

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

6

“PRUEBAS DE CARGA Y DESCARGA EN EL
ACUMULADOR DE Z_n - PbO_2 ”

167

T E S I S
Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a:
ROBERTO GALICIA GARCIA

México, D. F.

1976



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.

CLAS. Vesil
ADO. 1926
FECHA At.
PROC. 169



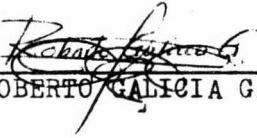
QUINIDA

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE.	PROF. JULIO TERAN ZAVALAETA.
VOCAL.	PROF. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ.
SECRETARIO.	PROF. SILVIA BELLO DE VILLARREAL.
1er. SUPLENTE.	PROF. SILVIA TEJADA DE ORTA.
2o. SUPLENTE.	PROF. FERNANDO ITURBE HERMANN.

TEMA DESARROLLADO EN
EL LABORATORIO DE FISICOQUIMICA V.

SUSTENTANTE:


ROBERTO GALICIA GARCIA

ASESOR:


PROF. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ.

EN FORMA ESPECIAL, AGRADEZCO CON RESPETO AL ING.
ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ POR SU INTERES Y
VALIOSA AYUDA SOBRE EL TRABAJO REALIZADO.

EXPRESO MI AGRADECIMIENTO, AL PERSONAL DE
INVESTIGACION DEL LABORATORIO DE FISICO-
QUIMICA V, POR LA AYUDA PRESTADA DURANTE
EL TIEMPO EN QUE SE DESARROLLO ESTE TEMA.

A MI ESTIMADA FACULTAD DE QUIMICA Y
A SU PERSONAL ACADEMICO.

POR TODOS LOS SACRIFICIOS HECHOS Y POR LA AYUDA
Y ESTIMULOS BRINDADOS INCONDICIONALMENTE,
AGRADEZCO A MIS PADRES, CON CARIÑO Y ADMIRACION:
FELIX GALICIA GARCIA Y
GUADALUPE GARCIA DE GALICIA.

A MIS HERMANOS: JOSE, MANUEL Y MA. ELENA.

A TODOS MIS FAMILIARES.

Al todo Poderoso, que es la
ciencia y la verdad.

A mi esposa, Martha Elba:

Manifiesto con amor, su colaboración para llevar
a cabo este trabajo.

Con cariño a mis hijos: Roberto y

Marco Antonio.

CONTENIDO.

	Pag.
1. Introducción	1
2. El acumulador de plomo-ácido.	4
2.1 Reacción general y su relación con la ecuación de Nernst.	6
2.2 Comportamiento eléctrico.	10
2.3 Tensión de descarga.	11
2.4 Tensión de carga.	13
3. El acumulador de zinc.	16
3.1 Estructura de la celda	19
3.2 Reacciones internas.	22
3.3 Cálculo de la f.e.m. para una celda del acumulador de zinc.	23
4. Pruebas de carga y descarga del acumulador de zinc.	26
4.1 Experiencias con dextrina.	44
4.2 Experiencias en un prototipo de tres celdas.	59
4.3 Cálculo para determinar la capacidad del acumulador Zn-PbO ₂	80
5. Conclusiones.	83
6. Bibliografía.	86

1. INTRODUCCION.

La investigación se forma como consecuencia de la curiosidad unida a los conocimientos del hombre, siguiendo un orden sistemático que permite adquirir nuevas experiencias durante el transcurso de la creación de algo nuevo.

En el campo de la electroquímica, una de las aplicaciones más importantes de la investigación ha sido dedicada a las fuentes electroquímicas de corriente como son: pilas primarias y pilas secundarias, teniendo en consideración el desarrollo de tecnología que a través del tiempo, va optimizandose y en consecuencia da origen a la creación de prototipos, siendo estos más eficientes, más funcionales y con diferentes características a los anteriores.

Las modernas baterías secundarias, incluyen modelos tan diferentes como lo son: plata-zinc, sodio-azufre, níquel-litio y níquel-cadmio, sin contar con el modelo conocido plomo-ácido. En la industria sólo han hallado un amplio uso los modelos plomo-ácido y níquel-cadmio.

El acumulador clásico plomo-ácido, inventado hace más de un siglo, sigue siendo la principal fuente de corriente por medios químicos. Aún cuando hay acumuladores más compactos, mejores y más avanzados que los de plomo-ácido, éstos siguen siendo los más económicos y los más conocidos.

En el diseño de acumuladores, el problema no es producir electricidad, sino más bien, lograr ese fin con un mínimo de tamaño, peso, costo y que las condiciones de operación no sean tan extremas como en otras pilas, por ejemplo, las pilas de combustión y las pilas de tipo iónico como es la sodio-azufre, que trabajan a temperaturas muy altas y cuyo tamaño es voluminoso y pesado, lo que implica obviamente disminuir su densidad de corriente en W-h/Kg.

Los estudios hechos en el laboratorio de electroquímica en la Facultad de Química de la U.N.A.M., se refieren principalmente al sistema $Zn-H_2SO_4-PbO_2$, cuyo objetivo es llegar a un sistema completamente recargable. Las experiencias hechas a partir de la pila primaria han conducido a diferentes formulaciones, que paulatinamente la han transformado en una pila secundaria.

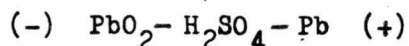
La desventaja de este sistema, es el depósito de zinc durante el proceso de carga y en la formación de trenzas o racimos (arborescencias), que al prolongarse, son capaces de pasar a través del separador y hacer contacto con el elemento positivo, llegando a formar un corto circuito en la celda. El problema principal de ésta pila, el cual requiere estudiar incansablemente, es el proceso de carga, hasta lograr un depósito perfecto de zinc libre de arborescencias, que sea firme y difícilmente se desprenda.

La parte principal de éste trabajo, consiste en - el estudio de las mediciones eléctricas de carga y descarga y en la elaboración e interpretación de sus respectivas graficas, que nos indiquen el comportamiento real de la batería y la aproximación a la optimización total del acumulador $Zn-H_2SO_4$, sulfatos- PbO_2 , compitiendo en un futuro no - muy lejano con el acumulador plomo-ácido y muchos otros que han sido inventados en la actualidad.

2. EL ACUMULADOR DE PLOMO-ACIDO.

Breve historia.- Las pilas citadas anteriormente, consideradas como sistemas secundarios, son sistemas reversibles o acumuladores; dan lugar a la producción de energía eléctrica durante su descarga, pero con posibilidad de regenerarse, aplicando corriente eléctrica del exterior y en sentido contrario, de tal manera que se lleva al sistema hacia sus condiciones originales.

Algunas pilas como las de Gove, no pudieron utilizarse como acumuladores. En 1859, la pila de Gaston Planté se basó en la electrólisis de una solución de ácido sulfúrico, usando dos placas de plomo. En la placa anódica se formó PbO_2 por el desprendimiento de oxígeno, en tanto que en el cátodo sólo se desprendió H_2 . En estas condiciones se obtuvo una pila primaria en base al siguiente sistema



De esta pila podían obtenerse apreciables intensidades de corriente, después se intentó la carga, que se consiguió parcialmente para producir un revestimiento de PbO_2 sobre la placa positiva. Planté vio que aumentaba considerablemente la capacidad de la pila modificando el proceso de carga (lo que hoy recibe el nombre de "formación de la placa").

Camilla Furé, en 1881, hizo una modificación de importancia al acumulador de Planté, al inventar un procedimiento para el empastado original de las placas, consistente en preparar el electrodo positivo con una pasta de óxido rojo de plomo (Pb_3O_4) o minio y ácido sulfúrico, y estructurar a la placa negativa con litargirio (PbO). En estas circunstancias, al efectuar una electrólisis en medio ácido, se forman los electrodos como se requieren para la primera descarga del acumulador, de la misma manera como se hace en la actualidad.

En la última parte de 1881, Volckmar patentó el uso de placas de plomo con numerosos orificios que se llenaban de una pasta hecha de plomo pulverizado mezclado con ácido sulfúrico. Swan obtuvo también una patente sobre una rejilla de estructura celular. Sellon patentó en 1881, una modificación de una rejilla para que retuviera mejor el material activo en su lugar. Se dice que Sellon empleó para esta rejilla la aleación de plomo-antimonio en lugar de plomo puro. La rejilla de Correns, ideada y patentada en 1888, consistía en un doble enrejado cuyas barras tenían sección triangular con vértices hacia dentro, de tal manera que el material activo quedaba fijado firmemente en su lugar.

Desde 1881, las modificaciones hechas al acumula-

dor han sido rapidas debido a que se ha reducido el tiempo requerido para la formación de las placas y gracias también a la creación de motores eléctricos para generar corriente. Muchos de los tipos de placas que se han ideado son de interés histórico, pero sólo algunos de ellos tienen importancia comercial en la actualidad. En diversos libros publicados hace tiempo sobre el tema, han aparecido descripciones detalladas de muchos de ellos, por lo que no es necesario extendernos en su descripción.

A partir de 1900, se mejoraron aún más las baterías estacionarias para servicio de reserva y de regulación, centrales telefónicas y plantas aisladas de energía eléctrica. En ésta época se inventó la batería alcalina de Edison.

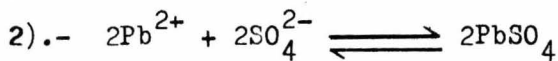
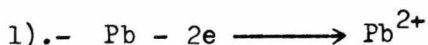
A partir de entonces, se han desarrollado dos tipos fundamentales de acumuladores: los ácidos y los alcalinos.

2.1 REACCION GENERAL Y LA RELACION CON LA ECUACION DE NERNST.

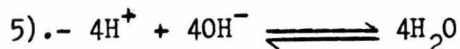
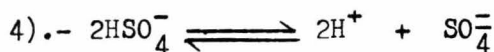
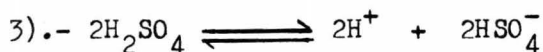
Considerando la ecuación de Nernst, que relaciona los potenciales de las placas con las concentraciones iónicas del electrolito, veremos que al disminuir el número de iones divalentes de plomo, aumenta el voltaje de la batería. Por lo tanto, cuando se agota el PbSO_4 en las placas y dismi

nuyen los iones de sulfato en el electrolito, el potencial de la placa se eleva a un punto en el que ocurrirá la descomposición del agua. La producción de gas se vuelve libre, al final de 6 horas. Los gases liberados son: oxígeno, que se forma en las placas positivas durante la carga, e hidrógeno que se forma en la placa negativa.

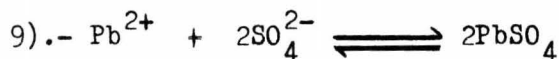
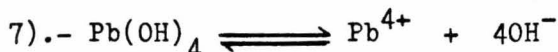
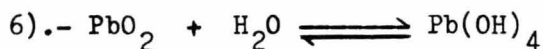
Las reacciones parciales de descarga son las siguientes: en el ánodo,



reacciones en el electrolito,

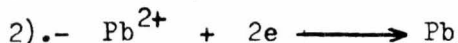
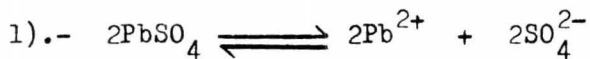


reacciones en el cátodo,

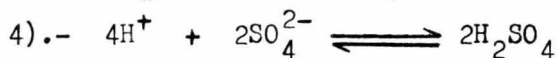
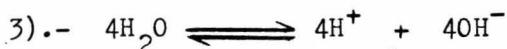


Las reacciones que comprenden la carga, son las

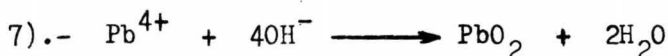
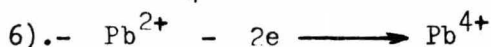
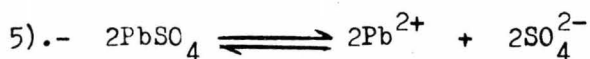
siguientes: en el ánodo original,



reacciones en el electrolito,



reacciones en el cátodo,



Combinando las reacciones positivas y negativas y recordando que el potencial de la pila, es la diferencia algebraica de los potenciales de los electrodos, vemos que la reacción total de la pila puede expresarse simplemente como sigue.



Para el cálculo de la E_c de una celda, considerando la estructura de una de ellas, la fuerza electromotriz estará dada por la expresión general:

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

definiendo E_{red} y E_{ox} en función de sus elementos:

$$E_c = E_{Pb^{4+}, Pb^{2+}} - E_{Pb^{2+}, Pb^0} \quad (2)$$

para el caso de la placa positiva, tendremos:

$$E_+ = E_{Pb^{4+}, Pb^0}^0 - \frac{0.0591}{2} \log. \frac{a_{Pb^{4+}}}{a_{Pb^{2+}}} \quad (3)$$

en tanto que para la placa negativa:

$$E_- = E_{Pb^{2+}, Pb^0}^0 - \frac{0.0591}{2} \log. a_{Pb^{2+}} \quad (4)$$

por lo tanto

$$E_c = E_+ - E_- \quad (5)$$

sustituyendo en las ecuaciones (4) y (5) y teniendo los valores de los potenciales de óxido-reducción tenemos:

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

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

o bien
$$E_c = 1.876 - \frac{0.0591}{2} \log. \frac{a_{Pb^{4+}}}{(a)_{Pb^{2+}}^2}$$

Debido a la imposibilidad de calcular las actividades del $a_{Pb^{2+}}$, se toman datos experimentales que son:

$$E^0 = \pm 0.356 \text{ de oxidación y}$$

$$E^0 = \pm 1.685 \text{ de reducción.}$$

para las reacciones anódicas y catódicas respectivamente.

Por lo tanto:
$$E_c = E_{red} - E_{ox}. \quad (5)'$$

Sustituyendo los datos anteriores en la ecuación (5); tenemos:

$$E_c = 1.685 - (-0.356)$$

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

La teoría comunmente aceptada para el funcionamiento del acumulador Pb-ácido es la del doble sulfato. Las sustancias activas de las dos placas reaccionan con H_2SO_4 del electrolito para formar el mismo producto final, sulfato de plomo.

2.2 COMPORTAMIENTO ELECTRICICO.

Los acumuladores proporcionan energía útil durante su descarga y actúan de manera similar a las pilas primarias, dependiendo de las condiciones en que se lleve a cabo dicha descarga.

Durante la descarga, la caída de la fuerza electromotriz será violenta o paulatina, dependiendo de la magnitud de la resistencia externa.

El proceso de descarga, implica la producción de $PbSO_4$ en las placas y, el aumento de la temperatura obliga al compuesto a microcristalizarse, precipitando con facilidad en el fondo de la caja, ya que durante el proceso de carga no es posible que ese polvo de $PbSO_4$ pueda regenerar -

al compuesto de origen de Pb o $PbSO_4$, lo que consecutivamente produce un rápido deterioro del sistema y, en consecuencia la reducción del tiempo de vida media de la batería.

Las curvas características de descarga a regímenes normales hacen que la batería trabaje durante un tiempo más prolongado, obteniendo curvas estandar como la que se muestra en la siguiente fig. 1

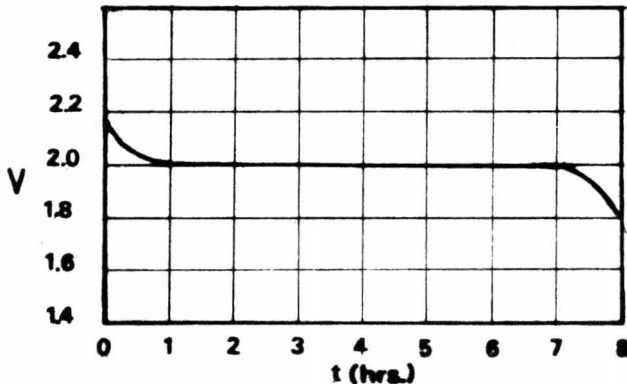


fig.1 Curva estandar de la descarga de un acumulador.

2.3 TENSION DE DESCARGA.

Cuando el acumulador proporciona corriente eléctrica, aparece una caída interna de tensión a causa de la resistencia óhmica del acumulador; la tensión en los bornes es:

$$U = E - (I)(R_i)$$

dónde E .- Tensión en reposo.

I .- Intensidad de corriente.

R_i .- Resistencia interna

A causa del empobrecimiento del ácido, no se mantiene constante la FEM primitiva en los poros de las placas. Al bajar la FEM, tiene lugar una disminución constante de la tensión en los bornes U. Por otra parte, después de cierto tiempo se hace también perceptible el aumento de la resistencia interna ocasionado por la formación del sulfato de plomo, mal conductor. Puesto que la tensión en la primera parte de la descarga (hasta el 10% aproximadamente del tiempo de descarga o del consumo de la capacidad) no se mantiene siempre constante, se ha definido como la tensión inicial la existente una vez consumido el 10% de la tensión total. Para acortar la marcha de la descarga, se ha definido una tensión final de descarga, la cual según el tipo de batería, es inferior a 0.2 ó 0.3 volts a la tensión inicial.

