

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

---



ESTUDIO DE LOS SULFATOS ALCALINOS  
EN EL PROCESO DE CARGA DEL  
ACUMULADOR DE  $Zn/PbO_2$

MIGUEL ANTONIO SANDOVAL VILLAGOMEZ

INGENIERIA QUIMICA

1 9 7 7



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

AB Tesis 1977  
DD M- [redacted] 364  
ECHA \_\_\_\_\_  
ROC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_ 365



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

PRESIDENTE	Enrique Villarreal Domínguez
VOCAL	Antonio Reyes C. Umacero.
SECRETARIO	Silvia Bello de Villarreal.
1er SUPLENTE	Silvia Tejada Castañeda.
2º SUPLENTE	Héctor E. Curiel Reyna.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Electroquímica.

Facultad de Química.

Universidad Nacional Autónoma de México.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

Miguel Antonio Sandoval Villagómez.

ASESOR DEL TEMA:

I.Q. Enrique Villarreal Domínguez.

A MIS PADRES.

A MIS HERMANOS.

Agradezco la asesoría prestada por  
el I.Q. Enrique Villarreal D. y por el  
personal del Laboratorio de Electroquímica.

## INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	1

### CAPITULO I

#### PILAS ELECTROQUIMICAS :

Clasificación de Pilas Electroquímicas	4
Desarrollo del Acumulador de Zn/PbO <sub>2</sub>	6
Reacción Total del Acumulador de Zn/PbO <sub>2</sub>	9
Reacción del Acumulador Zn/PbO <sub>2</sub> en la descarga	9
Circuito para la Descarga	10
Reacción del Acumulador Zn/PbO <sub>2</sub> en la carga	10
Circuito para la Carga	11

### CAPITULO II

#### ELECTRODEPOSICION :

Generalidades	12
Reacción Catódica	13
Reacción Anódica	13

### CAPITULO III

#### MECANISMO DE DEPOSICION CATODICA :

Generalidades	15
Agentes Niveladores	17
Concentración de Iones Metálicos	19
Efecto del P.H del Baño	20
Polarización. Definición	21
Sobrepotencial de Activación	22
Polarización por Concentración	23
Polarización por Resistencia	24
Polarización Total	24

CAPITULO IVPROPIEDADES Y CRECIMIENTO DE  
LOS ELECTRODEPOSITOS :

Generalidades	26
Crecimiento de los Electrodepositos	28
Efecto de la Estructura del Metal Base sobre los Electrodepositos	29
Factores que afectan el crecimiento de los Electrodepositos :	
Densidad de Corriente	31
Agitación	33
Concentración del ión Metálico	35
Temperatura	35
Aditivos	36
Efecto de las Sales Conductoras en la Polarización por Activación	37
Efecto de las Sales Conductoras en la Conductividad del Baño	39
Relación entre Factores de Control y Estructura	41

CAPITULO VPARTE EXPERIMENTAL :

OBJETIVO	44
Pruebas de Descarga	46
Pruebas de Carga	47
<u>PRUEBAS :</u>	
Electrolito "A"	49
Electrolito "B"	52
Electrolito "C"	55
Electrolito "D"	58
Electrolito "E"	61

	Pág.
Electrolito "F"	65
Electrolito "G"	69
Electrolito "H"	75
Electrolito " I "	79
Electrolito " J "	84
Electrolito "K"	87
Electrolito "L"	91
Electrolito "M"	95
RESULTADOS	104
<u>CONCLUSIONES :</u>	
Referentes al Electrolito	108
Referentes a las Condiciones de Carga	110
BIBLIOGRAFIA	111

## INTRODUCCION

Conforme el hombre progresa, sus necesidades de energía son mayores, tanto en cantidad como en calidad. Entre las fuentes energéticas para usos versátiles se encuentran las fuentes electroquímicas de corriente que permiten tener electricidad de manera instantánea y que han sido usadas principalmente como reservas disponibles de energía, sin embargo las necesidades actuales están requiriendo de dispositivos que no solo sirvan de reserva, sino que sean directamente los generadores de energía, así, las investigaciones han llevado a la creación de muy diversos sistemas que abarcan desde las pilas primarias y secundarias, hasta las celdas de combustible.

Por lo que respecta a las pilas primarias, su uso está limitado a sistemas donde resulte económico su empleo, generalmente de bajo consumo de corriente, por lo que es de suponerse que a largo plazo sean las celdas de combustible las encargadas de satisfacer tales demandas debido a que sus eficiencias son muy altas comparadas con las máquinas térmicas, sin embargo, tanto las condiciones necesarias para su funcionamiento como sus materiales de construcción altamente costosos han impedido su empleo en gran escala.

Las pilas secundarias representan un caso intermedio porque pueden suministrar corrientes semejantes a las de las celdas de combustión y ser económicamente viables a corto y mediano plazo, ya que pueden ser reutilizadas. Entre estas pilas se encuentra la de  $Zn / PbO_2$  que surgió como una mejora al sistema conocido de plomo-ácido.

En el presente trabajo se hace un estudio de una -- manera práctica, y por lo tanto limitada, sobre la influencia que ejercen los iones alcalinos en las características del depósito de Zn, ya que ha sido su poca adherencia la causante de problemas durante la electrodeposición del acumulador.

Con el fin de situarnos en el problema, en el primer capítulo ubicamos a nuestro sistema dentro de la rama de la electroquímica que estudia las pilas, haciendo un resumen breve acerca del desarrollo de éste acumulador, partiendo de el de -- Plomo - Acido, hasta nuestra fecha.

En el segundo capítulo se hace una breve mención de la importancia de la electrodeposición y de los factores que la modifican.

Para el tercer capítulo, se menciona el mecanismo de deposición, la forma como puede alterarse por los diversos -

factores, y el fenómeno que observamos externamente que es la polarización.

En el cuarto capítulo, se mencionan las propiedades metalúrgicas de los depósitos, los factores que las alteran, analizando el efecto que tienen las sales conductoras sobre las energías de activación para la carga, así como su efecto en el resto del baño.

