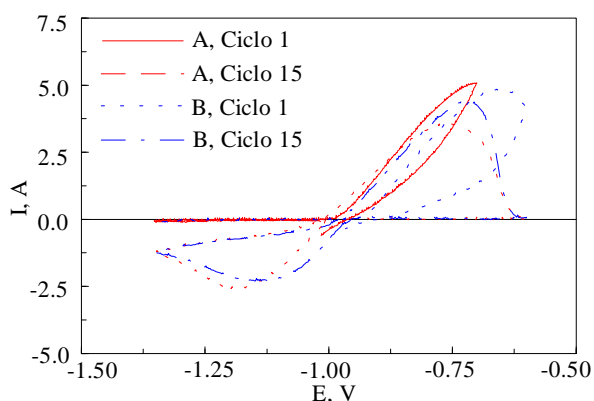


Fig. 4. Voltamperometría cíclica de los expansores A y B, 2 mV/s

Cronocoulometría de simple paso de potencial

En la figura 5 se presentan los estados transitorios de descarga obtenidos en presencia de cada expansor correspondientes al paso de potencial instantáneo aplicado a la placa totalmente cargada.

La observación de esta figura evidencia las diferencias de comportamiento de la placa negativa motivada por la presencia de los diferentes expansores. En particular, el expansor B entrega una carga mayor en el mismo tiempo que el expansor A ante una demanda de corriente instantánea.

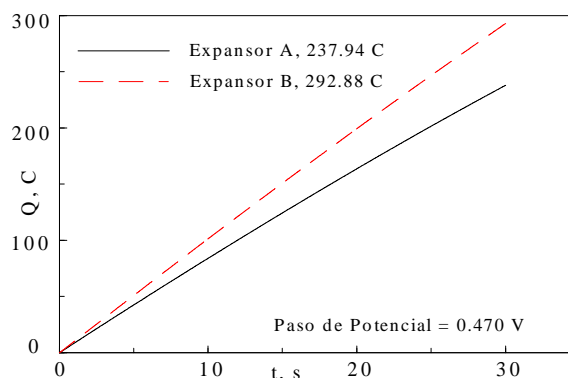


Fig. 5. Cronocoulometría de simple paso de potencial

Cronocoulometría de doble paso de potencial

En la figura 6 se reportan los estados transitorios de descarga y recarga correspondientes a la placa negativa en presencia de cada expansor. El análisis de ésta permite establecer que, si bien ambos expansores presentan poca diferencia en la descarga, el expansor B se descarga más y, por tanto, admite un por ciento de recarga menor.

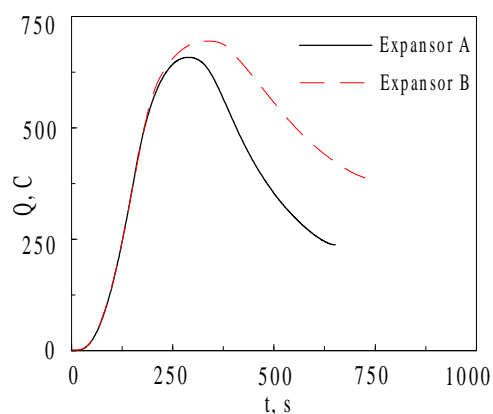


Fig. 6. Cronocoulometría de doble paso de potencial, 2 mV/s

El análisis de las tablas II-IV permite formular conclusiones acerca de las siguientes diferencias de comportamiento de la placa negativa en presencia de uno u otro tipo de expansor:

Tabla II. Por ciento de utilización del material activo

Velocidad de Barrido, mV/s	Expansor A	Expansor B
2000	22.27	19.01
20	34.51	41.24
2	41.80	42.40

Tabla III. Por ciento de recarga de la placa negativa

Velocidad de Barrido, mV/s	Expansor A	Expansor B
2000	22.36	12.82
20	25.45	19.97
2	21.27	21.41

Tabla IV. Por ciento de recuperación de la placa negativa

Velocidad de Barrido, mV/s	Expansor A	Expansor B
2000	100.04	67.44
20	73.74	48.42
2	50.88	50.49

A velocidades de barrido muy elevadas (2000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o demandas de corrientes muy rápidas), el expansor A tiene un mejor comportamiento al involucrar mayor cantidad de material activo; ésto se traduce en un porcentaje de recarga mayor y, por tanto, en un mayor porcentaje de recuperación.