Si se interrumpe la descarga, sube en seguida la tensión en los elementos, ya que desaparece la caída óhmica de tensión interna $I.R_i$, y sigue subiendo poco a poco mientras continúe la compensación del ácido en el elemento, es decir, hasta que la densidad del ácido en el interior de las placas se ha igualado. A esto se le da el nombre de regeneración. De esta manera se puede de la batería de plomo más energía en la descarga ininterrumpida.

Cuando la batería está completamente cargada, apare-

ce frecuentemente, poco después de la conexión de la descarga, una disminución de tensión, de aproximadamente 0.03 volt con respecto a la tensión inicial. En primer lugar se reduce súbitamente la tensión del elemento en el valor $I.R_i$. A continuación cae la elevada tensión de la carga; es un proceso que tiene relación con la capacidad condensiva del acumulador. El proceso anterior de descarga va acompañado por un retraso en la formación del sulfato de plomo en la placa positiva; ésta es una causa de la caída de tensión. El periodo transitorio termina cuando se ha formado aproximadamente del 1 al 2% de la capacidad y entonces se alcanza la tensión inicial teórica. Si después de esto se interrumpe la descarga temporalmente no vuelve a aparecer la caída de tensión.

2.4 TENSION DE CARGA.

En la carga aparece también una pérdida óhmica de tensión que en este caso hace que la tensión suba, ya que I tiene sentido inverso al de la descarga. La tensión en los bornes es por lo tanto

$$U = E - (I)(R_i)$$

La tensión sube inmediatamente después de la conexión, ya que el aumento de la densidad del ácido que tiene lugar durante la carga, en los poros de las placas, conduce

a un constante incremento de la FEM. El retroceso de la tensión debido a la disminución de la resistencia óhmica del elemento en carga creciente es en comparación despreciable.

Cuando la tensión en los bornes alcanza un valor de aproximamente 2.4 volts/por elemento, la mayor parte del sulfato de plomo se ha transformado en plomo (placa negativa) o en óxido de plomo (placa positiva) si las corrientes de carga no son extremadamente altas. Para la tensión llamada "tensión de gasificación", se produce rápidamente la descomposición del agua, ya que la corriente suministrada ya no puede ser empleada en su totalidad en la transformación química de la masa activa. Aquí la tensión aumenta rápidamente a causa de la sobretensión de hidrógeno que aparece en las placas negativas, hasta alcanzar un valor constante, cuya cuantía depende de la intensidad y tipo, así como la edad y temperatura de la batería.

El desprendimiento de gas hace que sean arrastradas partículas de masa en las placas positivas, con lo que se desgastan las placas. Las partículas de masa se depositan en el espacio de sedimentación situado bajo las placas o también, si la gasificación es fuerte, pueden ser expelidas las sustancias hinchantes añadidas a la masa activa en las placas negativas, con lo que el plomo se sinteriza y las pla-

cas pierden su capacidad. Con fuerte gasificación, se forma además en las placas negativas ácido de tan alta densidad (1.30) que el plomo puro se transforma nuevamente en sulfato de plomo, a causa de la producción de calor. Naturalmente la placa negativa no se carga suficientemente (a pesar de la sobrecarga) y se sulfata. El incremento de la temperatura puede tener otros inconvenientes.

La marcha de la tensión del acumulador en la carga se puede hacer patente por medio de características de carga con una capacidad de $K_{10} = 100$ A-h a la temperatura normal de 20°C . La característica para el estado de plena carga ($p = 100 - 120\%$), recibe el nombre de tensión final de carga. Tales características, en unión de los útiles de carga entre otras, sirven para el cálculo del curso de la carga, es decir de los intervalos de corriente y tensión de la carga, en función del tiempo. La siguiente gráfica (fig. 2) nos muestra la obtención de curvas estándar de carga de un acumulador.

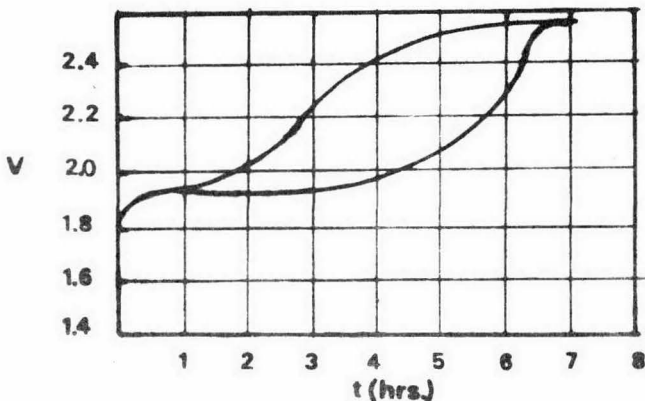


fig. 2

3. EL ACUMULADOR DE ZINC.

Historia.

Se han encontrado muy diversas alternativas tendientes a mejorar el sistema $\text{Pb-H}_2\text{SO}_4\text{-PbO}_2$, entre las que se cuenta el sistema Zn-PbO_2 . Desde el año de 1843, en que Wheatstone hizo sus primeras pruebas con una batería $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4\text{-PbO}_2$, se iniciaron los intentos por conseguir la reversibilidad del sistema, como en el caso del acumulador Pb-ácido. Sin embargo el hecho de que la fuerza electromotriz en el sistema $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4\text{-PbO}_2$ sea superior a los 2.5 volts/celda y la reacción entre el Zn y el H_2SO_4 sea más enérgica, bastó para motivar el desarrollo de la batería aún como pila primaria.

El estudio del sistema zinc-plomo como acumulador, ha tenido gran dificultad en su uso como batería secundaria, considerada finalmente como batería primaria, la cual presentaba las siguientes características: desprendimiento de gas hidrógeno en abundancia y el tiempo de vida de la batería más corto.

Para fines del siglo pasado -1887- ya se utilizaban en los transportes eléctricos urbanos en los Estados Unidos, con el nombre de celdas Main y, durante la segunda Guerra Mundial, se usaron como pilas de reserva en las ins-

talaciones militares. Posteriormente se han desarrollado sistemas de reserva que utilizan como electrolitos, soluciones ácidas a base de sustancias como sulfato ácido de potasio, ácido perclórico, ácido fluobórico, etc., con buenos resultados.

Además otros investigadores, como A. Pouchain en Italia, han trabajado específicamente sobre las baterías basadas en el sistema $Zn-H_2SO_4$ al que han modificado, cambiando la composición del electrolito, aún cuando, al parecer, sin éxito práctico al menos en cuanto al problema de la reversibilidad se refiere.

Sin embargo, la idea de hacer del sistema $Zn-H_2SO_4-PbO_2$, un sistema reversible, siguió en la mente de los industriales al grado de que, durante nueve años, la Electric Storage Battery Company, de Filadelfia estudió el problema de manera intensiva, aún cuando los resultados fueron infructuosos por el sinnúmero de dificultades técnicas implicadas.

Durante el año de 1917, realizaron investigaciones -- para acoplar el sistema zinc-plomo. El zinc ha sido usado como elemento negativo frente al plomo; en donde la superficie de zinc es atacada por el ácido sulfúrico convirtiéndola a sulfato de zinc. El uso del zinc acoplado al plomo, incrementa el voltaje normal de 2.0 a 2.5 volts. Implica también una reducción de peso, porque la placa de zinc puede ser más ligera en compara -

ción a la de plomo, siendo ésta de la misma capacidad.

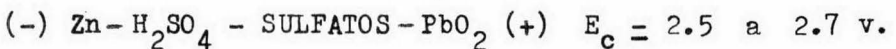
El acumulador de zinc, como una fuente más de corriente electroquímica ha estado mejorando a través de numerosos programas de investigación llevados a cabo en el siglo pasado y en el presente. El sistema $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4\text{-PbO}_2$, por sus características ha sido ubicado dentro del ámbito de las pilas primarias por carecer completamente de un proceso recargable, razón por la cual algunos de los programas de investigación han sido abandonados o suspendidos.

Este trabajo, tiene por objeto, investigar las diferentes alternativas para la formulación de un electrolito y las condiciones necesarias para hacer del acumulador $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4\text{-PbO}_2$ un sistema recargable o reversible para ubicarlo como una batería secundaria.

3.1 ESTRUCTURA DE LA CELDA.

La pila consiste fundamentalmente, de dos electrodos, el electrodo o placa negativa, que es igual a la que usan los acumuladores de plomo-ácido, el electrodo negativo, consiste en una placa de zinc, laminado, químicamente puro y amalgamado con mercurio. Esta pureza es necesaria para prevenir la formación de gas en exceso durante la operación. El funcionamiento de la placa negativa, depende de la amalgama y de los procesos usados en la preparación de la superficie. El electrolito usado tiene concentraciones de 20 a 30% de ácido sulfúrico. La elevación de la concentración produce altas eficiencias en la placa positiva, pero incrementa la polarización en la placa negativa.

El acumulador de zinc, está sustituido por juegos de placas que conforman a los electrodos respectivos y un electrolito de ácido y sulfatos, estructurando el siguiente sistema:



La placa positiva está constituida por un electrodo que es una rejilla de plomo antimonial (7% de Sb, algo de As y Sn). El antimonio proporciona dureza a las placas y el estaño le previene de la corrosión.

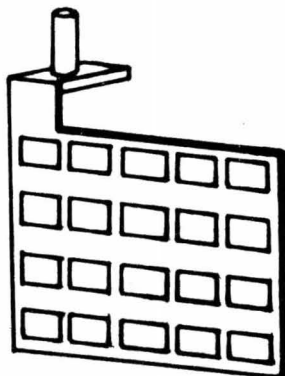


fig.3

La composición de la placa positiva (fig. 6) que debe contener PbO_2 para la descarga, se llena originalmente con una pasta de la siguiente composición:

(Pb_3O_4) Minio	-----	79%
$(d = 1.25 \text{ g/ml.}) H_2SO_4$	-----	20%
$(NH_4)_2SO_4$	-----	1%

La rejilla así preparada, se somete a una electrólisis en solución de H_2SO_4 de densidad $d = 1.25$ a 1.28 g/ml , en la cual se lleva a cabo la siguiente reacción:



el paso de la corriente, es de 3 a 4 días, cuya intensidad I debe ser aproximadamente igual a $I = 0.1 C$, donde C es la capacidad coulombica. Hay fábricas, dónde la formación de las placas se lleva a efecto, sometiendo al acumulador ya construido a una corriente aproximada de 1 ampere por placa, durante 30 horas.

La placa negativa, es un electrodo de zinc cuya pureza es de 99.9% y con un espesor de 1.5 mm (fig. 4)

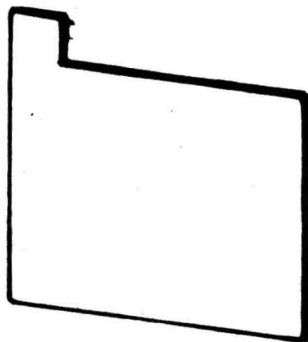


fig. 4

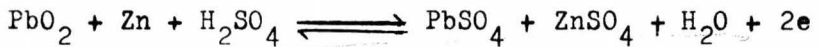
El tratamiento que se les da a los electrodos de zinc, tiene por objeto eliminar la grasa, la mugre y los óxidos presentes en la superficie del electrodo. El tratamiento es el siguiente:

- a).- Pulir las placas con lija y agregando agua, con el objeto de eliminar la mayor parte de la grasa y mugre.
- b).- Los electrodos se hacen pasar por un baño de NaOH al 1% o gasolina blanca con el objeto de eliminar los residuos de grasa y mugre.
- c).- Se prepara una solución de HCl o de HNO₃ 1N los electrodos de zinc, se pasan por un baño de esta solución para eliminar la formación de óxidos sobre la superficie de la placa.

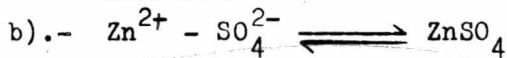
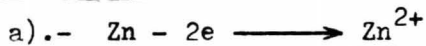
3.2 REACCIONES INTERNAS.

Para explicar el funcionamiento químico, en el interior del acumulador, se han propuesto las siguientes reacciones que ocurren dentro de la primera etapa que corresponde a la descarga.

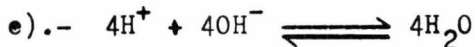
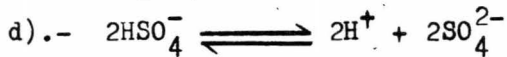
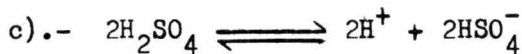
De acuerdo con la reacción fundamental,



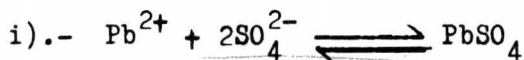
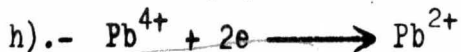
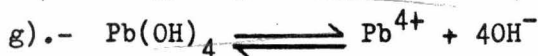
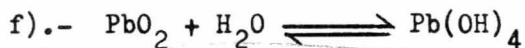
Las reacciones parciales durante el proceso de la descarga, en el ánodo son las siguientes,



reacciones en electrolito,

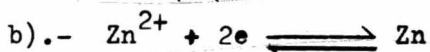


reacciones en el cátodo,

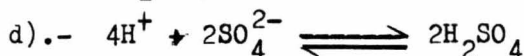
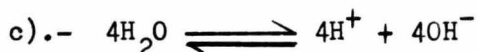


En el proceso reversible, en la etapa correspondiente a la carga, en el ánodo original se describen las siguientes reacciones:

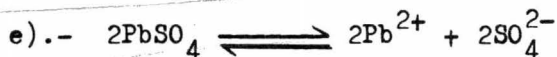
En el ánodo original son las siguientes reacciones,



reacciones en el electrolito,



reacciones en el cátodo original, (ánodo durante la carga)



3.3 CALCULO DE LA FEM., PARA UNA CELDA DEL ACUMULADOR DE Zn.

Considerando la estructura de una de las celdas del sistema, la fuerza electromotriz se determinará por la siguiente expresión:

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

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

considerando las condiciones para el caso de la placa positiva

$$E_+ = E_{\text{Pb}^{4+}, \text{Pb}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log. \frac{a_{\text{Pb}^{4+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}}$$

considerando la E_- para el electrodo de zinc o placa negativa

$$E_- = E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^{\circ}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log. a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Por lo tanto la ecuación para la E_c

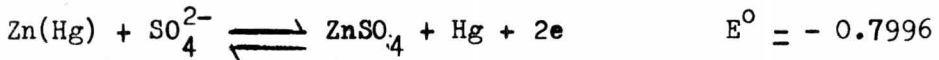
$$E_c = E_+ - E_-$$

Debido a la gran dificultad que existe para la determinación de las actividades $a_{\text{Pb}^{4+}}$ y $a_{\text{Pb}^{2+}}$ la E_c se determina con mayor facilidad a partir de los datos experimentales.

Para la reacción anódica.

Potencial estándar.

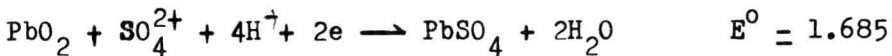
Zn(Hg) forma reducida.



En esta reacción hay presencia de Hg formando una amalgama.

Para la reacción catódica.

Potencial estándar.



Sustituyendo los potenciales estándar para el Zn y para el plomo, la ecuación para la E_c es,

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

$$E_c = 1.685 - (-0.7996)$$

$$E_c = 2.48 = 2.5 \text{ volts.}$$

$$E_c = 2.5 \text{ volts.}$$

La E_c obtenida anteriormente, a partir de los -
potenciales de oxidación y reducción experimentales, será
comparada con la E_c experimental que se obtenga durante la
etapa de pruebas en el laboratorio.

4. PRUEBAS DE CARGA Y DESCARGA DEL ACUMULADOR DE ZINC.

Las pruebas de carga y descarga en pequeñas celdas experimentales, tienen por objeto principal analizar el comportamiento eléctrico del sistema.

(-) Zn - H₂SO₄, sulfatos - PbO₂ (+)
en el cual el electrolito proporciona las características -
iniciales de reversibilidad.

Anteriormente, se hicieron estudios en los que se trabajó con placas de aluminio recubiertas con zinc depositado electrolíticamente, con el objeto de reducir considerablemente el peso del electrodo o placa de zinc. La formación de esta placa implica un tratamiento especial para el aluminio, como es: la placa perfectamente pulida y libre de grasas y, posteriormente el proceso de depósito de zinc electrolítico durante el tiempo de 16 horas para obtener el espesor de 0.7 mm por ambas caras de la placa, de tal manera que ésta tenga un espesor total de 1.5 mm.