Las pruebas reportadas en el capítulo quinto se realizaron de una manera sencilla, buscando encontrar las condiciones de operación óptimas para la carga, observando las propiedades del depósito con las diversas sales alcalinas.

Finalmente se resumieron los resultados y obtuvieron las conclusiones.

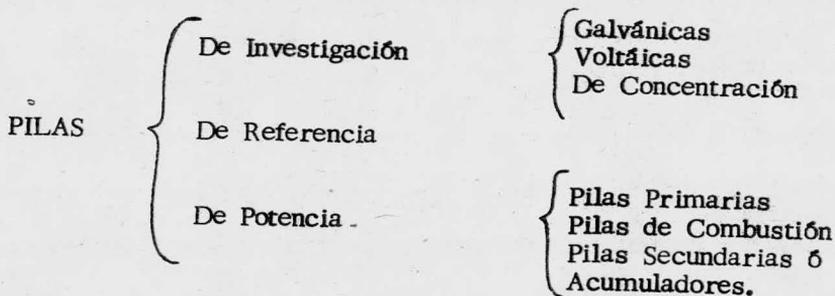
## CAPITULO I

PILAS ELECTROQUIMICAS .-

En términos generales las pilas electroquímicas son el acoplamiento de dos sistemas o medias celdas compuestas por un metal y sus iones, en una de las cuales se presenta una reacción de reducción mientras que en la otra se lleva a cabo una reacción de oxidación, siendo éste fenómeno espontáneo de tal forma que se genera una diferencia de potencial (f.e.m.), que está regida por la ecuación de Nernst.

Aunque son muy diversos los tipos de pilas, pueden clasificarse en dos grandes grupos que son :

- a). - Pilas de Investigación
- b). - Pilas de Potencia, que son las fuentes electroquímicas de corriente.



Las Pilas de Investigación son usadas para el estudio de los Sistemas de Oxido-Reducción particulares de cada pila ; siendo las Galvánicas aquéllas formadas por dos líquidos, -- las Voltáicas por un solo líquido y las de Concentración son aquéllas donde la f. e. m. generada no es producto de una reacción química sino solo de un gradiente de concentración.

Las Pilas de Referencia son aquéllas capaces de -- mantener un voltaje muy exacto a partir del cual pueden referirse otros sistemas electroquímicos.

Las Pilas de Potencia son capaces de dar energía en cantidades considerables para ser usadas prácticamente, siendo -- las Pilas Primarias las que producen corriente por medio de reacciones químicas irreversibles, por lo que una vez gastados sus reactivos deben ser desechadas.

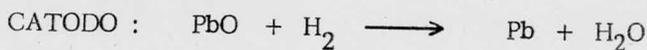
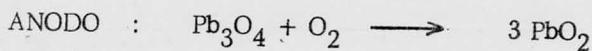
Las Pilas de Combustión pueden considerarse básicamente como Pilas Primarias en las que los reactivos (combustibles) que se oxidan y reducen, producen corriente cuando se alimentan -- a la celda, donde los Productos de la reacción (generalmente irreversible), son continuamente extraídos, en cambio en las Pilas Secundarias o Acumuladores, los reactivos pueden regenerarse a partir de los productos por el paso de una corriente eléctrica inversa a la de descarga. Entonces un acumulador eléctrico es un dispositivo --

capaz de almacenar y ceder energía eléctrica. Desde éste punto de vista un condensador y un acumulador eléctricos pueden ser confundidos, la diferencia radica en que el acumulador transforma la energía eléctrica que recibe en química para poder almacenarla y cederla posteriormente como energía eléctrica; mientras que un condensador recibe, almacena y cede siempre energía eléctrica, - siendo además su capacidad de almacenamiento muy limitada comparada con un acumulador eléctrico.

Desde principios del Siglo XIX se intentó fabricar acumuladores, y no fue sino hasta mediados de este siglo cuando Gastón Planté pudo construir el acumulador ácido de plomo que fue el primero utilizable. El acumulador estaba constituido por dos placas de plomo enroscadas y separadas por bandas de caucho, estando todo sumergido en una solución de ácido sulfúrico. La formación de un potencial interelectródico se conseguía haciendo pasar corriente de manera que el desprendimiento de oxígeno en una de las placas formaba una delgada capa de  $PbO_2$ . Para que la energía suministrada resultara interesante era necesario engrosar la capa de  $PbO_2$  (Placa Positiva) y formar plomo esponjoso (de mayor área efectiva), para ser usado como placa negativa. Esto se lograba mediante un proceso de formación consistente en cargas y descargas sucesivas que era necesario prolongar durante meses.

...

Fauré solucionó el problema aplicando minio ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) sobre una rejilla, de manera que en la carga el minio se transforma a  $\text{PbO}_2$ . Mientras que las placas negativas contenían litargirio ( $\text{PbO}$ ). Ambas rejillas eran sujetas a una electrólisis donde ocurrían las siguientes reacciones :



Este procedimiento se sigue en la actualidad para la preparación de los acumuladores, con la ventaja de que solo son necesarios tres o cuatro días para formar las masas activas.

El interés por mejorar este acumulador llevó a varios investigadores a modificar el electrolito y las placas, entre esos intentos se propuso, (Wheatstone, 1843 y Raynier 1884), la sustitución de la placa negativa de Pb por otra de Zn, pensando en que la reacción del ácido con el Zn es más violenta y por lo mismo se esperaban intensidades de corriente mayores. Sin embargo, esta ventaja durante la descarga se transformó en desventaja en la carga y a circuito abierto porque el cinc no se depositaba adecuadamente y porque a circuito abierto había formación de celdas locales que descargaban por sí solo al acumulador. Fue por ello que hacia fines del siglo pasado estas celdas eran usadas so-

lamente como pilas primarias en transportes eléctricos urbanos (Celdas Main), ya en nuestro siglo, durante la segunda guerra mundial se usaron como Pilas de Reserva.

Posteriores investigaciones (Puchain y Electric Storage Battery Co.), llevaron a modificaciones del electrolito, agregándose diversas sustancias para lograr la reversibilidad, sin embargo persistieron muchos problemas relacionados principalmente con el depósito de cinc.