A altas velocidades (20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o demandas de corriente en mayor tiempo que el caso anterior), el expansor A provoca una disminución en el por

centaje de utilización del MAN, lo cual indica que para estas exigencias se seleccione el expansor B.

Finalmente, y como revelan las tres tablas, no hay afectaciones en el comportamiento de la placa negativa por la presencia de ambos expansores siempre que la exigencia de demanda de corriente tenga lugar a velocidades moderadas.

Estos diferentes comportamientos de la placa negativa en presencia de los dos expansores indica la selección de uno u otro expansor en dependencia del parámetro que desee optimizar el fabricante.

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados permite establecer las siguientes conclusiones:

1. El método electroquímico seleccionado, el cual consiste en la aplicación de técnicas combinadas de barrido y paso de potencial, permite discriminar adecuadamente la influencia de la presencia de cada expansor en el comportamiento electroquímico de la placa negativa de la batería.
2. La información cuantitativa obtenida a partir de los estados transitorios de carga de simple y doble paso de potencial, evidencia que las dos ligninas conducen a diferentes comportamientos de la placa negativa a muy altas y a altas demandas de corriente. Así, el expansor A se recomienda para demandas muy altas de densidad de corriente mientras que el B se sugiere para el caso de altas demandas.
3. Las diferentes ligninas no influyen en el comportamiento de la placa cuando las demandas de corriente son pequeñas.
4. La selección de uno u otro tipo de lignina depende del parámetro a optimizar por el fabricante.

5. Con el fin de evaluar la estabilidad química de cada lignina, se debe efectuar el estudio electroquímico de referencia a temperaturas de 40, 75, 0 y -18°C .

REFERENCIAS

1. Pavlov D. en B.D. Nicol y Rand D.A.J. (eds.), *Power Sources for Electric Vehicles*, Elsevier, Amsterdam, 1984, p.11.
2. Bode H., *Lead-Acid Batteries*, J. Wiley, N.Y., 1977.
3. Brennan M.P.J. y Hampson N.A., *J. Electroanal. Chem.*, 48 (1973) 465.
4. Brennan M.P.J. y Hampson N.A., *J. Electroanal. Chem.*, 52(1974) 1.
5. Hampson N.A. y Lakeman J.B., *J. Electroanal. Chem.*, 119 (1981) 3.
6. Pierson J.R., Gurlusky P., Simon A.C. y Caulder S.M., *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1463.
7. Mahato B.K., *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1663.
8. Hampson N.A. y Lakeman J.B., *J. Power Sources*, 6 (1981) 101.
9. Pavlov D., Bashtavelova E. e Iliev V., en Bullock K.R. y Pavlov D. (eds), *Advances in Lead-Acid Batteries*, the Electrochemical Society, Pennington, N.J., 1984.
10. Das K. y Bose K. , *Bull. Electrochem.*, 2 (1986).
11. Mahato B.K., *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1679.
12. Saakes M., van Duin P.J., Ligtoet A.C.P. y Schmal D., *J. Power Sources*, 32 (1991) 25.
13. Saakes M. y van Duin P.A., 41 st. Meeting I.S.E., Checoslovaquia (1990).
14. Hall S.B. y Wright G.A., *J. Power Sources*, 30 (1990) 193.
15. Mohmmadi T. y col., *J. Power Sources*, 40 (1992) 323.
16. Mitchel P.J. y Hampson N.A., *J. Power Sources*, 8 (1982) 197.
17. Kosai M. y col., *G.S. News Tech. Rep.*, 1992, 51 (2) 6.