Por otro lado, el proceso anterior tiene los siguientes inconvenientes: trabajo muy delicado, dificultad durante el proceso de depósito, pequeñas arborescencias y gran porosidad en la superficie. Esta última implica un posible ataque del electrolito sobre el aluminio que forma el alma de la placa.

Debido a los problemas que implica la placa de zinc con alma de aluminio, se modifica cambiando a placa totalmente de zinc y cuyo espesor es de 1.5 mm.

Las pruebas iniciales se llevarón a cabo a partir de la formulación obtenida en experiencias anteriores con la siguiente composición:

ZnSO ₄	-----	360 g/l.
Na ₂ SO ₄	-----	80 g/l.
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	40 g/l.
H ₂ SO ₄	-----	20 ml/l.

Cada reactivo empleado da características propias al electrolito y cada uno tiene una función específica, y son las siguientes:

- 1).- ZnSO₄ es esencial para un depósito electrolítico de Zn y para la estabilización de la fuerza electromotriz;
- 2).- Na₂SO₄ mejora la conductividad eléctrica del electrolito;
- 3).- Al₂(SO₄)₃ mejora la adherencia del zinc depositado y evita parcialmente las arborescencias;
- 4).- H₂SO₄ es el agente agresivo para atacar al zinc y pasar lo a la solución en forma de Zn²⁺ para formar el ZnSO₄.

Las arborescencias son la formación de cadenas o ramificaciones durante el proceso de depósito de zinc.

Debido a la acidez de la solución proporcionada por la concentración de H_2SO_4 , se observó un ataque vigoroso en las placas negativas de zinc. Por esta razón se prepararon soluciones con un volumen de 100 ml cada una para variar la concentración de $ZnSO_4$ y eliminar el H_2SO_4 , en las cuales se introdujeron pequeñas láminas de zinc. El objeto de esta experiencia consiste en seleccionar una de las 4 formulaciones propuestas, la cual tenga un ataque mínimo en las placas de zinc. Por lo tanto las composiciones son las siguientes en 100 ml. de solución.

Formulación No. 1

18 g. de $ZnSO_4$	por 100 ml
8 g. de Na_2SO_4	por 100 ml.
4 g. de $Al_2(SO_4)_3$	por 100 ml.

Formulación No. 2

9 g. de $ZnSO_4$	por 100 ml.
8 g. de Na_2SO_4	por 100 ml.
4 g. de $Al_2(SO_4)_3$	por 100 ml.

Formulación No. 3

4.5 g. de $ZnSO_4$	por 100 ml.
8.0 g. de Na_2SO_4	por 100 ml.
4.0 g. de $Al_2(SO_4)_3$	por 100 ml.

Formulación No. 4

2.0 g. de $ZnSO_4$	por 100 ml.
8.0 g. de Na_2SO_4	por 100 ml.
4.0 g. de $Al_2(SO_4)_3$	por 100 ml.

De las 4 formulaciones anteriores, la que presentó menor ataque a la placa de zinc, fué la No. 4

Na_2SO_4 ----- 80 g/l.

ZnSO_4 ----- 20 g/l.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ----- 40 g/l.

Durante ésta etapa, las primeras experiencias se trabajarón en ausencia de H_2SO_4 . Posteriormente se hicieron modificaciones a la formulación anterior y se comenzó a trabajar con H_2SO_4 a partir de concentraciones muy bajas.

En base a la formulación seleccionada, se iniciaron las pruebas de carga y descarga, obteniendo los siguientes resultados.

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(3 Amp.)	t(min.)	V	I(2 Amp.)
0	1.52	3.0	0	1.1	2.0
30	1.30	2.5	10	1.15	2.0
60	1.20	1.1	20	1.15	2.0
90	1.20	1.1	30	1.30	2.0
120	1.20	1.1	40	1.40	1.9
150	1.15	0.8	50	1.60	1.8
180	1.1	0.8	60	1.65	1.5
210	1.08	0.6	70	1.70	1.0
240	1.05	0.5	80	1.85	1.0
270	1.05	0.5	100	1.85	1.0

Las graficas de descarga (figs. 1 y 2), nos muestran que la caída de la fuerza electromotriz y la intensidad de corriente, ocurren de manera violenta llevándose a cabo -

en tiempos extremadamente cortos. Por otro lado, el siguiente objetivo, es obtener una fuerza electromotriz de 2 volts como mínimo y una intensidad de corriente mayor a la obtenida en experiencias anteriores.

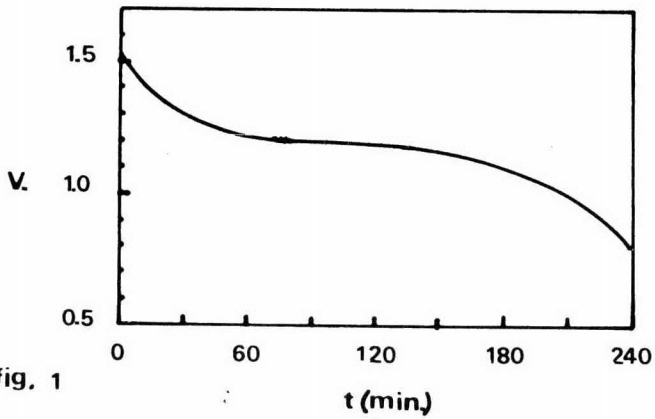


fig. 1

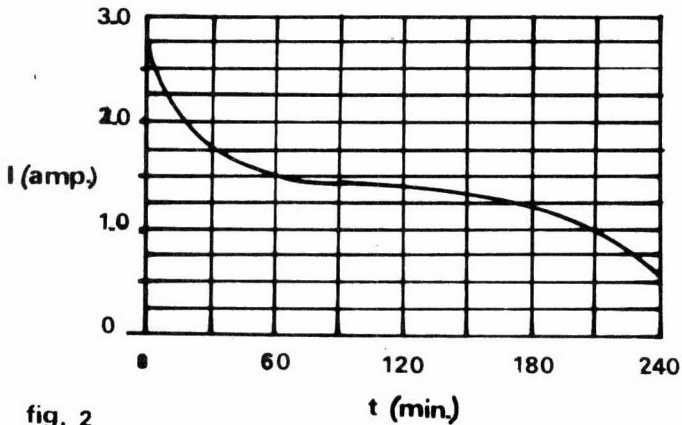


fig. 2

En las graficas de carga (figs. 3 y 4), nos muestra la forma en que aumenta la fuerza electromotriz y la forma en que disminuye la intensidad de corriente durante el transcurso del tiempo. La E_c máxima obtenida es de 1.85 volt y la intensidad de corriente es de 1 amp.

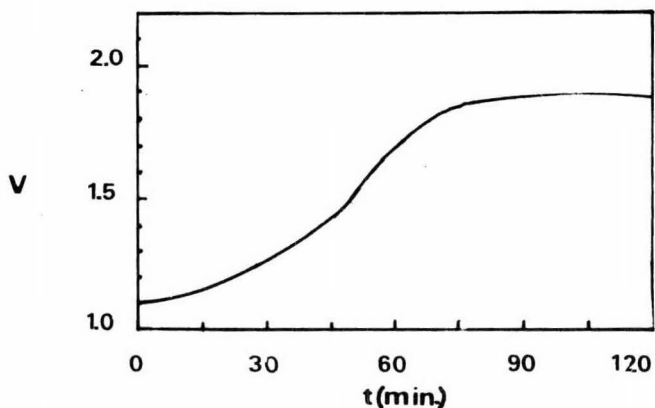


fig. 3

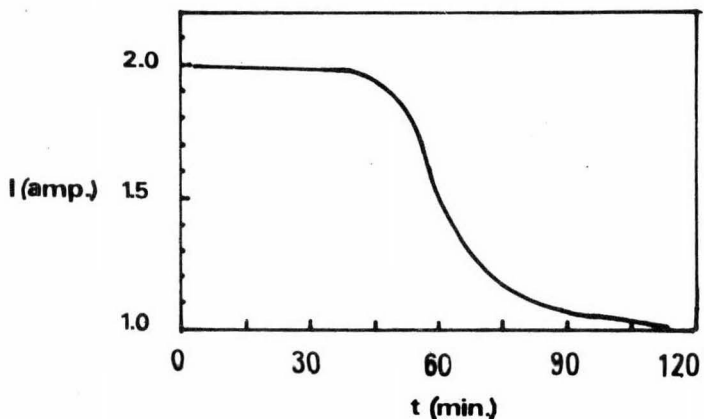


fig. 4

Para llegar a obtener una E_c de 2 volts y una mayor intensidad de corriente, empezaremos por adicionar H_2SO_4 al electrolito y observar el ataque de la solución ácida a las placas negativas de zinc.

Observación.- Los resultados de carga y descarga, se han seleccionado después de varios ciclos de pruebas con cada una de las formulaciones experimentales.

Por otro lado, los diagramas de los circuitos empleados para los procesos de carga y descarga de las pequeñas celdas, son los siguientes: (figs. 5 y 6).

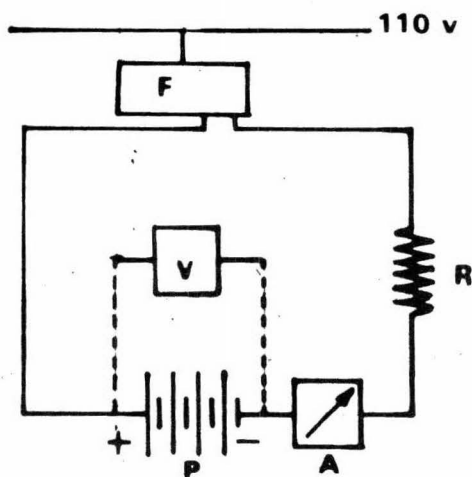


fig. 5

Diagrama del circuito empleado para el proceso de carga de una celda tipo $Zn-PbO_2$

L .- Línea de 110 volts.

F .- Fuente de poder.

R .- Resistencia de 150 a 200 Ohms.

A .- Amperímetro

V .- Voltímetro

P .- Pila

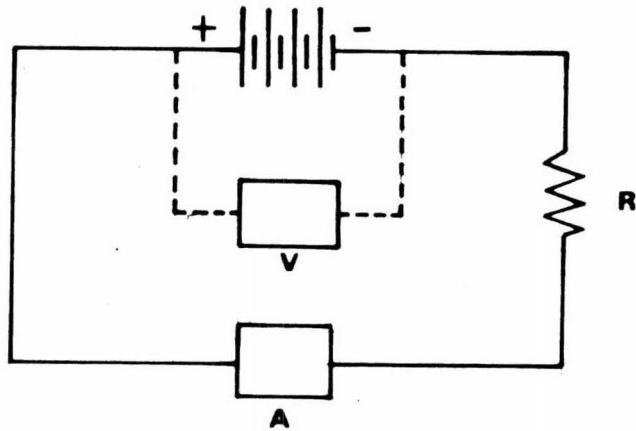


fig. 6

Diagrama del circuito empleado para el proceso de descarga de una celda tipo Zn-PbO₂

P .- Pila

R .- Resistencia

V .- Voltímetro

A .- Amperímetro

Considerando el plan de trabajo, que consiste en el aumento en la concentración de H₂SO₄ por litro de solución, - éste se inicia a partir de 1 ml de ácido correspondiente a la formulación No. 1

FORMULACION No. 1

ZnSO ₄	-----	20 g/l
Na ₂ SO ₄	-----	80 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	40 g/l
H ₂ SO ₄	-----	1 ml/l

Con la composición anterior, se llevaron a cabo una serie de experiencias, de las cuales se han seleccionado los

mejores resultados obtenidos y cuyo reporte es el siguiente: la descarga se inició con una E_c de 2.3 volts, bajando hasta una E_c de 1 volt, durante el transcurso de 360 min.

Por otro lado, la intensidad de corriente parte de 2.25 amp hasta llegar a 0.8 amp durante el mismo tiempo. Los datos de carga y descarga son los siguientes:

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(2.25 A.)	t(min.)	V	I(2 A.)
0	2.3	2.25	0	1.1	2.0
30	2.2	2.20	15	1.2	2.0
60	1.8	1.70	30	1.3	1.7
90	1.5	1.50	45	1.4	1.6
120	1.5	1.40	60	1.6	1.6
150	1.3	1.20	75	1.8	1.6
180	1.2	1.20	90	1.9	1.6
210	1.1	1.20	105	2.0	1.6
240	1.0	1.20	120	2.1	1.6
270	1.0	1.20	135	2.2	1.1
300	1.0	1.20	150	2.3	1.0
330	1.0	0.90	165	2.3	1.0
360	1.0	0.80	180	2.3	0.8
			195	2.3	0.8

Durante la carga, la E_c se inicia en 1.1 volts y aumenta hasta 2.3 volts durante 195 min. La intensidad de corriente en la carga se inicia a partir de 2 amp y baja hasta 0.8 amp. El comportamiento de carga y descarga se observa en las graficas de las figs. 7, 8, 9 y 10.

Las observaciones hechas con respecto a estas experiencias, indican una pequeña actividad energética del electro-

lito sobre las placas de zinc a bajas concentraciones de ácido y en consecuencia la producción de gas hidrógeno.

CURVAS DE DESCARGA

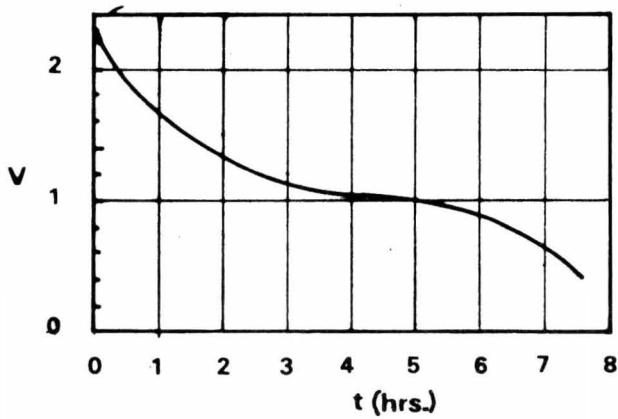


fig. 7

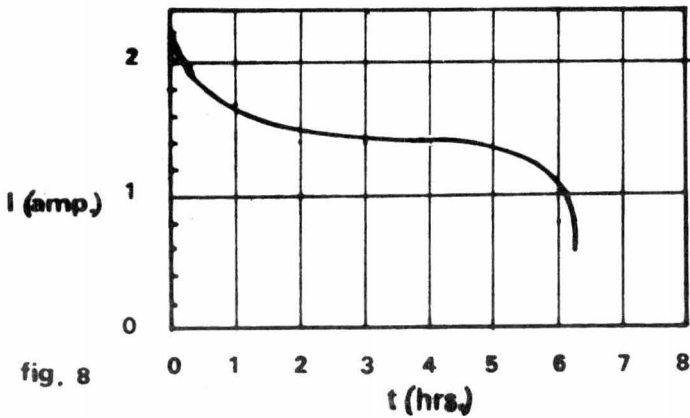


fig. 8

CURVAS DE CARGA

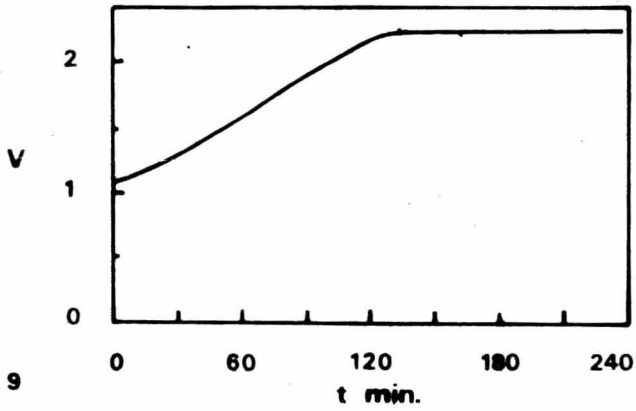


fig. 9

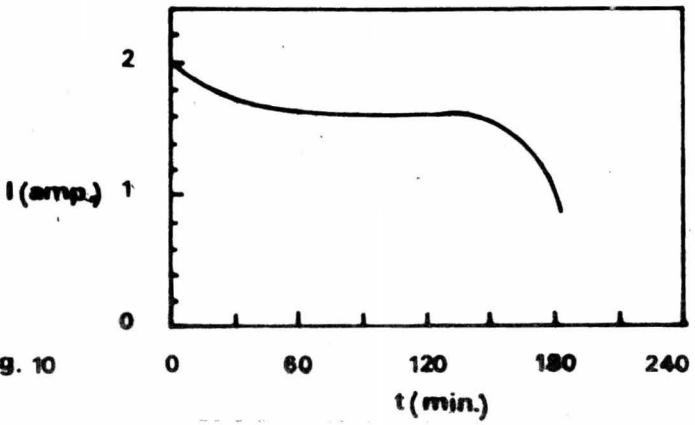


fig. 10

Para mejorar los resultados de las experiencias anteriores, se hace una modificación al electrolito en lo que corresponde al H_2SO_4 . Para esta etapa de pruebas, se adiciona 1 ml para tener una concentración total de 2 ml por litro de solución.