Las más recientes investigaciones (Ing. E. Villarreal, de 1973 a la fecha), están conduciendo a mayores cambios en el electrolito, llegando a ser éste un verdadero baño galvánico para la electrodeposición de cinc, con lo cual la mayor parte de los problemas han sido resueltos.

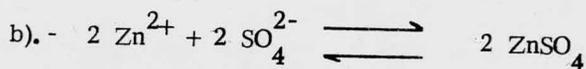
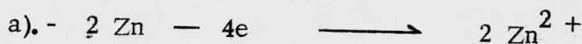
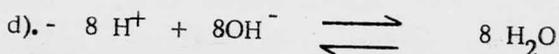
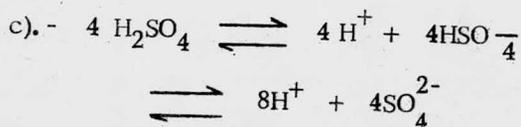
Las principales características son el elevado voltaje por celda (2.4 — 2.7 Volts), la densidad de energía 55 Whr/Kg. (susceptible de mejorarse) que supera en más de un 20% la de los acumuladores convencionales, y el electrolito acuoso compuesto por sulfatos de mercurio, aluminio, sodio o litio, ácido sulfúrico y agentes orgánicos.

Las reacciones que tienen lugar en el acumulador son :

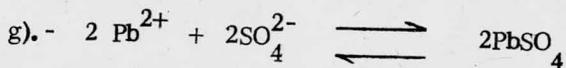
...

EN LA DESCARGA .-

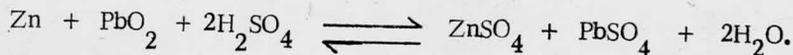
Placa Negativa (ANODO) :

EN EL ELECTROLITO .-

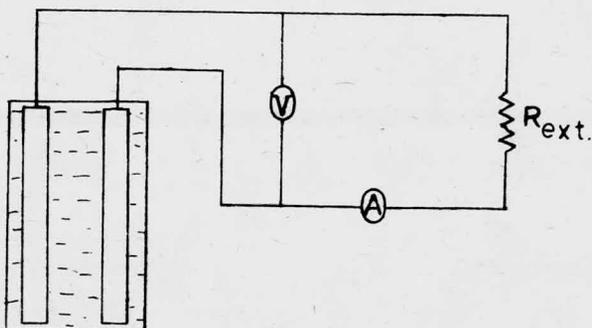
En la Placa Positiva (CATODO) :



Sumando las ecuaciones, obtenemos la reacción total para el acumulador :

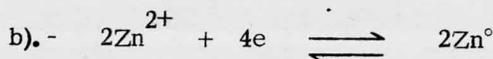
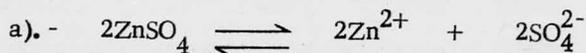


Circuito para la Descarga :

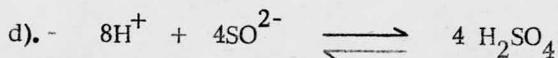
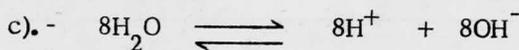


En la Carga las reacciones son :

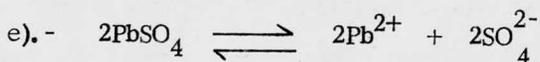
Placa Negativa (CATODO) .-

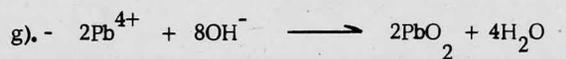
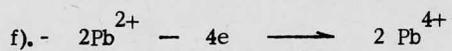


En el Electrolito .-

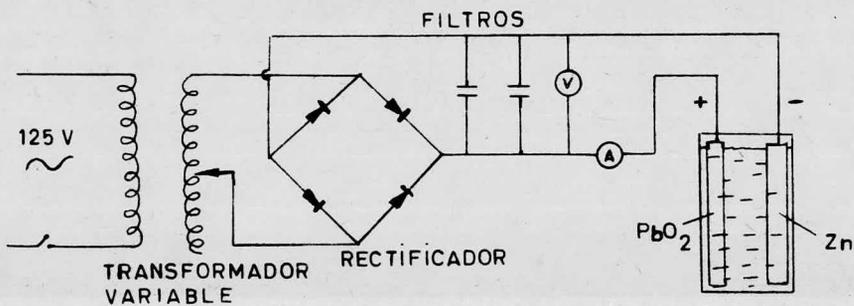


En la Placa Positiva (ANODO) .-





Aunque pueden ser diversos los circuitos rectificadores que pueden usarse para la carga, el circuito que se empleó fué :



## CAPITULO II

ELECTRODEPOSICION .-

La electrodeposición puede definirse como el proceso electrolítico por medio del cual un cuerpo conductor es cubierto - por una capa metálica que se forma cuando los cationes presentes en un baño (generalmente acuoso), a causa de una diferencia de - potencial suministrada externamente, son descargados en el cuerpo que se requiere recubrir y que constituye el cátodo dentro de este sistema electroquímico regido por las Leyes de Faraday. La importancia del fenómeno radica en que es posible alterar la superficie de un metal mejorando sus propiedades físicas y/o químicas - tales como apariencia, dureza, brillo, resistencia a la abrasión y resistencia a agentes químicos corrosivos principalmente, en otros casos lo que se busca es agrandar las dimensiones de un cuerpo. - En la actualidad son muy diversas las industrias que hacen uso de este fenómeno, entre ellas podemos citar la Industria del Cromado, Galvanizado, en Joyería, en Industrias de Electrorefinado, Electroformado, etc.

Las reacciones que se efectúan se dividen en :

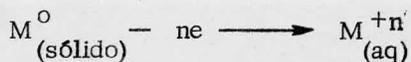
Anódica y Catódica, según sea el electrodo en que se lleve a cabo,

Reacción Catódica :

La reacción que tiene lugar en el cátodo consiste en la transformación de los iones metálicos en solución, en átomos -- descargados en fase sólida .

Reacción Anódica :

Normalmente la reacción en el ánodo es la inversa respecto de aquella que tiene lugar en el cátodo. Entonces esta reacción consistirá en el paso de átomos metálicos en el ánodo, a iones metálicos en solución.



Las reacciones anteriores son solamente las principales y no siempre las únicas que se llevan a cabo, pueden existir otras tales como la deposición de hidrógeno, la deposición de otro u otros iones metálicos (con la consiguiente disminución de la eficiencia catódica), la formación de complejos, etc. Generalmente es una combinación de fenómenos la que se presenta pudiendo ser cualquiera de ellos el más importante.

Ha sido a causa de cierto desconocimiento de los -  
mecanismos y de las reacciones que la electrodeposición es no -  
solamente una ciencia sino hasta cierto punto un arte. En la ac-  
tualidad estos fenómenos son objeto de intensa investigación, por-  
que a pesar de que se cumpla la reacción catódica necesaria para  
la deposición, ello no significa que los átomos formados constitu-  
yan un buen depósito, sino que éste dependerá de varios factores  
tales como la densidad de corriente, la temperatura, el grado de  
agitación del electrolito y la composición del baño, de ésta última  
dependerán factores como la concentración del ión metálico y el -  
empleo de aditivos como abrillantadores, sales conductoras, etc.  
La variación de cada uno de ellos alterará las propiedades del -  
depósito, por ello en la práctica es necesario variar cada uno de -  
esos factores hasta lograr una optimización de las condiciones de  
carga.

## CAPITULO III

MECANISMO DE DEPOSICION CATODICA .-

Durante el proceso de deposición de un metal, varios pasos deben cumplirse antes de que un ión metálico quede completamente descargado y forme parte de la estructura cristalina del metal base o cátodo. Se ha visto que los cationes están cubiertos en la solución por una capa entre 4 y 6 moléculas de agua constituyendo la capa de solvatación primaria, esta capa puede estar formada por otro tipo de moléculas diferentes a las del agua. El nombre genérico que reciben tales moléculas es -- ligandos, los cuales cubren al catión tratando de contrarrestar su carga eléctrica. Tanto los cationes como sus ligandos son arrastrados hacia el cátodo hasta llegar a un plano cercano a éste donde forman una capa de cationes alineados que tienden a contrarrestar la carga del cátodo, este comportamiento recuerda al de un condensador eléctrico, formándose de hecho una capacitancia medible. El arreglo anterior se conoce como doble capa eléctrica de Helmholtz, (Fig. # 1), más externa a la doble capa de Helmholtz se forma otra capa difusa que tiene un ligero exceso de cargas positivas y se conoce con el nombre de Capa de Gouy-Chapman.

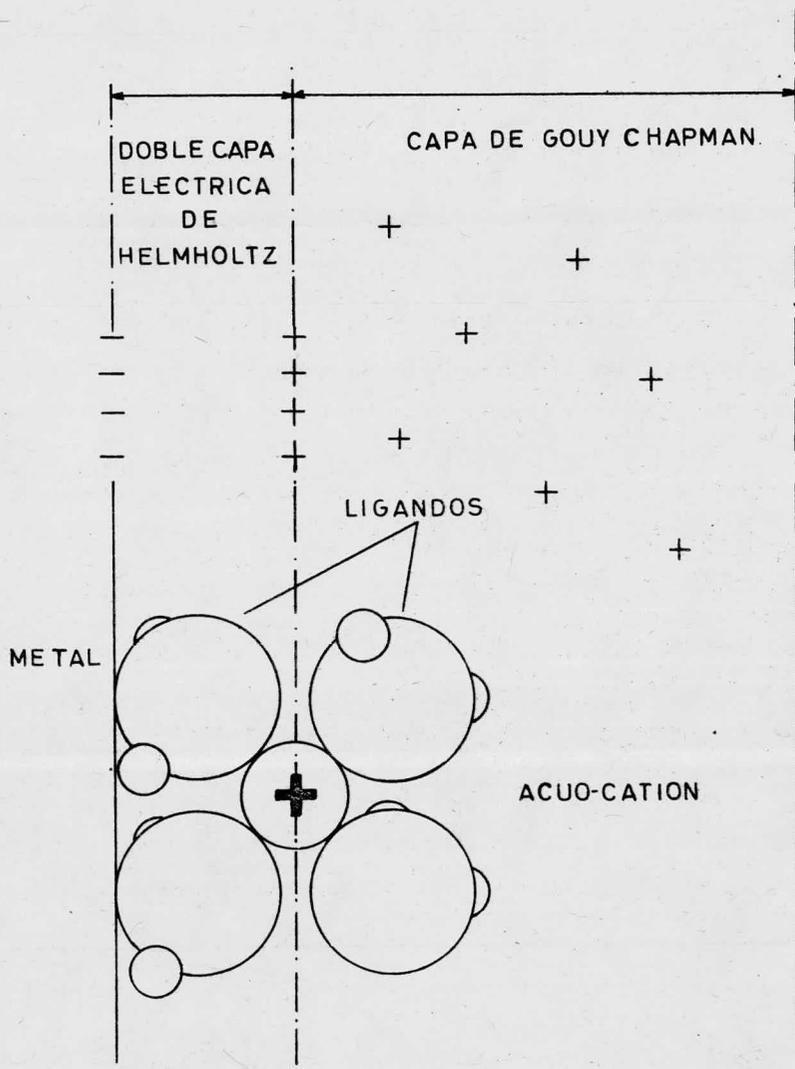


FIGURA 1

Para que los iones puedan depositarse deben viajar a través de la doble capa hasta quedar adsorbidos en la superficie, estos "ad-iones", que así son llamados, se mueven sobre la superficie hasta que encuentran un punto disponible en la superficie tal como un sitio de crecimiento (Fig. # 5), soltándose aquí de todos sus ligandos y convirtiéndose en un átomo neutro que pertenece a la estructura del metal base, para llevar a cabo este último paso es necesario que se formen orbitales disponibles en el metal base y en el ión, ya sea porque éste suelte ligandos dejando un orbital vacío o por la creación de un nuevo orbital (aumento de su número de coordinación). Una parte de la energía de activación necesaria dependerá de la formación de esos orbitales.