FORMULACION No. 2

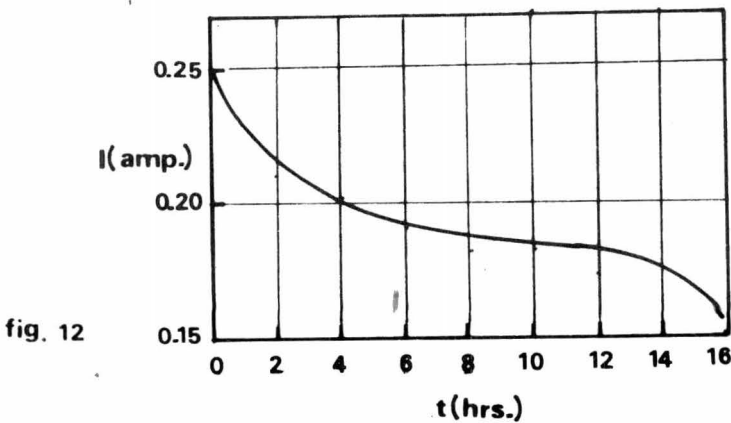
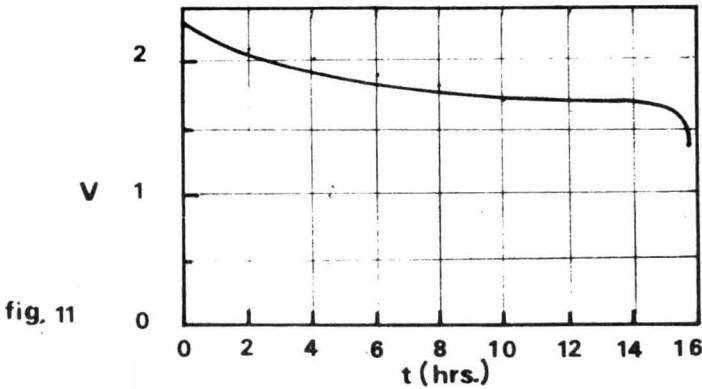
$ZnSO_4$ ----- 20 g/l
 Na_2SO_4 ----- 80 g/l
 $Al_2(SO_4)_3$ ----- 40 g/l
 H_2SO_4 ----- 2 ml/l

En la última experiencia de esta etapa, se obtuvieron las lecturas de carga y descarga, que se reportan a continuación.

DESCARGA			CARGA		
t(hrs.)	V	I(0.25 A.)	t(min.)	V	I(2 A.)
0	2.3	0.25	0	1.0	2.0
1	2.3	0.23	30	1.0	2.0
2	2.1	0.21	60	1.3	2.0
3	2.0	0.20	90	1.8	2.0
4	2.0	0.20	120	1.9	1.8
5	1.9	0.19	150	2.1	1.6
6	1.9	0.19	180	2.1	1.2
7	1.9	0.19	210	2.2	1.2
8	1.8	0.18	240	2.3	1.2
9	1.8	0.18	270	2.3	1.2
10	1.8	0.18	300	2.3	1.2
11	1.7	0.18			
12	1.6	0.17			
13	1.6	0.17			
14	1.6	0.17			
15	1.6	0.16			
16	1.5	0.15			

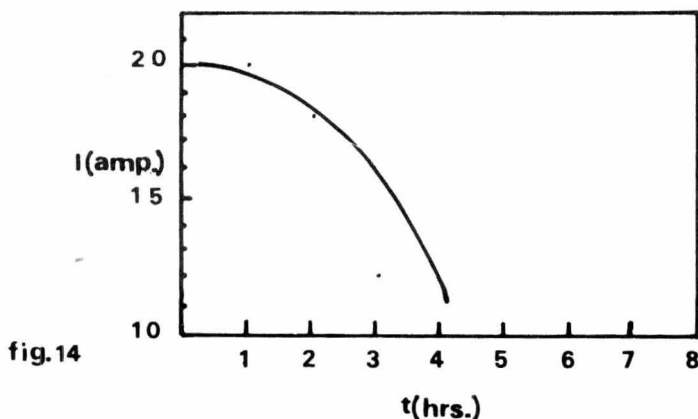
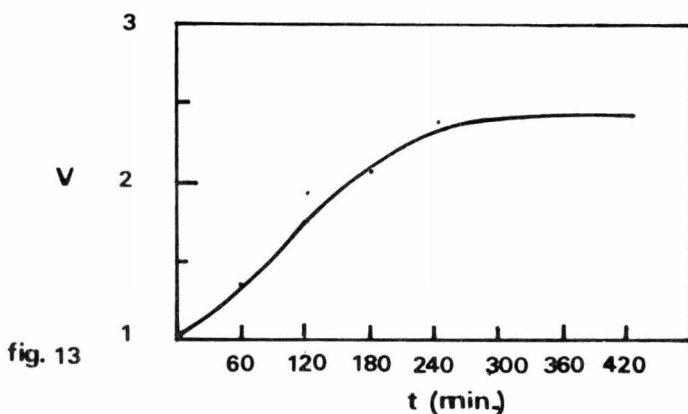
Analizando los datos anteriores de descarga, en las graficas correspondientes (figs. 11 y 12), observamos que baja lentamente la E_c y nos muestra una duraci3n de 16 horas a 1.5 volts. Sin embargo el valor adecuado en el cual se debe de cortar la descarga ser3a en 7 horas y 1.9 volts. Por otra parte, la intensidad de corriente es muy peque1a, debido al valor de la resistencia de 10Ω y en consecuencia su lento decaimiento.

CURVAS DE DESCARGA.



En relación a la carga, ésta se inicia con una E_c de 1 volt y sube lentamente hasta 2.3 volts durante 300 min. donde la E_c permanece constante. Sin embargo la intensidad de corriente se inicia en 2 amp y baja lentamente hasta 1.2 amp durante 300 min. Las gráficas correspondientes (figs. 13 y 14) muestran el estudio del proceso de carga.

CURVAS DE CARGA.



Considerando los valores tan pequeños de la intensidad de corriente en la experiencia anterior, es necesario aumentar la concentración de ácido a 5 ml por litro de solución, para dar al electrolito una mayor agresividad y que se observe en las placas de zinc. Tal modificación presenta la siguiente:

FORMULACION No. 3

ZnSO ₄	-----	20 g/l
Na ₂ SO ₄	-----	80 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	40 g/l
H ₂ SO ₄	-----	5 ml/l

Con la formulación anterior, se llevaron a cabo una serie de experiencias, de las cuales se han seleccionado los mejores resultados, siendo los siguientes:

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(1 A.)	t(min.)	V	I(2.5 A.)
0	2.4	1.0	0	0.88	2.5
30	2.3	1.0	30	1.35	2.5
60	2.2	1.0	60	1.54	2.3
90	2.0	0.9	90	1.58	2.3
120	2.0	0.9	120	1.68	2.2
150	2.0	0.9	150	1.81	2.1
180	2.0	0.8	180	2.20	2.0
210	1.9	0.7	210	2.20	2.0
240	1.8	0.7	240	2.30	2.0
270	1.5	0.6	270	2.30	2.0
300	1.5	0.6	300	2.40	1.9
330	1.5	0.6	330	2.45	1.9
360	1.5	0.6	360	2.45	1.7
390	1.5	0.6	390	2.45	0.5
420	1.5	0.6	420	2.45	0.5

La descarga se inicia con una E_c de 2.4 volts y disminuye hasta 1.5 volts, durante 420 min. como lo muestran las gráficas (figs. 15 y 16). Sin embargo la intensidad de corriente se inicia en 1 amp y disminuye hasta 0.6 amp, durante el transcurso del mismo tiempo.

CURVAS DE DESCARGA

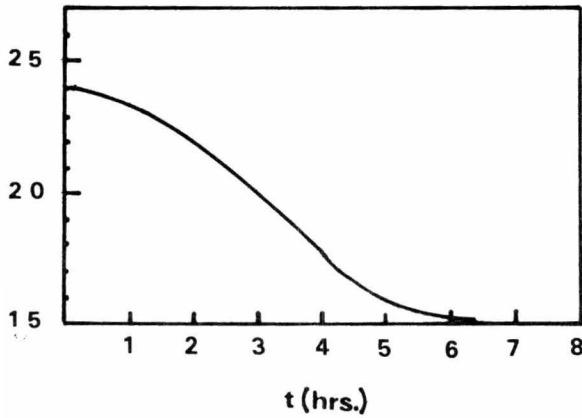


fig. 15

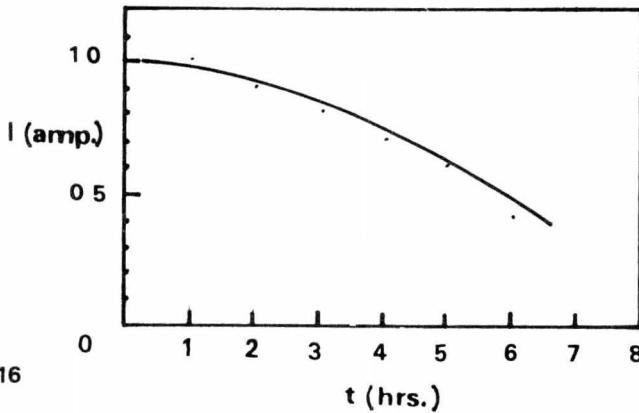


fig. 16

Al terminar la descarga, se observaron las placas positivas de PbO_2 , detectando en ellas pequeñas partículas -- blancas, lo cual nos hace suponer que están compuestas de PbSO_4 .

La carga se inicia, a partir de la E_c de 0.88 volts aumentando hasta 2.45 volts durante 420 min. Y la intensidad de corriente se inicia con 2.5 amp y disminuye hasta 0.5 amp durante el mismo tiempo. Las gráficas (figs. 17 y 18) muestran el proceso de carga.

CURVAS DE CARGA

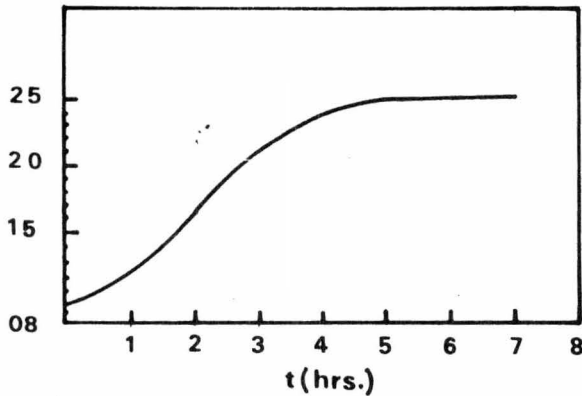


fig. 17

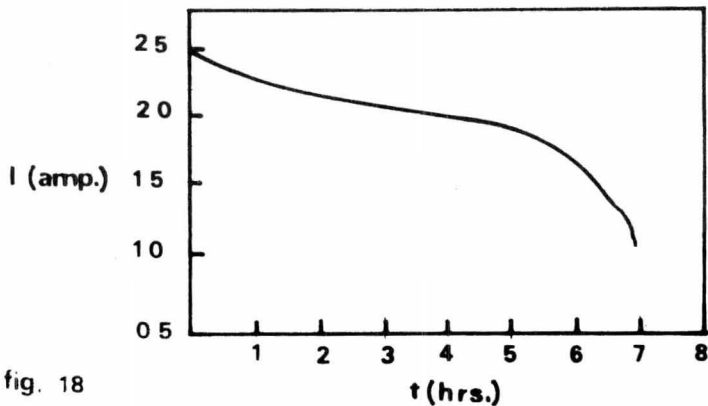


fig. 18

El empleo de la dextrina, considerado para mejorar la estructura física del Zn depositado, es otro componente más de la fórmula del electrolito que en estas condiciones constituye la siguiente:

FORMULACION No. 4

ZnSO ₄	-----	20 g/l
Na ₂ SO ₄	-----	80 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	40 g/l
H ₂ SO ₄	-----	5 ml/l
DEXTRINA	-----	12.5 g/l

Para estas experiencias, se diseñará una pequeña celda constituida por los siguientes elementos:

Placa (-) Una placa de zinc debidamente pulida por ambas caras y contornos y desengrasada con una solución de NaOH al 10%

Placa (+) Dos placas de PbO₂ y

Un juego de separadores entre las placas positivas y la negativa.

Los resultados de carga y descarga óptimos, obtenidos después de varios ciclos de experiencias, son los siguientes:

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(10 A.)	t(min.)	V	I(4 A.)
0	2.3	10.0	0	1.9	4.0
15	1.8	8.0	15	2.2	4.0
30	1.4	5.4	30	2.2	4.0
45	1.2	4.5	45	2.3	4.0
60	1.1	3.1	60	2.3	4.0

Al concluir esta etapa, se examinaron los juegos - de las placas positivas y negativas, llegando a las siguientes observaciones: Durante la carga, empezaron a formarse arborescencias que aumentan durante el transcurso del proceso de carga. Por otro lado, antes de iniciar los procesos de - carga y descarga, se propone la posibilidad de cambiar los separadores por otros de mayor porosidad, con el objeto de aumentar la circulación y difusión del H_2SO_4 y así tratar de eliminar las pequeñas partículas blancas que se forman sobre las placas positivas de PbO_2 .

En base a las características y funcionamiento de la celda, los separadores que más se ajustan a las necesidades requeridas, son los de fibra de vidrio.

4.1 EXPERIENCIAS CON DEXTRINA.

La formación de arborescencias durante el proceso de carga, en las placas de zinc, implica la necesidad de emplear dextrina, la cual nos conduce al planteamiento de nuevas experiencias de gran importancia en lo que se refiere a la estructura física del zinc y fijar otros objetivos como son: perfeccionar el baño galvánico, en lo que se refiere al depósito de zinc sobre la placa negativa y cuyas características sean: consistencia y ausencia de arborescencias.

Al terminar esta experiencia, se extrae de la celda el juego de placas, observando minuciosamente que, su aspecto físico, en lo que se refiere al depósito de zinc, es excelente ya que tiene mayor grado de uniformidad, es más fino y sin arborescencias, como lo muestra la fig. 19. Sin embargo, anteriormente al empleo de la dextrina, el depósito de zinc se presentaba defectuoso, con arborescencias y con facilidad a desprenderse; como lo muestra la fig. 20

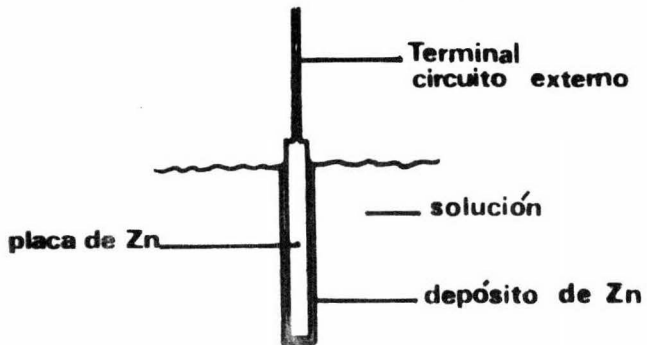


fig. 19 Aspecto físico del depósito de zinc en la placa negativa cuando se ha usado dextrina.

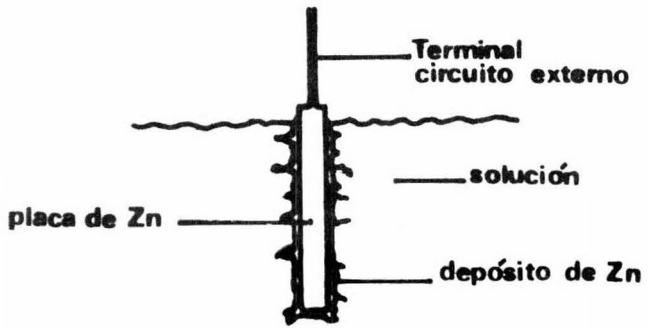


fig. 20 Aspecto físico del depósito de zinc en la placa negativa cuando no se ha usado dextrina.