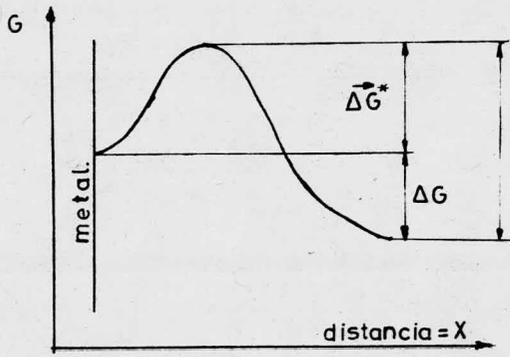
Por otra parte, en las vecindades donde se depositó el ión, hay una disminución de la energía de resonancia\*, lo que favorece la existencia de una disolución de esos lugares, constituyéndose lo que se denomina "Corriente de Disolución Anódica", -- que es opuesta a la corriente de depósito denominada "Corriente de Deposición Catódica", en el equilibrio ambas corrientes son iguales y no existe por lo tanto una corriente neta. Cuando las densidades de corriente anódica y catódica son iguales tenemos lo que

\* La energía de cohesión dada por el "Gas de Electrones" que mantiene unidos a los átomos en un Metal.

se llama "Densidad de Corriente de Intercambio", que dependerá del tipo de metal y de las condiciones y el medio en que se encuentre. Todos estos fenómenos requieren de ciertas energías de activación y de los valores de ellas para la deposición o disolución dependerá el que se vea favorecida una u otra (Fig. # 2).

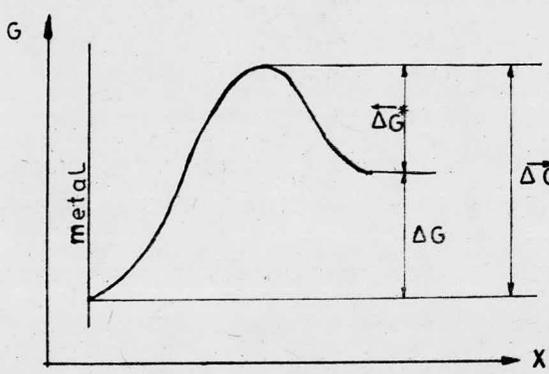
Sin embargo, aunque el mecanismo anterior se cumpla en términos generales, varios de sus pasos pueden ser alterados por diversos factores tales como la presencia de aditivos orgánicos en el baño, o la presencia de sales conductoras y buffers, así como de las condiciones en que se efectúe el electrodepósito, o del estado en que se encuentre la superficie del metal base, ya que cualquier superficie lisa macroscópicamente deja de serlo -- cuando es observada a través de un microscopio pudiendo notarse -- diversos tipos de irregularidades superficiales o dislocaciones tales como : bordes, picos o crestas, valles, etc.

Algunos agentes orgánicos tienen la propiedad de -- adsorberse selectivamente en los picos y bordes impidiendo o dificultando la deposición en esos sitios, dando como resultado que la superficie tienda a hacerse más pareja durante el electrodepósito, es por ello que se les conoce como Agentes Niveladores (Fig. # 3). La adsorción puede ser debida a una interacción eléctrica -- (electrosorción) o por medio de una unión química (quemosorción);



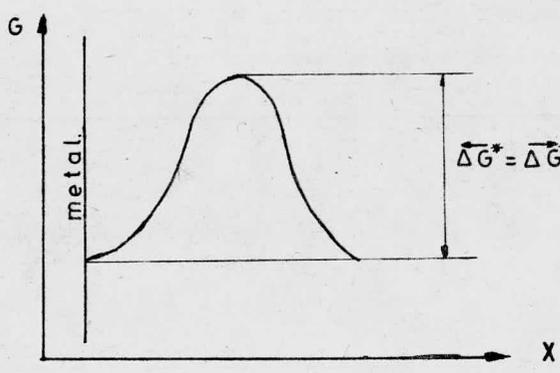
$\bar{i} > \bar{i}$   
favorecida la  
disolución

A



$\bar{i} > \bar{i}$   
favorecida la  
deposición.

B



$\bar{i} = \bar{i}$   
equilibrio.

C

FIGURA 2

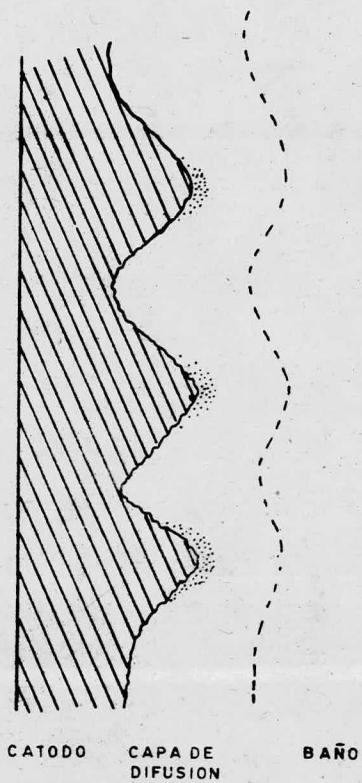


FIGURA 3.

normalmente los orgánicos insaturados son adsorbidos a causa de una interacción entre sus orbitales  $\pi$  y el cátodo.

Se ha observado que durante la electrodeposición -- las concentraciones de las sustancias orgánicas sobre la superficie del electrodo son menores que las concentraciones de equilibrio de los orgánicos adsorbidos cuando no hay electrodeposición, éste decremento puede deberse a :

1. - Desplazamiento de las moléculas orgánicas al aparecer átomos del metal que se depósita.
2. - Enclaustramiento de orgánicos durante la formación del electrodepósito.

La forma como varfa esa adsorción de orgánicos es dependiente de su concentración y de otros factores como: Densidad de Corriente, pH, Temperatura.

Al aumentar las densidades de corriente se incrementa la cantidad de orgánicos ocluidos. De acuerdo con los conceptos de Vermilyea a determinadas densidades de corriente crítica, los orgánicos adsorbidos son incluidos completamente en el depósito, ésto ocurre antes de que la sustancia pueda ser desorbida. -- La densidad de corriente crítica disminuye con el incremento de la

energía de adsorción de la sustancia que se adsorbe.

Varias de las sustancias orgánicas, a diferencia de los agentes niveladores, son adsorbidas uniformemente sobre toda la superficie, por lo que, aumentan el número de sitios de -- cristalización y retardan el crecimiento de cristales, estas sustancias son conocidas como abrillantadores, las cuales durante el - proceso de depósito se consumen en menor cantidad que los agentes niveladores. Se ha observado que éstos se descomponen con cierta facilidad en la superficie electródica y que su consumo es función de la difusión.

La principal consecuencia de la inclusión de orgánicos es que, además de alterar las propiedades del depósito, inhiben la deposición en los sitios ya mencionados, obstaculizando a su vez la difusión de los "ad-iones" dando como resultado un incremento en la densidad de corriente verdadera y en la polarización.

Por otra parte como la concentración de iones metálicos tiende a disminuir durante el depósito, la conductividad dentro de la doble capa también disminuye sensiblemente, de tal manera que la conductividad relativa entre la parte externa de la doble capa y las protuberancias del cátodo es sensiblemente mayor

que la conductividad entre los valles y el exterior de la doble -- capa, ello trae por consecuencia que el depósito se vea más favorecido en las crestas o bordes cuando la conductividad es baja. La adición de sales conductoras mantiene la conductividad más uniformemente dentro de la doble capa de tal manera que el fenómeno anterior es menos evidente y el resultado es una superficie más pareja. Lógicamente estas sales no deben depositarse. Otros efectos que presentan las sales conductoras son que una misma densidad de corriente puede lograrse aplicando un potencial menor, además de que originan un aumento en la polarización de activación catódica, lo que facilita la electrodeposición este efecto será estudiado con más detalle en el siguiente capítulo.

El empleo de sales conductoras derivadas de los metales alcalinos es debido a su alta conductividad, (forman compuestos iónicos) y a su elevado potencial de descomposición.

Por otra parte, son muchos los baños en que el hidrógeno es depositado conjuntamente con el metal, esta codeposición origina un incremento en el pH cercano al cátodo, si la -- descarga de hidrógeno es grande puede que el pH adquiera valores tales que permitan la formación de sales básicas o hidróxidos que pueden ser precipitados e incluidos en el depósito, en estos casos el empleo de una densidad baja de corriente y por tanto de

un bajo potencial, impide la deposición de hidrógeno. El uso de soluciones amortiguadoras es también la ayuda con la ventaja de que puede ser usada una densidad de corriente mayor.

Debe notarse que aunque la composición de un baño se controle meticulosamente, la superficie real de los electrodos metálicos sólidos posee una manifiesta heterogeneidad no solo en sentido estructural sino también energético, por tanto, varios mecanismos pueden presentarse en diferentes puntos de un mismo electrodo investigado, dando como resultado que las dificultades experimentales encontradas para el estudio de la deposición catódica sean las responsables de que este fenómeno se maneje empíricamente en la práctica.

### POLARIZACION .-

Cuando un electrodo se encuentra en equilibrio, las corrientes anódica y catódica son exactamente iguales; así que no hay una reacción neta de disolución ni de deposición, de tal manera que existe un potencial en equilibrio que es característico de cada electrodo. A cualquier cambio en ese potencial se le llama polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje.\*

\* Sobrevoltaje es un término que se usa frecuentemente solo para especificar un sobrepotencial medido justamente cuando comienzan a aparecer burbujas de un gas que se deposita (Ejem.:  $O_2$ ,  $H_2$ ), sobre un metal en particular.

Sobrepotencial de Activación :

Es el cambio de potencial de equilibrio que existe a través de la doble capa debido por ejemplo a una f.e.m. superpuesta que provoca la existencia de una corriente de disolución o de deposición neta. Para una corriente de disolución anódica el sobrepotencial será positivo y para una corriente de deposición -- catódica negativo, la cantidad de polarización es entonces medida por el cambio en el potencial a través de la doble capa. Este tipo de polarización en el caso de la deposición, se debe a que los iones necesitan de cierta energía para formar orbitales disponibles para unirse al metal, incluyéndose aquí probablemente la pérdida de ligandos.

Entonces el sobrepotencial de activación debe entenderse como una barrera de potencial sobre la cual los reactivos - deben pasar para disolverse o depositarse según sea el caso, siendo la ecuación de Tafel la que nos da el valor de ese sobrepotencial :

$$\eta_a = N_a = b_a \log (i_a / i_0)$$

$$\eta_b = N_b = b_c \log (i_c / i_0)$$

Donde :

$N_a$	=	Sobrepotencial de Activación Anódico.
$N_b$	=	Sobrepotencial de Activación Catódico.
$b_a$	=	Coefficiente de Tafel Anódico.
$b_c$	=	Coefficiente de Tafel Catódico.
$i_a$	=	Densidad de Corriente Anódica.
$i_c$	=	Densidad de Corriente Catódica.
$i_o$	=	Densidad de Corriente de Intercambio.

Polarización por Concentración :

Este tipo de polarización se debe a cambios en la concentración de iones en las proximidades de los electrodos, y ocurre cuando la velocidad de difusión de los iones es menor que la velocidad de reacción en los electrodos, de tal manera que no son mantenidas las concentraciones iónicas originales. Este cambio en el potencial sigue la ecuación de Nernst :

$$\eta_{\text{conc.}} = N_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln (C_e / C_o)$$

Donde :

$C_e$  = Es la concentración del ión que se deposita o disuelve en las proximidades del electrodo.

$C_o$  = Es la concentración del ión en la masa del electrolito (conc. de equilibrio).