Con el objeto de incrementar la E_c y la intensidad de corriente, es necesario, proporcionar un medio de mayor agresividad hacia la placa de zinc y para lograrlo, es necesario aumentar la concentración de H_2SO_4 por litro de solución, lo que nos representa en éste caso, la siguiente

FORMULACION No. 5

ZnSO ₄	-----	20 g/l
Na ₂ SO ₄	-----	80 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	40 g/l
H ₂ SO ₄	-----	15 ml/l
DEXTRINA	-----	12.5 g/l

Los resultados óptimos de carga y descarga al llevarse a cabo varios ciclos, son los siguientes:

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(3A.)	t(min.)	V	I(5 A.)
0	2.3	3.0	0	1.3	5.0
30	2.2	2.9	30	1.4	4.8
60	2.0	2.6	60	1.6	4.7
90	1.8	2.4	90	1.6	4.5
120	1.6	2.1	120	2.0	4.2
150	1.35	1.6	150	2.2	2.0
			180	2.2	2.0
			210	2.2	2.0
			240	2.2	1.0
			270	2.3	1.0
			300	2.3	1.0
			360	2.3	0.5

La caída de la E_c de 2.3 volts a 1.35 volts en 150 min. es muy rápida; así como la intensidad de corriente desde 3 amp a 1.6 amp durante el mismo tiempo.

Durante el proceso de carga, la E_c aumenta rápidamente de 1.3 volts a 2.2 y posteriormente a 2.3 volts, durante 360 min., resultado que nos indica una carga rápida y en consecuencia una E_c aparente. Se observaron las placas negativas después de ésta experiencia, y se observó que el aspecto físico del depósito de zinc, no presenta defectos de ninguna naturaleza. Las gráficas (figs. 21 y 22), nos muestran el proceso de descarga de la E_c y de la intensidad de corriente respectivamente.

CURVAS DE DESCARGA

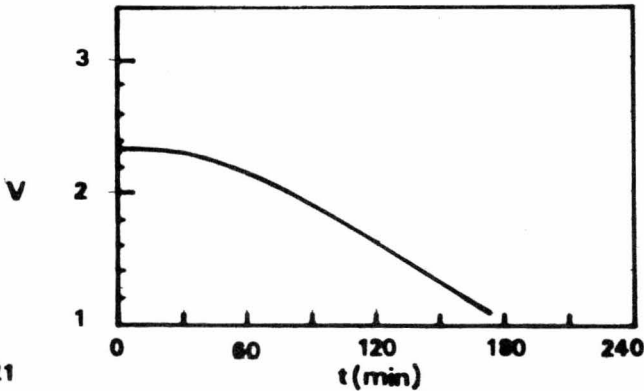


fig. 21

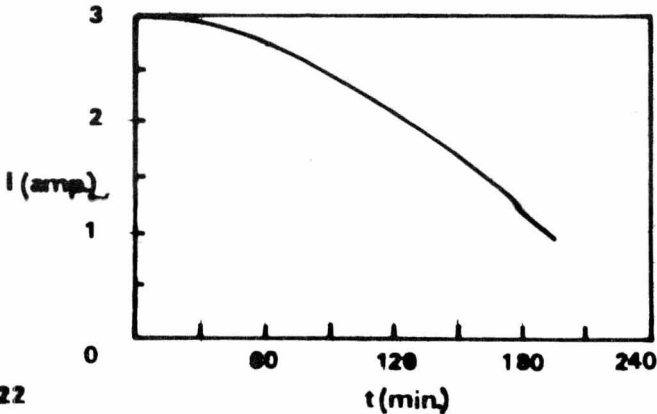


fig. 22

Las gráficas (figs. 23 y 24) nos muestran el proceso de carga de la E_c y de la intensidad de corriente respectivamente.

CURVAS DE CARGA

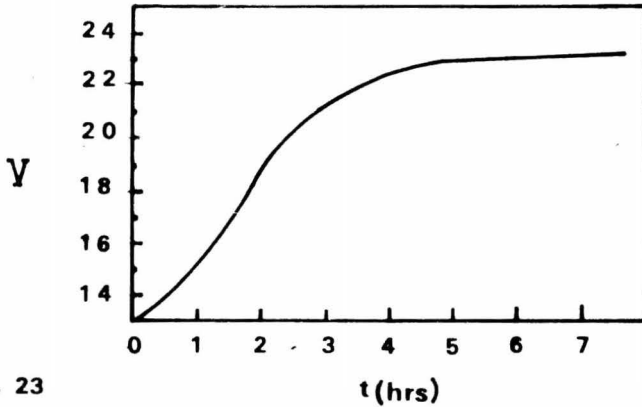


fig. 23

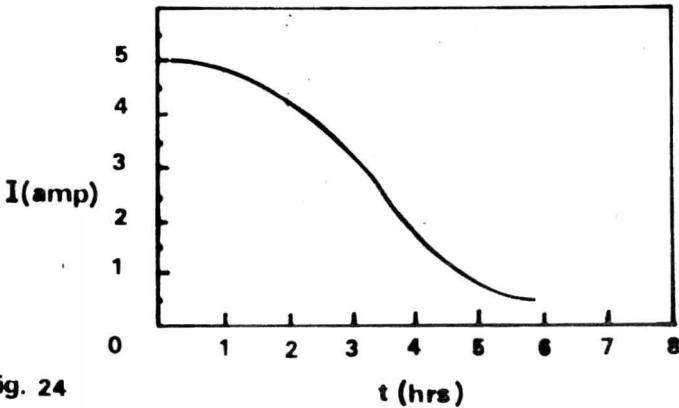


fig. 24

Debido al ataque tan vigoroso de la solución electrolytica hacia la placa de zinc, se ha pensado en usar un inhibidor contra corrosión para zinc, como lo es el sulfato de mercurio.

rio $\text{-HgSO}_4\text{-}$, cuya función específica consiste en formar una amalgama en la superficie de la placa de zinc, para protegerla del ataque del H_2SO_4 cuando la batería se encuentre a circuito abierto. Por otra parte, es necesario incrementar la conductividad y la acidez del electrolito aumentando la concentración de Na_2SO_4 y del H_2SO_4 respectivamente y, con las modificaciones anteriores llegar a la siguiente:

FORMULACION No. 6

ZnSO_4 ----- 20 g/l
 Na_2SO_4 -----100 g/l
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ---- 40 g/l
 HgSO_4 ----- 1 g/l
 H_2SO_4 ----- 30 g/l
 DEXTRINA ----- 12.5 g/l

Los resultados de carga y descarga óptimos después de una serie de experiencias hechas con la formulación No. 6, son los siguientes:

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(3 A.)	t(min.)	V	I(5 A.)
0	2.25	3.0	0	2.1	5.0
30	2.10	3.0	30	2.2	4.5
60	2.0	2.9	60	2.2	4.2
90	1.8	2.8	90	2.2	4.0
120	1.8	2.6	120	2.2	3.7
150	1.6	2.3	150	2.2	3.7
180	1.6	2.3	180	2.3	3.0

El abatimiento de la E_c durante el proceso de descarga, de 2.25 volts a 1.6 volts durante 180 min., sigue -

considerandose rápida (fig. 25). Sin embargo la intensidad de corriente, se inicia a partir de 3 amp y disminuye hasta 2.3 amp, durante el mismo tiempo (fig. 26).

CURVAS DE DESCARGA

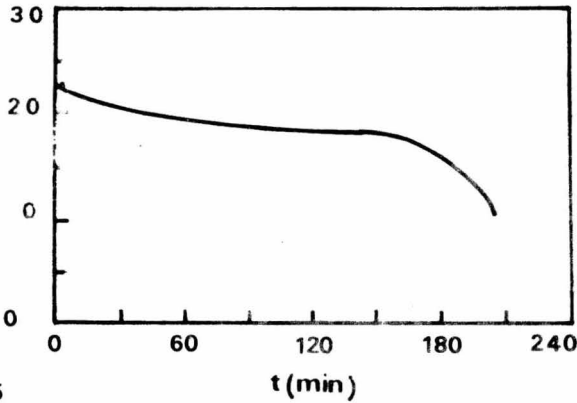


fig. 25

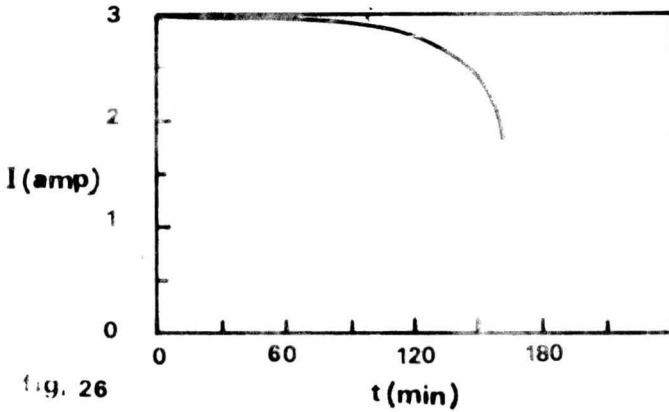


fig. 26

En el proceso de carga, el aumento de la E_c de .1 volts a 2.3 volts, durante el mismo tiempo, como lo muestra la gráfica (fig. 27), y la intensidad de corriente --

CURVAS DE CARGA

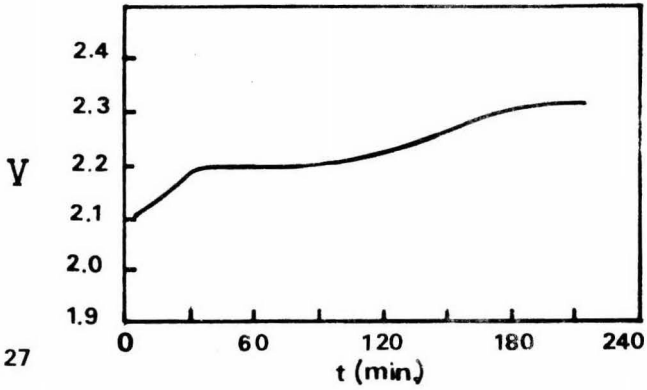


fig. 27

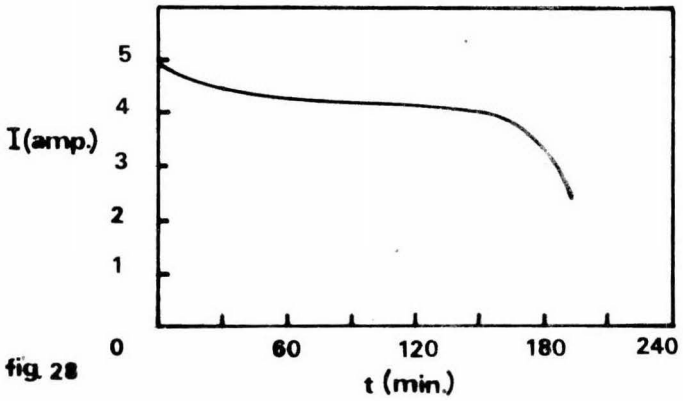


fig. 28

que se inicia a partir de 5 amp y disminuye hasta 3 amp como lo muestra la gráfica de carga (fig. 28).

Al terminar estas experiencias, se extrae la placa y se observa que, las placas de zinc, se encuentran perfectamente limpias, no son atacadas con violencia, la formación de gas hidrógeno es mínima y la descarga se inicia sin dificultades con respecto a la placa negativa de zinc.

Por otro lado, el abatimiento de la E_c y de intensidad de corriente del sistema, se debe principalmente a la formación de pilas internas y a los efectos de polarización, que son muy comunes en electroquímica.

Considerando la protección que se le ha dado a la placa de zinc, con el H_2SO_4 , es necesario aumentar la concentración de H_2SO_4 , por litro de solución, teniendo como principales objetivos, el incremento de la E_c , la intensidad de corriente y el tiempo de descarga.

FORMULACION No. 7

ZnSO ₄	-----	20 g/l
Na ₂ SO ₄	-----	100 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	40 g/l
HgSO ₄	-----	1 g/l
H ₂ SO ₄	-----	60 ml/l
DEXTRINA	-----	12.5 g/l

Los resultados óptimos de carga y descarga son los siguientes:

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(4 A.)	t(min.)	V	I(2 A.)
0	2.3	4.0	0	1.65	2.0
30	2.3	4.0	30	2.0	1.7
60	2.2	3.6	60	2.1	1.7
90	2.1	2.0	90	2.2	1.7
120	1.7	1.9	120	2.3	1.1
150	1.7	1.8	150	2.3	1.0
180	1.5	1.4	180	2.3	1.0

Con los resultados anteriores, llegamos a las siguientes observaciones: a medida que el H_2SO_4 se incrementa, el ataque hacia las placas de zinc se presenta con mayor vigor aumentando también la E_c a un valor aproximado de 2.5 volts y manteniéndolo constante durante el mayor tiempo posible, como lo muestra la gráfica de descarga (fig. 29). Y la intensidad de corriente se abate con mayor lentitud, como lo muestra la gráfica de descarga (fig. 30)

CARACTERISTICAS DE DESCARGA

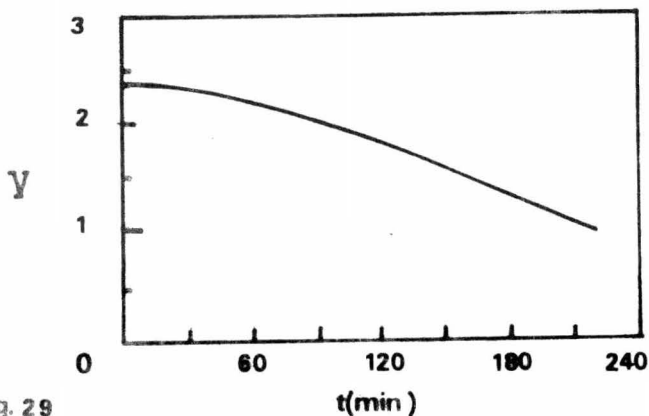


fig. 29

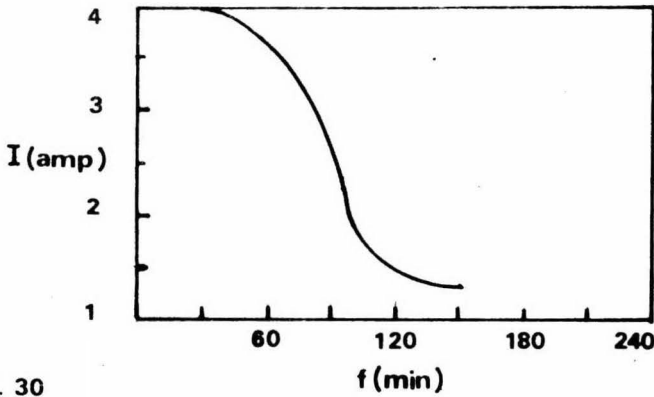


fig. 30

Durante la carga, la E_c aumenta muy rápido, de 1.65 volts a 2.3 volts durante un tiempo de 180 min., como lo muestra la gráfica de la fig. 31. Y la intensidad de corriente, - disminuye lentamente de 2.0 amp a 1 amp, como lo muestra la gráfica de la fig. 32.

CURVAS DE CARGA

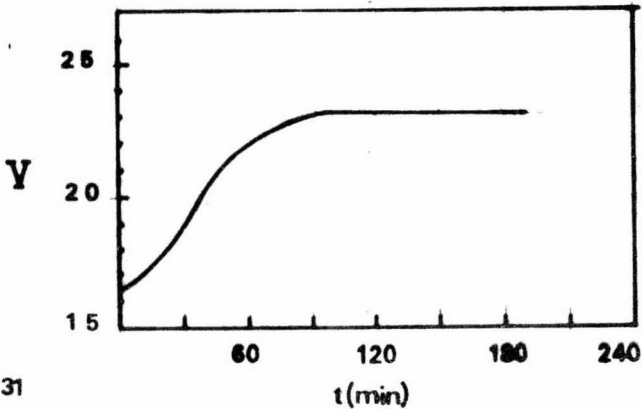


fig 31

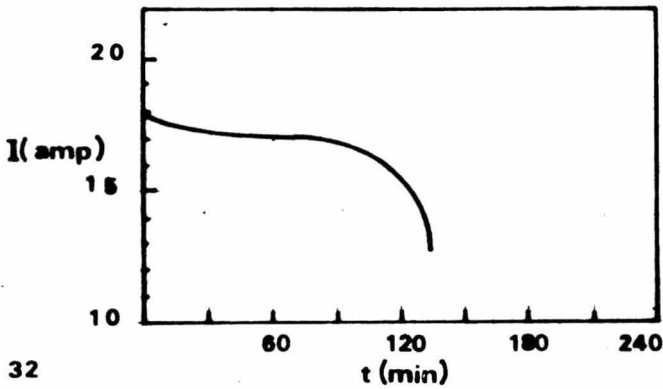


fig 32

Debido al ataque del H_2SO_4 en las placas de zinc, - que se observó en las experiencias anteriores, surge la necesidad de aumentar la concentración de $HgSO_4$ para obtener la protección necesaria en las placas, durante el transcurso de la vida que tenga la celda o batería. Las condiciones de adición del $HgSO_4$ son: usando el mismo electrolito y manteniéndolo debidamente cargado. Se adicionan 2 gramos más de $HgSO_4$ por litro de solución, lo que nos representa tener la siguiente:

FORMULACION No. 8

$ZnSO_4$	-----	20 g/l
Na_2SO_4	-----	100 g/l
$Al_2(SO_4)_3$	-----	40 g/l
$HgSO_4$	-----	3 g/l
H_2SO_4	-----	60 ml/l
DEXTRINA	-----	12.5 g/l

El ataque por el H_2SO_4 en las placas de zinc, es de menor intensidad iniciandose así otra etapa de experiencias, obteniendo los siguientes resultados óptimos de los procesos de carga y descarga.