Para procesos catódicos  $C_e < C_o$  y  $\eta_{conc} < 0$

Para procesos anódicos  $C_e > C_o$  y  $\eta_{conc} > 0$

### Polarización por Resistencia :

Como en cualquier flujo de corriente el voltaje dependerá de la resistencia del sistema y de su intensidad. En el caso de un baño dependerá del producto  $IR_{baño}$ , midiendo el voltaje entre ánodo y cátodo, en el caso de que alguno de los electrodos se cubra con alguna película, habrá también una caída de potencial a través de ella que a veces es llamada polarización "Pseudo-ohmica". En términos generales la suma de estos dos tipos de polarización se conoce con el nombre de polarización por resistencia.

### Polarización Total :

Es la suma de todos los sobrepotenciales que se presentan :

$$\eta_{TOTAL} = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{resist.}$$

...

En procesos de corrosión los dos últimos términos son poco importantes, en cambio en procesos de deposición --

$\eta_{\text{conc}}$  y  $\eta_{\text{resist.}}$  son importantes cuando la velocidad de reacción está controlada por difusión.

## CAPITULO IV

PROPIEDADES Y CRECIMIENTO DE LOS ELECTRODEPOSITOS .-

Aunque el mecanismo general ha sido mencionado, poco se ha dicho acerca de las propiedades metalúrgicas del depósito, de su comportamiento, estructura o red cristalina. Prácticamente todas las sustancias sólidas pueden clasificarse en amorfas y cristalinas, la diferencia radica en que las primeras están formadas por átomos, moléculas o iones pero no presentan arreglos geométricos periódicos en el espacio, esto es, no forman cristales, siendo en cambio esa la característica de una sustancia cristalina, dicha diferencia conduce a comportamientos principalmente físicos diferentes por ejemplo : Una sustancia cristalina fundirá a una temperatura fija, invariable mientras que otra de la misma composición química pero no cristalina lo hará dentro de un amplio ámbito de temperaturas, o sea, de energías necesarias para que las moléculas o átomos puedan liberarse de las fuerzas que las mantienen -- fijadas en un sitio. La estructura de los sólidos no cristalinos recuerda a la de los líquidos, y es por ello que muchas veces son -- considerados como líquidos sobreenfriados de muy alta viscosidad.

Las sustancias cristalinas presentan diversas clases -

...

de redes o estructuras que ha sido catalogadas por Bravais en catorce tipos, de las cuales tres son las más comunmente observadas en los metales, ellas son :

La Cúbica Centrada en la cara (F.C.C.)\*

La Cúbica Centrada en el cuerpo (B.C.C.)\*\*

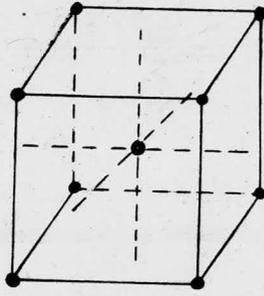
La Hexagonal Compacta (H.C.P.)\*\*\*

Del tipo de red dependerán algunas de las propiedades de los electrodeósitos por Ejemplo : La ductilidad será normalmente mayor para cuerpos con red F.C.C. que para los B.C.C. y éstos presentarán mayor ductilidad que los H.C.P. Sin embargo, las propiedades físicas también dependerán de la forma en que se agrupen esos cristales, esto es, de los granos y del tamaño de ellos, de esta forma aunque los granos se comporten individualmente como un cristal, en conjunto, el comportamiento se modifica por la forma y orientación de cada grano respecto de sus vecinos. En términos generales, se ha encontrado que mientras más pequeños sean los granos el comportamiento será más --

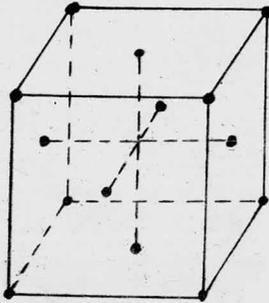
Del Inglés :

* F.C.C.	Face Centered Cubic.
** B.C.C.	Body Centered Cubic.
*** H.C.P.	Hexagonal Closest Packed

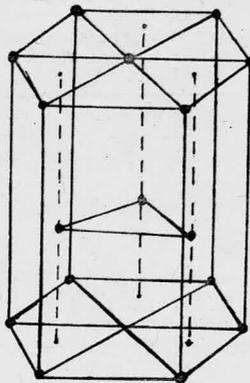
Se empleará la nomenclatura inglesa por se la más comunmente usada en libros.



CUBICA CENTRADA EN EL CUERPO (B.C.C.)



CUBICA CENTRADA EN LA CARA (F.C.C.)



HEXAGONAL COMPACTA (H.C.P.)

FIG. 4.

diferente de aquel que pudiera esperarse tomando en cuenta el tipo de red solamente, ésto se debe a que a mayor cantidad de granos habrá mayor cantidad de interferencias de unos con otros y como en la mayoría de los electrodepósitos se busca el tamaño fino de grano, sus propiedades dependerán más del tamaño y orientación de dichos granos, así como de otros materiales que pudieran codepositarse, que de su red cristalina. Para los metales en general, los depósitos de grano fino son más brillantes, resistentes, tersos, duros, aunque menos dúctiles que los depósitos de grano grueso y se ha encontrado que cualquier factor que aumente la polarización catódica, disminuirá el tamaño de los granos.

### CRECIMIENTO DE LOS ELECTRODEPOSITOS .-

De acuerdo a la teoría de Kossel y Stranski hay tres posiciones que pueden tener los iones o átomos en una superficie cristalina durante un electrodepósito. Esas posiciones son mostradas en la Fig. # 5.

- En la figura el estado (a) representa un ión no depositado.
- (b) representa un "ad-ión" sobre la superficie.
  - (c) representa un borde o escalón.
  - (d) representa un sitio de crecimiento, es en este lugar donde los iones deben depositarse si se desea continuar el crecimiento de un cristal.