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(3 A.)	t(min.)	V	I(3 A.)
0	2.3	3.0	0	2.0	3.0
30	2.2	3.0	30	2.3	2.7
60	2.2	3.0	60	2.3	2.5
90	2.1	3.0	90	2.3	2.3
120	2.0	3.0	120	2.3	2.0
150	1.9	3.0	150	2.4	1.9
180	1.8	3.0	180	2.4	0.5
210	1.5	2.6	210	2.4	0.3
240	1.4	2.0	240	2.4	0.3

Durante el proceso de descarga, la E_c se inicia a partir de 2.3 volts y disminuye hasta 1.4 volts, durante el tiempo de 240 min. -4 horas- como lo muestra la gráfica de la fig. 33. Sin embargo, la intensidad de corriente se inicia en 3 amp y disminuye hasta 2 amp durante el mismo tiempo como lo muestra la fig. 34.

Para el proceso de carga, la E_c se inicia en 2.0 volts y sube hasta 2.4 volts, durante el tiempo de 240 min. - como lo muestra la gráfica de la fig. 35. Sin embargo la intensidad de corriente de 3 amp disminuye hasta 0.3 amp lo que

GRAFICAS DE DESCARGA

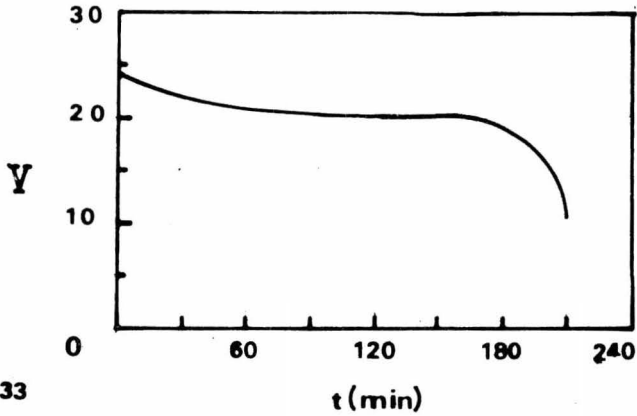


fig 33

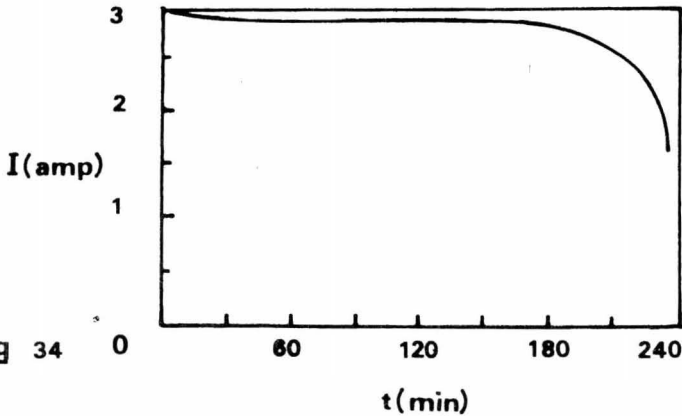


fig 34

hace suponer que llega a una carga aproximadamente completa, como lo muestra la gráfica de la fig. 36.

Las observaciones a las placas negativas de zinc después de las pruebas, indican que el aspecto físico, se encuentran libres de arborescencias y con gran penetración del mercurio en la formación de la amalgama contra la corrosión.

Los resultados de las experiencias anteriores, en cuanto a la formulación y pruebas de carga y descarga, establecen las bases para la optimización de la composición del electrolito y del máximo rendimiento de la batería.

El programa de experiencias que se llevará a cabo, tendrá como principal objetivo diseñar y construir un prototipo constituido por tres celdas y con la siguiente estructura: 7 placas positivas de PbO_2 y 6 placas negativas de zinc, formando así una celda.

GRAFICAS DE CARGA

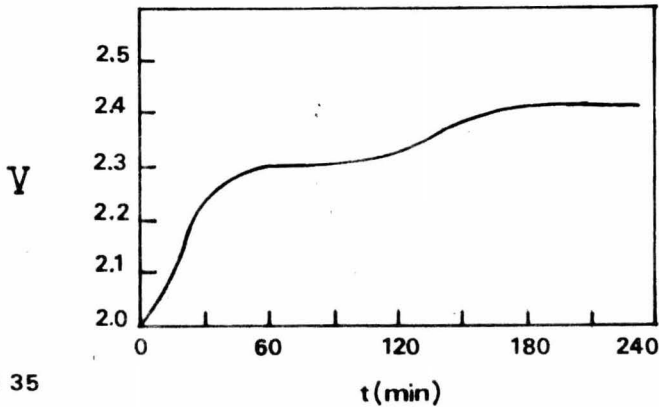


fig 35

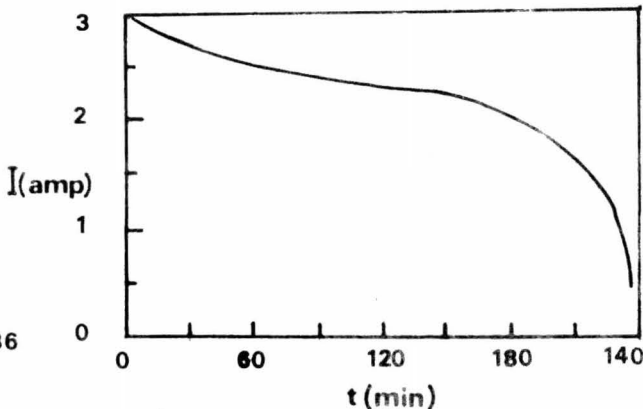


fig 36

4.2 EXPERIENCIAS EN UN ACUMULADOR PROTOTIPO DE TRES CELDAS.

Durante esta etapa, el objetivo que se pretende, es la optimización de la composición del electrolito, en base a los estudios y a los resultados de los datos experimentales - obtenidos anteriormente, los cuales se analizarán y ajustarán para ser aplicados a un acumulador prototipo de tres celdas.

La estructura de cada celda del acumulador prototipo, consta de 7 placas positivas de PbO_2 normales para acumulador Pb-ácido, 6 placas negativas de zinc y separadores de hule microporoso, que desempeñan la función de un verdadero - aislante. Las nervaduras de los separadores, tienen por objeto dar mayor fluidez de salida al gas hidrógeno generado en las placas del acumulador.

El sistema específico, para el acumulador de zinc, es el siguiente:



La composición del electrolito, no tiene modificaciones, en lo que se refiere a componentes, pero sí, en cuanto a cantidades. El bajar la concentración del $ZnSO_4$ de 20 a 10 g/l de solución, tiene por objeto evitar la saturación del electrolito y la cristalización, siendo ésta un problema que trae como consecuencias, la destrucción de las placas positi-

vas de PbO_2 por la incrustación de los cristales de $ZnSO_4$ en la pasta activa, y por otro lado, el incremento del proceso de corrosión en las placas negativas de zinc, a tal grado, -- que se llega a ocasionar la destrucción total de las placas.

FORMULACION A₁

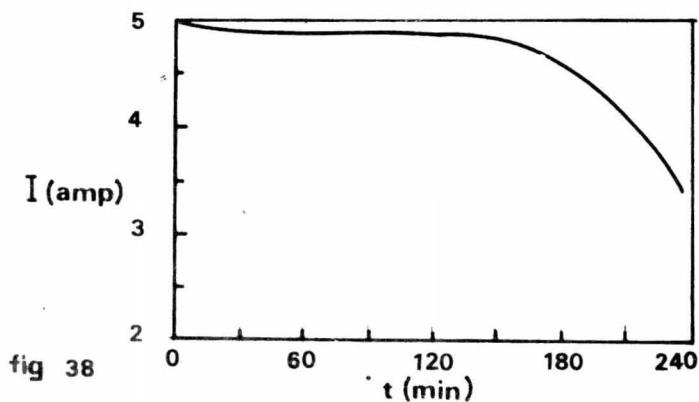
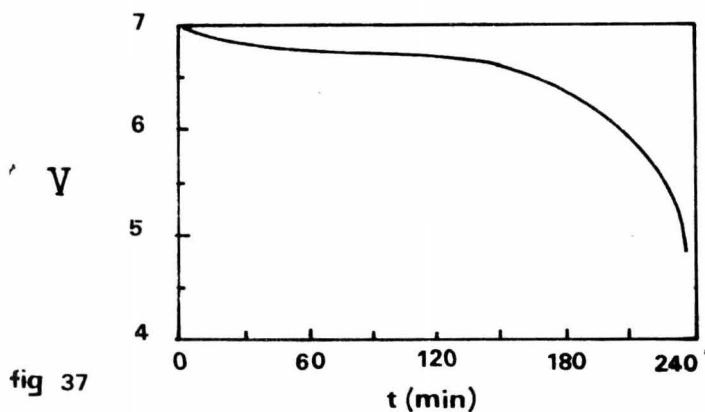
ZnSO ₄	-----	10 g/l
Na ₂ SO ₄	-----	100 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	40 g/l
HgSO ₄	-----	3 g/l
H ₂ SO ₄	-----	60 ml/l
DEXTRINA	-----	12.5 g/l

La primera experiencia de descarga se llevó a cabo con una lámpara, bajo las siguientes condiciones: E_c de 6.6 volts e intensidad de corriente de 4 amp durante un tiempo de 4 horas. El proceso de carga se inició a una E_c de 7 volts y una intensidad de corriente de 40 amp, iniciandose posteriormente el siguiente ciclo de descarga y carga.

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(5 A.)	t(min.)	V	I(6 A.)
0	7.0	5.0	0	4.0	6.0
30	7.0	5.0	30	5.0	6.0
60	6.6	5.0	60	5.2	6.0
90	6.5	5.0	90	5.4	6.0
120	6.5	5.0	120	5.8	6.0
150	6.0	5.0	150	5.0	5.5
180	5.5	4.5	180	6.0	5.5
210	5.0	4.0	210	6.0	5.5
240	4.5	3.5	240	6.0	5.0
270	4.3	2.8	270	6.0	4.8
			300	6.0	4.5
			330	6.0	4.0
			360	6.2	3.0
			390	6.2	1.0

La prueba se inicia con el proceso de descarga en las condiciones de $E_c = 7$ volts y de la intensidad de corriente de 5 amp, manteniendose constante durante 30 min. y 150 - min. respectivamente, como lo muestran las graficas 37 y 38.

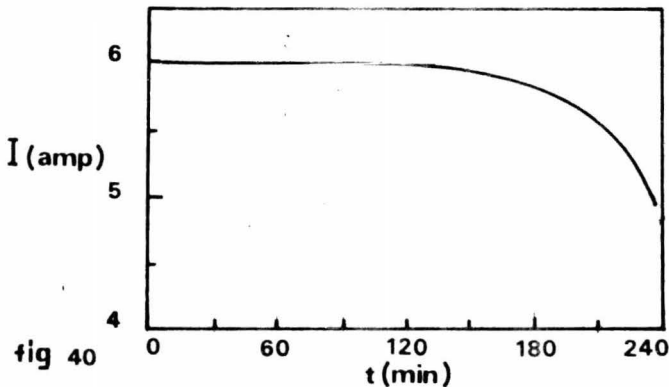
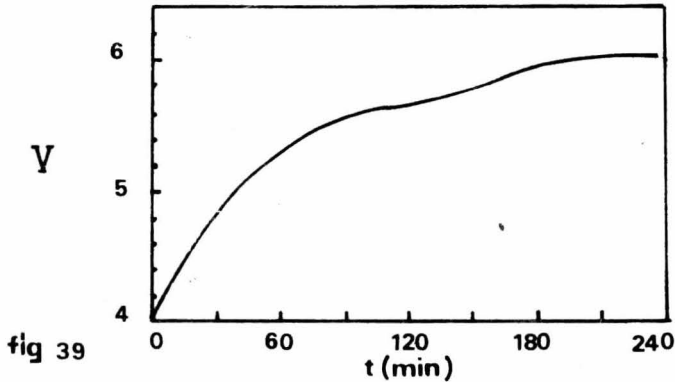
GRAFICAS DE DESCARGA.



El proceso de carga, se inicia con una E_c de 4 volts y aumenta hasta 6.2 volts durante 360 min., como lo muestra la

la gráfica 39. Sin embargo, la intensidad de corriente, se inicia a partir de 6 amp y disminuye hasta 1 amp, como lo muestra la gráfica 40.

GRAFICAS DE CARGA



Al terminar esta prueba, se hicieron las siguientes observaciones: durante esta etapa, el acumulador prototipo ha llegado a un equilibrio parcial después de varios ciclos, y considerando que una celda tiene 2.5 volts de salida teórica-

y que la estructura de la batería es de 3 celdas, se deberían obtener 7.5 volts, hecho que no ocurre, razón por la cual debemos pensar en aumentar la concentración de H_2SO_4 , con el objeto de proporcionar mayor agresividad al electrolito para -- atacar con mayor eficiencia a las placas negativas de zinc, y en consecuencia incrementar la fuerza electromotriz y la intensidad de corriente.

La concentración de H_2SO_4 se aumenta en 40 ml/l para llegar a un volumen total de 100 ml/l de solución. Por -- otra parte, es necesario aumentar la cantidad de $Al_2(SO_4)_3$ para evitar arborescencias y tener una concentración total de 50 g/l de solución; también se aumenta la cantidad de $HgSO_4$ hasta completar una concentración de 4 g/l de solución, con el objeto de formar la amalgama que protege a las placas de zinc con mayor eficiencia ante el ataque del H_2SO_4 . Todas las innovaciones hechas a la composición del electrolito, permiten llegar a la siguiente:

FORMULACION A₂

$ZnSO_4$	-----	10 g/l
Na_2SO_4	-----	100 g/l
$Al_2(SO_4)_3$	-----	50 g/l
$HgSO_4$	-----	4 g/l
H_2SO_4	-----	100 ml/l
DEXTRINA	-----	12.5 g/l

Los resultados obtenidos en los procesos de carga y descarga, han sido seleccionados después de varios ciclos, mostrándose en la siguiente tabla:

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(5 A.)	t(min.)	V	I(5 A.)
0	7.2	5.0	0	4.4	5.0
30	6.6	5.0	30	5.2	4.9
60	6.6	5.0	60	5.6	4.9
90	6.6	5.0	90	6.0	4.6
120	6.6	5.0	120	6.2	4.6
150	6.4	5.0	150	6.2	4.5
180	6.2	5.0	180	6.4	4.3
210	6.2	5.0	210	6.4	4.3
240	6.0	4.5	240	6.6	4.0
270	5.6	4.4	270	6.7	4.0
300	5.1	3.9	300	6.7	2.5
330	4.8	3.5	330	6.7	2.5
360	4.6	3.2	360	6.7	0.5

El proceso de descarga, se inicia con una E_c de 7.2 volts, se mantiene constante en 6.6 volts durante un tiempo de 90 min., disminuyendo posteriormente hasta 4.6 volts en un tiempo total de 360 min., como lo muestra la gráfica 41; y la intensidad de corriente se inicia en 5 amp, manteniéndose constante durante 210 min., disminuyendo posteriormente hasta 3.2 amp, en un tiempo total de 360 min. como lo muestra la gráfica 42.

En la carga, la E_c se inicia en 4.4 volts y sube lentamente hasta 6.7 volts durante un tiempo de 360 min., como lo muestra la gráfica 43; y la intensidad de corriente se -

inicia en 5 amp, bajando lentamente hasta 2.5 amp, durante 360 min., como lo muestra la gráfica 44.

GRAFICAS DE DESCARGA

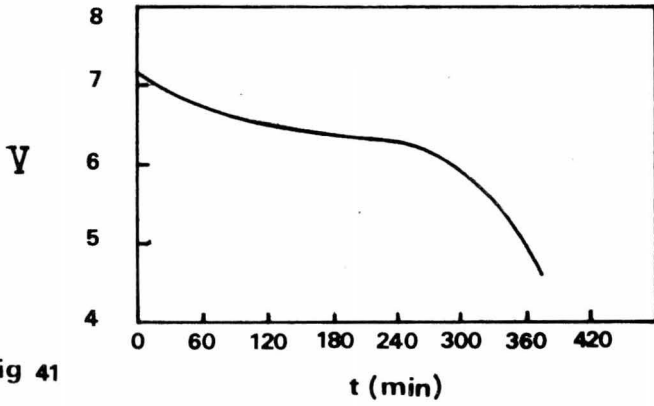


fig 41

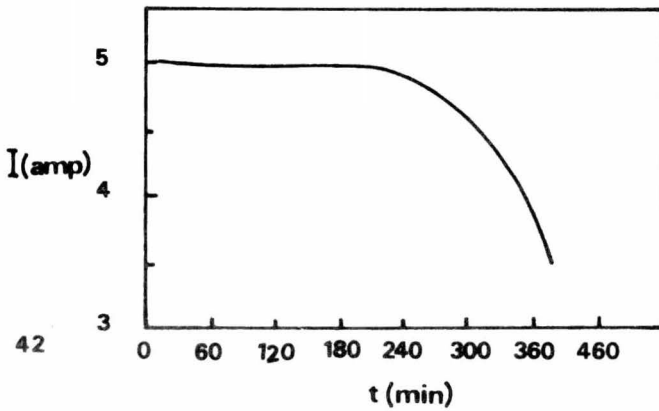


fig 42

GRAFICAS DE CARGA

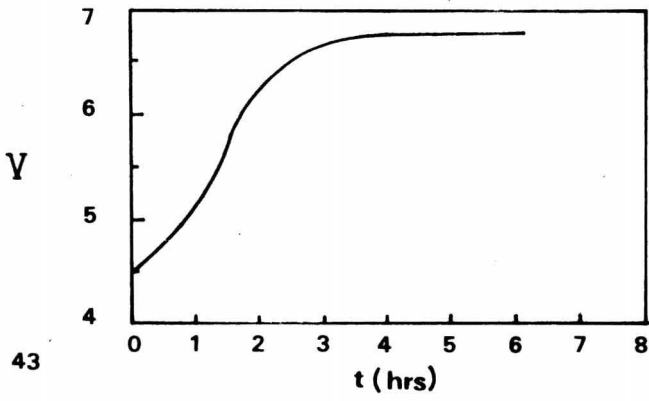


fig 43

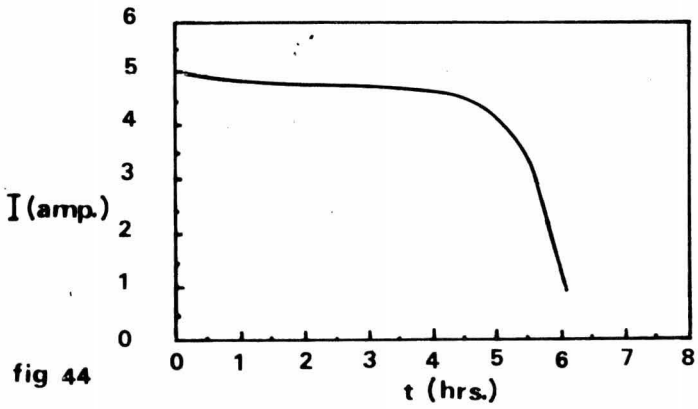


fig 44

Por los resultados obtenidos en las experiencias anteriores, no se han superado los 7.5 volts teóricos para iniciar la descarga, por lo tanto es necesario seguir aumentando la concentración del ácido sulfúrico para incrementar el poder de ataque hacia las placas negativas de zinc. Por otro lado, es conveniente incrementar la concentración de $HgSO_4$ para proteger con mayor eficiencia las placas negativas de zinc. Estas modificaciones constituyen la siguiente:

FORMULACION A₃

ZnSO ₄	-----	10 g/l
Na ₂ SO ₄	-----	100 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	50 g/l
HgSO ₄	-----	5 g/l
H ₂ SO ₄	-----	150 ml/l
DEXTRINA	-----	12.5 g/l

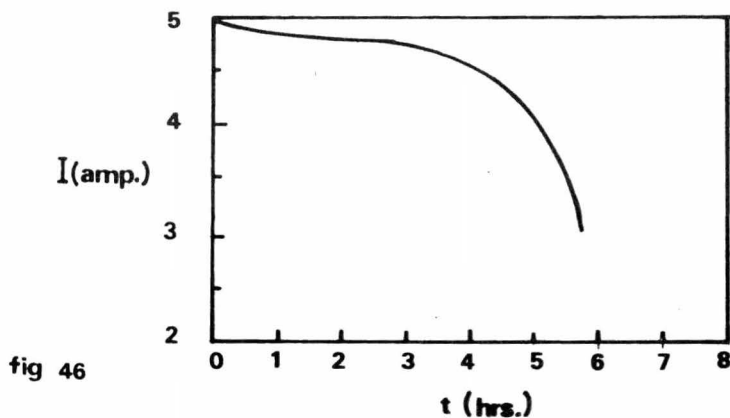
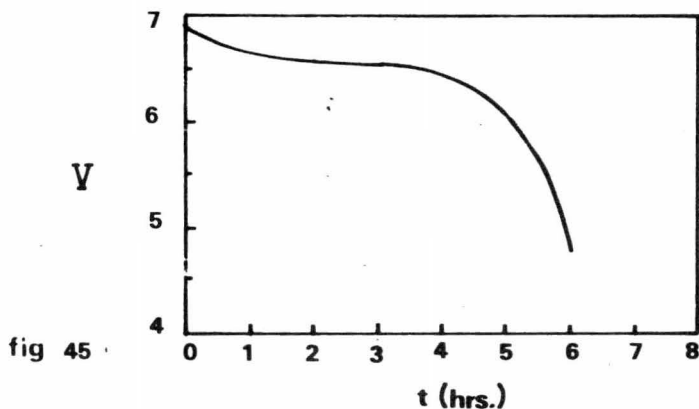
Cuando la batería está en condiciones de descarga, se toman lecturas de la E_c, detrmonando 6.9 volts y una intensidad de corriente mayor a 150 amp a corto circuito.

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(5 A.)	t(min.)	V	I(5 A.)
0	6.9	5.0	0	4.4	5.0
30	6.9	5.0	30	5.2	4.9
60	6.7	5.0	60	5.6	4.9
90	6.6	5.0	90	6.0	4.9
120	6.6	5.0	120	6.2	4.6
150	6.5	5.0	150	6.4	4.5
180	6.4	5.0	180	6.4	4.5
210	6.3	5.0	210	6.6	4.0
240	6.3	5.0	240	6.6	4.0
270	6.0	4.8	270	6.7	4.0
300	5.9	4.8	300	6.7	4.0
330	4.6	4.0	330	6.7	2.5

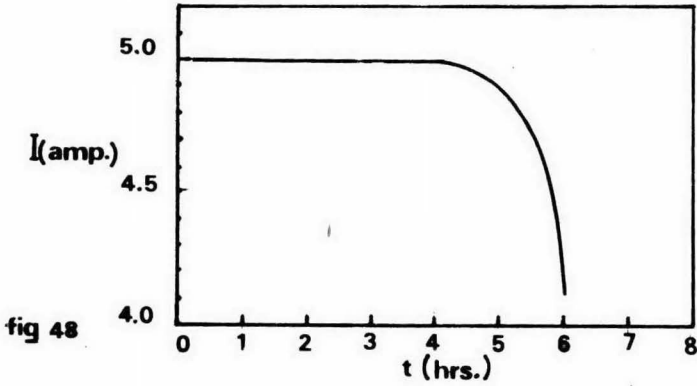
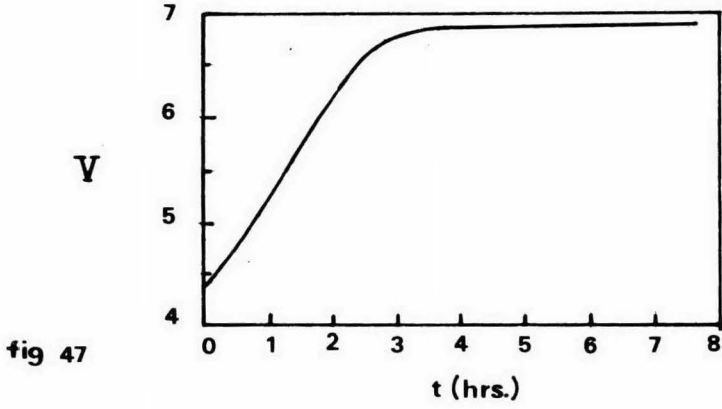
Durante la descarga, la E_c , no es constante y varía durante los 330 min., como lo muestra la gráfica 45; la intensidad de corriente, durante la carga, se mantiene constante durante 240 min., bajando hasta 4 amp, durante los 330 min., como lo muestra la gráfica 46.

La carga se inicia a una E_c , de 4.4 volts, aumentando lentamente hasta 6.7 volts en 330 min., como lo indica la gráfica 47; la intensidad de corriente se inicia en 5 amp y disminuye hasta 2.5 amp, durante el mismo tiempo, indicandolo la gráfica 48.

GRAFICAS DE DESCARGA



GRAFICAS DE DESCARGA



Es de importancia mencionar las siguientes observaciones: durante el proceso de carga, se presentó la formación de arborescencias, sin embargo, éstas desaparecieron durante el proceso de descarga.

Debido a que no se han registrado cambios en el aumento de la E_c , por celda, es necesario que la concentración de H_2SO_4 aumente de 150 ml/l a 200 ml/l de solución con el objeto de atacar con mayor violencia a las placas negativas de zinc y de incrementar paulatinamente la E_c , hasta 2.5 volts por celda y mantener constante la intensidad de corriente durante el mayor tiempo posible. Es conveniente, también, aumentar la concentración de dextrina, para mantener durante el proceso de carga un buen depósito de zinc y protegerlas del ataque del H_2SO_4 cuando se mantiene la batería a circuito abierto. Las innovaciones anteriores, constituyen la siguiente:

FORMULACION A₄

ZnSO ₄	-----	10 g/l
Na ₂ SO ₄	-----	100 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	-----	50 g/l
HgSO ₄	-----	5 g/l
H ₂ SO ₄	-----	200 ml/l
DEXTRINA	-----	12.5 g/l

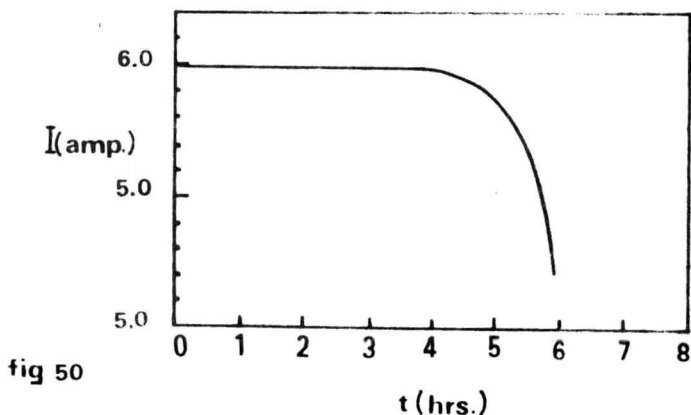
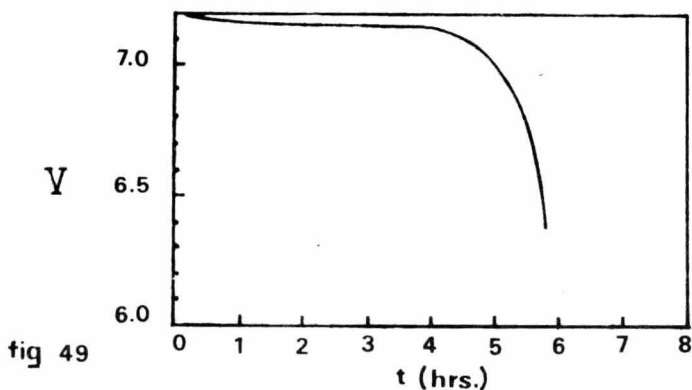
El hecho de trabajar con concentraciones más altas de H_2SO_4 , nos permite pensar en resultados de mayor importancia que sean representativos del comportamiento real de la batería. Durante el transcurso de las experiencias, se ha seccionado uno de los últimos ciclos de trabajo, que comprende los siguientes resultados:

DESCARGA			CARGA		
t(min.)	V	I(6 A.)	t(min.)	V	I(5 A.)
0	7.2	6.0	0	6.7	5.0
30	7.2	6.0	30	6.8	4.8
60	7.2	6.0	60	7.4	4.5
90	7.2	6.0	90	7.7	4.0
120	7.1	6.0	120	7.7	3.0
150	7.1	6.0	Continúa la carga durante 10 horas, hasta alcanzar una E_c de 7.7 volts y permanecer constante.		
180	7.0	6.0			
210	7.0	6.0			
240	6.9	6.0			
270	6.8	5.8			
300	6.0	5.2			
330	6.0	5.2			

El proceso de descarga, se inicia con una E_c , de 7.2 volts que permanece constante durante 90 min., y disminuye hasta 6 volts, durante 330 min. -5.5 horas- como lo indica la gráfica 49; en tanto que la intensidad de corriente empieza en 6 amp, permaneciendo constante durante 240 min. -4 hrs- disminuyendo durante 330 min. - 5.5 horas - hasta 5.2 amp, - como lo indica la gráfica 50.

Durante el proceso de carga, éste se inicia a una E_c , de 6.7 volts y aumenta hasta un valor máximo de 7.7 volts durante 10 horas, tiempo que representa una carga completa, - la gráfica 51 indica su comportamiento; en tanto que la intensidad de corriente se inicia en 5 amp, y disminuye hasta 0.5 amp, como lo indica la gráfica 52.

GRAFICAS DE DESCARGA



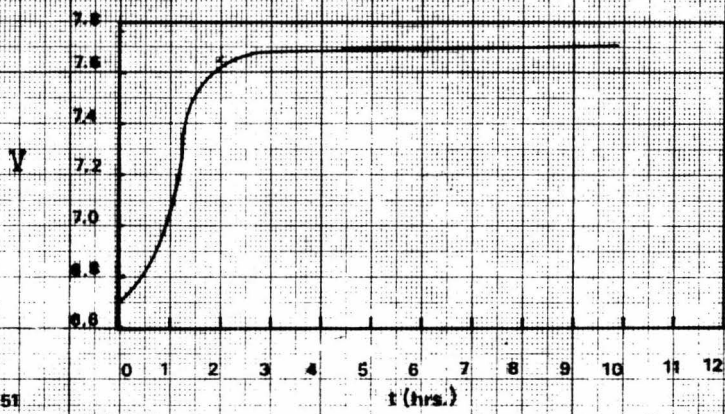


fig 51

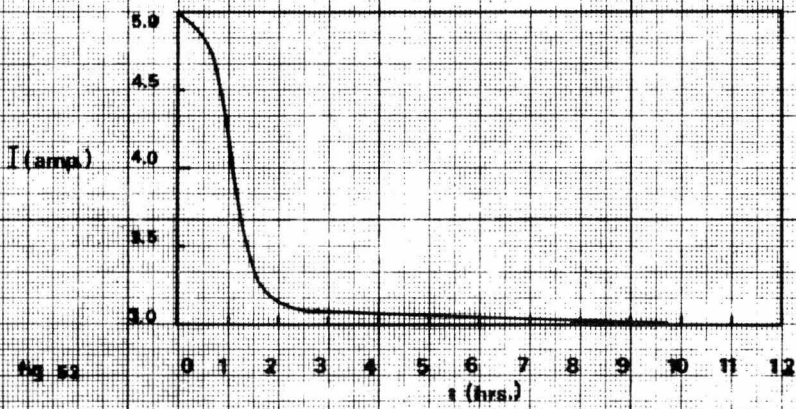


fig 52

Considerando, los excelentes resultados obtenidos en experiencias anteriores, de carga y descarga del acumulador prototipo, el siguiente objetivo, es prolongar durante el mayor tiempo posible, el proceso de descarga a un régimen de E_c de 7.5 a 7 volts y, de intensidad de corriente de 6 amp aproximadamente. Sin embargo es necesario aumentar la concentración de H_2SO_4 , de 200 ml a 300 ml/l de solución, para que la reacción en las placas negativas de zinc sea más enérgica y, en consecuencia, la fuerza electromotriz del sistema Zn-SULFATOS, H_2SO_4 - PbO_2 , sea superior a 2.5 volts por celda; también es de esperar que la intensidad de corriente se incremente considerablemente. Por lo tanto, es conveniente aumentar la concentración de dextrina, de 12.5 a 20 g por litro de solución, para obtener la misma eficiencia y las mismas características físicas en el depósito de zinc, durante el proceso de carga. La composición del electrolito es la siguiente:

FORMULACION A₅

$ZnSO_4$	-----	10 g/l
Na_2SO_4	-----	100 g/l
$Al_2(SO_4)_3$	----	50 g/l
$HgSO_4$	-----	5 g/l
H_2SO_4	-----	300 ml/l
DEXTRINA	-----	20 g/l

Las experiencias se inician con un ciclo (descarga y carga) de la batería prototipo. La carga de la batería, se considera en 6.5 horas de tiempo transcurrido, de tal manera que los resultados obtenidos son: E_c , de 2.7 volts por celda y una intensidad de corriente superior a 150 amp a corto -- circuito. En estas condiciones se inicia el proceso de des-- carga. Durante esta experiencia se esperan resultados muy su periores en comparación a las experiencias anteriores y, es-- pecialmente en suponer que tendrá un tiempo de duración má-- ximo, tanto en la E_c como en la intensidad de corriente. - Los siguientes resultados muestran el comportamiento real de la batería.

DESCARGA		
t(min.)	V	I(6.2 A.)
0	7.6	6.2
30	7.4	6.2
60	7.4	6.1
90	7.3	6.1
120	7.3	6.05
150	7.3	6.05
180	7.3	6.05
210	7.3	6.05
240	7.2	6.05
270	7.15	6.00
300	7.10	6.00
330	7.10	6.00
360	7.10	6.00
390	7.05	6.00
420	7.00	6.00
450	7.00	6.00
480	6.95	5.80
510	6.95	5.80
540	6.60	5.60
570	6.00	5.10
600	5.13	4.50

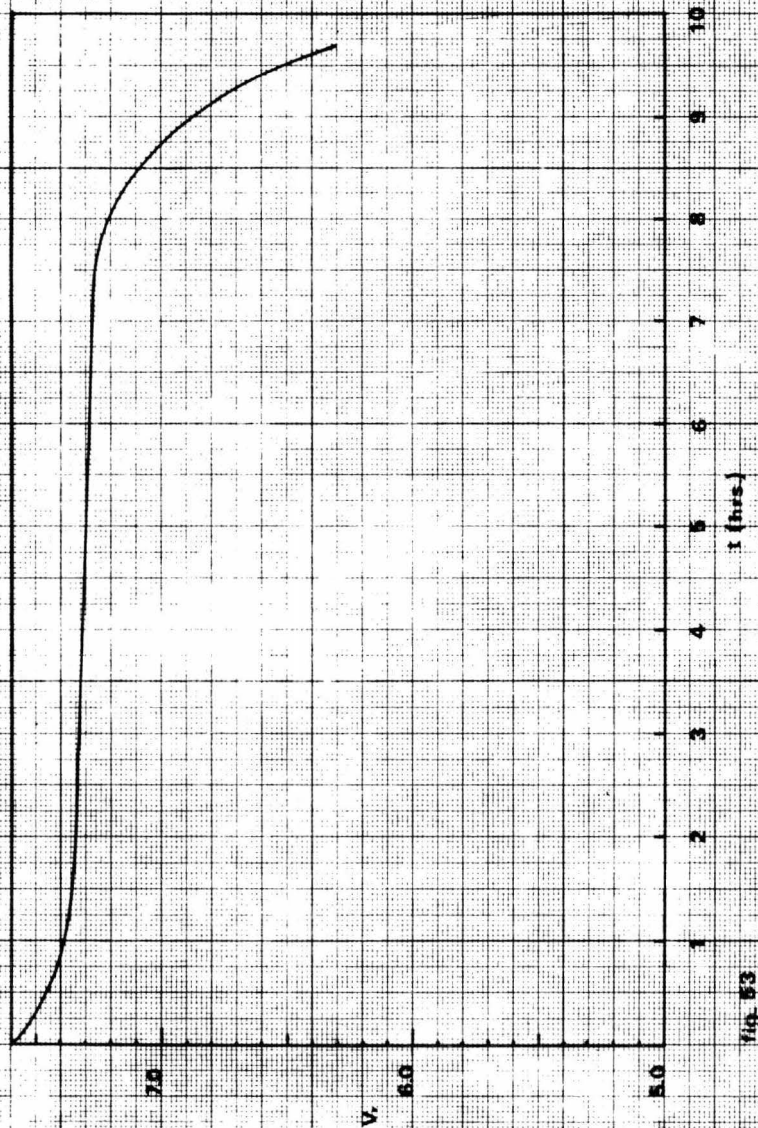


Fig. 53

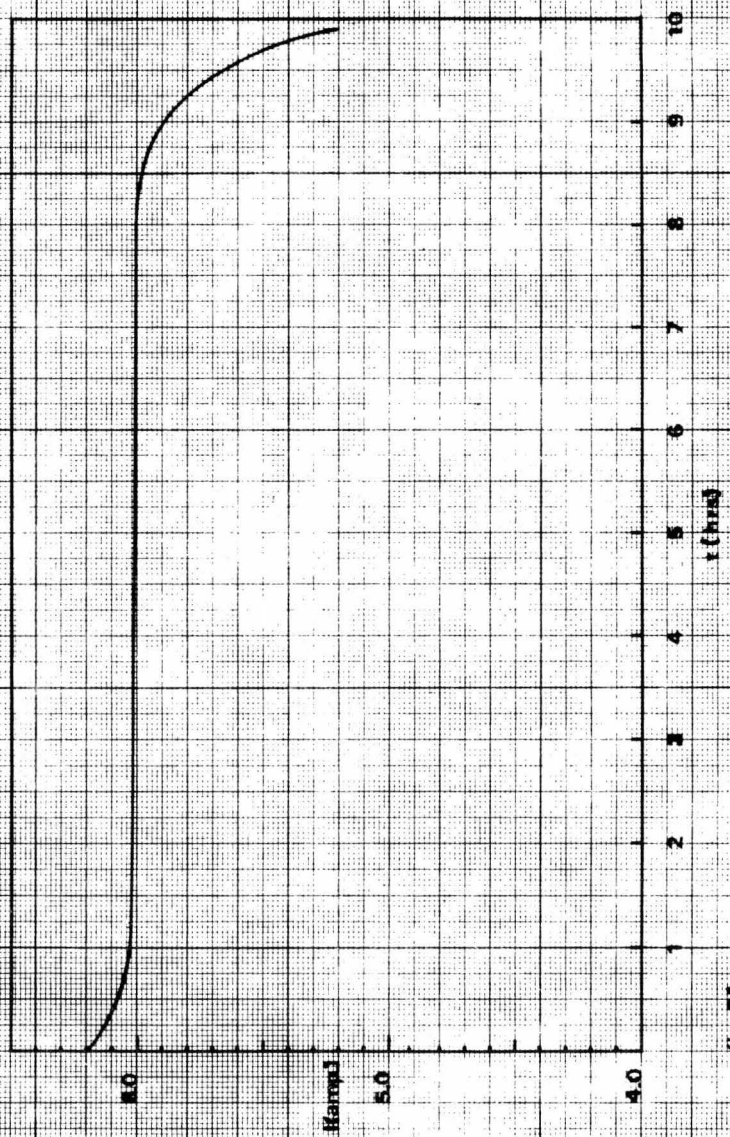


Fig. 8A

El proceso de descarga, se inicia con una E_c de 7.6 volts, bajando lentamente hasta 7.3 volts en 90 min. pa-
ra permanecer constante durante 210 min.; sin embargo a par-
tir de 240 min., la E_c disminuye lentamente para llegar a
6.6 volts durante 540 min. -9 horas- tiempo en el cual se
considera concluida la descarga como lo indica la gráfica 53
Por otro lado, la intensidad de corriente, se inicia en 6.2
amp; de 120 min. a 240 min. permanece en 6.05 amp; de 270-
min. a 450 min. permanece en 6 amp, y de 480 a 540 min. --
-9 horas- disminuye a 5.6 amp, en este punto se considera -
concluida la descarga en relación a la intensidad de corrien-
te, como lo indica la gráfica 54.

La batería Zn-Sulfatos, H_2SO_4 - PbO_2 presenta ca--
racterísticas completamente reversibles y, además de los re-
sultados satisfactoriamente obtenidos, aún presenta algunas
deficiencias que han sido observadas durante el último ciclo
y especialmente, durante el proceso de carga, siendo los si-
guientes:

a).- Al suministrar corriente a la batería durante el proce-
so de carga, se observa que el desprendimiento de gas
hidrógeno, resulta tan violento que impide parcialmente
el depósito de zinc sobre las placas negativas, con las
siguientes características: depósito de zinc poroso, po

co consistente y fácilmente desprendible.

- b).- Durante el tiempo en que la batería se encuentra a circuito abierto, el continuo ataque del ácido sulfúrico sobre las placas de zinc, implica la formación de pilas internas, las cuales dan origen a la producción de gas hidrógeno, lo que causa un proceso de descarga a circuito abierto.
- c).- Cuando la batería, ha trabajado un determinado número de ciclos, la recuperación del zinc en solución, no es completa durante el proceso de carga y ésto trae como consecuencia, que la solución se sobresature por la formación de $ZnSO_4$, el cual cristaliza abundantemente en el fondo de las celdas y entre los elementos positivos y negativos. Por otro lado, la cristalización dificulta los procesos de carga y descarga, además de ocasionar la destrucción parcial de la batería, que se inicia con el desprendimiento de la pasta activa $-PbO_2-$ de los elementos positivos y la excesiva corrosión en los elementos negativos.



QUÍMICA

4.3 CALCULO DE LA CAPACIDAD DEL ACUMULADOR Zn-PbO₂

Durante la carga de control, la tensión de los elementos y la densidad del electrolito deben comprobarse cada hora. Si la tensión de los elementos desciende hasta 2.3 V. éste se comprobará cada 15 min. Al bajar la tensión hasta 2.1 volts, las mediciones de la misma deben hacerse continuamente hasta la tensión de 2 volts, en el elemento más débil de la batería.

El comportamiento del acumulador Zn-PbO₂, se puede saber mediante la determinación de su capacidad, a partir de los resultados experimentales obtenidos durante la última etapa de pruebas.

La ecuación que nos relaciona la capacidad del acumulador con los resultados experimentales, es:

$$C = \frac{\sum I}{N I} \cdot t$$

dónde C .- Capacidad del acumulador.

$\sum I$.- Sumatoria de las intensidades de corriente.

N I .- Número de lecturas de I.

t .- Tiempo en horas.

de los resultados experimentales, $I = 144$, $N I = 19$ y $t = 9$ horas. Sustituyendo estos datos en la ecuación:

$$C = \frac{144 \text{ Amp} \cdot (9 \text{ horas})}{19}$$

$$C = (6 \text{ Amp})(9 \text{ horas})$$

$$C = 54 \text{ A-h.}$$

Por otro lado, la capacidad en amperios-hora, obtenida durante la última experiencia ha de establecerse a 30°C de acuerdo con la ecuación,

$$C_{30^{\circ}\text{C}} = \frac{C}{1 - 0.01(T_m - 30)}$$

donde C .- Capacidad del acumulador (Obtenida anteriormente)

T_m .- Temperatura media del electrolito durante la descarga.

$$T_m = \frac{T_i + T_f}{2}$$

donde T_i = Temperatura inicial (30°C)

T_f = Temperatura final (50°C)

sustituyendo los valores de T_i y T_f en la ecuación,

$$T_m = \frac{30 + 50}{2} = \frac{80}{2}$$

$$T_m = 40^{\circ}\text{C}$$

sustituyendo el valor de la capacidad y el valor de T_m en la ecuación de $C_{30^{\circ}\text{C}}$ determinamos la capacidad reducida

$$C_{30^{\circ}\text{C}} = \frac{54 \text{ A-h}}{1 - 0.01(40 - 30)}$$

$$C_{30^{\circ}\text{C}} = \frac{54 \text{ A-h}}{1 - 0.01(10)}$$

$$C_{30^{\circ}\text{C}} = 49 \text{ A-h}$$

Determinación del porcentaje del rendimiento o sea la capacidad garantizada.

$$C_{\%} = \frac{C_{30^{\circ}\text{C}}}{C} \times 100$$

$$C_{\%} = \frac{49 \text{ A-h}}{54 \text{ A-h}} \times 100$$

$$C_{\%} = 90.7 \%$$

El rendimiento obtenido, nos muestra una clara idea de la eficiencia del comportamiento eléctrico de la batería, así como del proceso recargable del sistema Zn-PbO₂.

CONCLUSIONES.

1. La importancia de este trabajo, estriba en haber dado solución al problema de irreversibilidad y se ha obtenido como resultado, que el acumulador de Zn-PbO_2 se comporte como un sistema reversible o recargable.
2. Paulatinamente, se logró llegar a la formulación A_5 y - las pruebas realizadas con ella, permiten obtener gráficas con curvas completamente estables durante varias horas, implicando ésto una capacidad muy aceptable y con buenos resultados, como son los 54 A-h.
3. En lo que corresponde al depósito de zinc, considero que aún faltan numerosas pruebas con otros reactivos para la optimización completa de la composición del electrolito, para llegar a obtener características especiales del depósito, como son: ligeramente poroso, libre de arborescencias y fuertemente adherido.
4. El acumulador de Zn-PbO_2 , en comparación con el acumulador Pb-ácido, tiene numerosas ventajas, de las cuales mencionamos las siguientes: mayor fuerza electromotriz - por celda, más ligero en lo que se refiere a peso y considerada como una batería de potencia debido a los 2.7 - volts por celda, lo que resulta aumentar la capacidad en

Watts hora/Kg.

5. Con respecto a las placas negativas de zinc, estas requieren por ahora de un alto grado de amalgamación para evitar la formación de pilas internas de corrosión y en consecuencia, la rápida descarga de la batería a circuito abierto. Sin embargo, el elevado grado de amalgamación de las placas las hace quebradizas. Debido a esto, se ha pensado en la posibilidad de usar agentes inhibidores de corrosión de tipo orgánico, para zinc, en lugar de HgSO_4 .
6. La cristalización, otro de los principales problemas que no han sido resueltos, es debido al depósito incompleto de recuperación de zinc sobre la placa amalgamada de zinc durante el proceso de carga, que causa la excesiva formación de ZnSO_4 , el cual satura al electrolito, manifestándose en una fuerte cristalización en el fondo de las celdas y entre los elementos positivos y negativos, reduciendo enormemente la vida media de la batería.
7. Comparación de la fuerza electromotriz teórica y experimental

$$E_c \text{ teórico} = 2.48 = 2.5 \text{ volts/celda.}$$

$$E_c \text{ exp.} = 2.6 \text{ a } 2.8 \text{ volts/celda.}$$

8. El porcentaje de rendimiento de la batería Zn-PbO₂, es ligeramente superior al porcentaje de rendimiento de la batería Pb-ácido.

$$C_{\%} \text{ Zn-PbO}_2 = 90.7\%$$

$$C_{\%} \text{ Pb-ácido} = 89\%$$

BIBLIOGRAFIA.

1. Georges Wood Vinal. PRIMARY BATTERIES. John Wiley & Sons. N.Y. 1950.
2. L. Semionov. ELECTRICISTA DE ACUMULADORES. 2a. Edición. Editorial MIR. Moscú, 1969.
3. Victor W. Pagé. STORAGE BATTERIES SIMPLIFIED. The Normand W. Henley Pub. Co. N.Y. 1924.
4. Villarreal E. y S. Bello. FUENTES ELECTROQUIMICAS DE CORRIENTE, TEORIA Y PRACTICA. Ed. Limusa-Wiley, S.A. México, D.F., 1971.
5. Villarreal E. EL ACUMULADOR DE Zn-PbO₂. Centro Mexicano de Información del Zinc y Plomo A.C.
6. Villarreal E. y S. Bello. ELECTROQUIMICA PARTE I Y PARTE II. ANUIES. Ed. Edicol S.A. México, D.F., 1975.
7. Villarreal E. PATENTE MEXICANA No. 132043
8. Villarreal E. U.S. PATENT. No. 3964927.
9. Witte Erich. ACUMULADORES DE PLOMO Y ACERO. Bg Otto Krausskopf-Verlag GmbH, Mainz, 1967 y Ed. Gustavo Gili S.A. Barcelona 1970.
10. W. J. Schlotter. "The lead Dioxide-Zinc Reserve Type Cell". Journal of Electrochemical Society. Vol. 99 No. 8, pág. 205 C (1952)