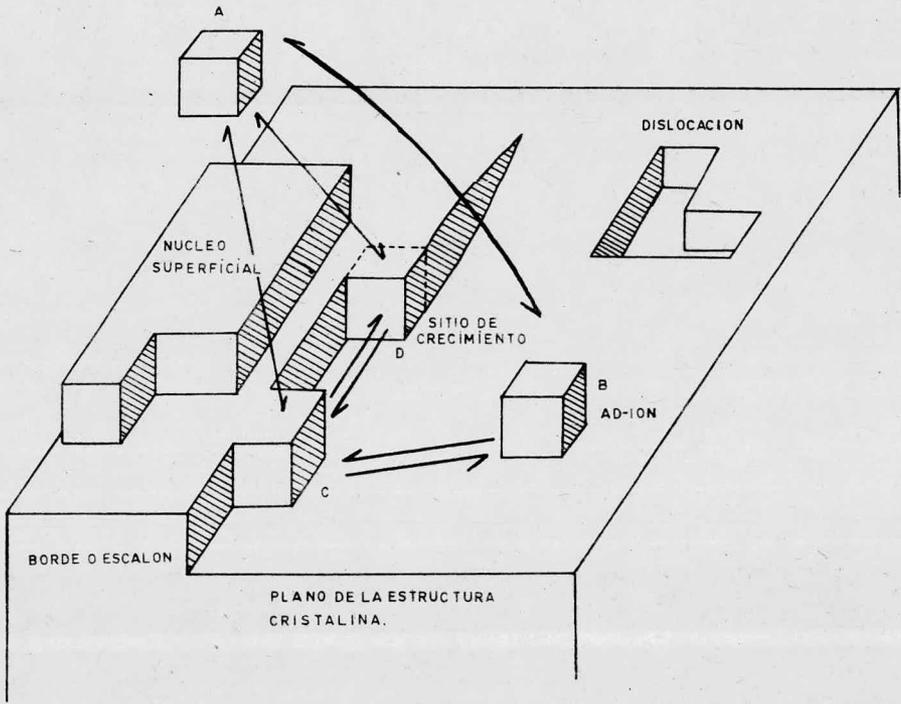
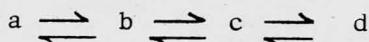


FIGURA 5.

Se ha observado que las rutas por las que se puede pasar de  $a \rightleftharpoons d$  son :

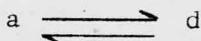
1.- A través de todos los pasos intermedios :



2.- De :



3.- Directamente de :



De las energías de activación necesarias para cada paso y de las condiciones durante la electrodeposición dependerá la ruta a seguir y de ésta podrá también depender la velocidad de reacción.

Efecto de la estructura del metal base sobre los -  
electrodepósitos :

Uno de los factores que puede alterar el caracter -  
del depósito es el estado en que se encuentre la superficie del me-  
tal base. En la práctica es de desearse que la superficie del me-  
tal base esté lo mas lisa posible, porque ello implica que habrá -

a nivel microscópico menor número de irregularidades superficiales las cuales tienden a prolongarse posteriormente a la capa del material depositado dando como resultado un depósito áspero e irregular.

Si las distancias interatómicas entre los cristales del metal base y las distancias interatómicas entre cristales depositados son semejantes o iguales, como sería el caso de un metal depositado sobre una base del mismo metal, entonces se tendrían condiciones favorecedoras de un crecimiento que continúa la estructura del metal base, a este tipo de crecimiento se le denomina epitaxial. En caso de diferencias entre la base y el depósito la tendencia de éste será menos epitaxial, sin embargo, hay casos en que un material diferente depositado continúa la estructura del básico, este comportamiento se debe a la influencia de factores ya mencionados como densidad de corriente y otros que son normalmente los controlantes del depósito.

En general, se ha observado que se obtiene un depósito irregular cuando los granos del metal base son grandes, mientras que es fino para depósitos sobre granos pequeños.

Como podría esperarse del espesor del depósito, también depende que se noten mas o menos las imperfecciones de la

base, las que son muy evidentes si la película es delgada y la base irregular. En términos generales es preferible pulir la base en lugar del electrodepósito si se quiere una superficie nivelada, esto es por razones económicas. Debe también tomarse en cuenta que más allá de cierto punto, el incremento en el espesor origina rugosidades.

Todos estos efectos hacen que sea indispensable dar una preparación adecuada al metal base, que abarcará limpieza, (de la cual dependerá en gran parte la adherencia), y el pulido -- cuando sea necesario. Como ya ha sido notado, la estructura de los depósitos puede alterarse al varias diversos factores relacionados con las condiciones de carga, composición del electrolito y condiciones del metal base, entonces es necesario estudiar -- cada una de esas variables y observar su relación con la estructura del depósito, entre las variables tenemos :

#### Densidad de Corriente .-

A bajas densidades de corriente se fomentará el -- crecimiento de los núcleos ya existentes en la superficie, tomando la forma de espirales o pirámides, porque la energía de los iones no es suficientemente alta como para formar nuevos núcleos, y así, se depositan sobre los núcleos o sitios de crecimiento ya existen-

tes. La difusión a través de la superficie (de los "ad-iones"), se vuelve muy importante, siendo el crecimiento similar al de la base, o sea que se favorece el crecimiento epitaxial.

Conforme se aumenta la densidad de corriente la naturaleza epitaxial del depósito se hace menos marcada hasta alcanzar un punto donde se hace nodular, a causa de que hay una gran proporción de iones con una energía igual o mayor que la de activación necesaria para formar nuevos sitios de crecimiento es -- también frecuente la formación de arborescencias que son un tipo de depósito irregular caracterizado por granos finos mal distribuidos, encimados, porque aquí los "ad-iones" no tuvieron el tiempo suficiente para difundirse y depositarse en todos los sitios de crecimiento, por ello la difusión de los "ad-iones" se vuelve poco importante.

Posteriores elevaciones de la densidad de corriente nos llevan a la densidad de corriente de difusión de los iones a través de la doble capa, en éste punto es la velocidad de difusión la controlante de la corriente, y un aumento del potencial ya no produce aumento en la densidad de corriente. Los depósitos obtenidos bajo las anteriores condiciones, son normalmente muy finos, muy poco adheridos, de aspecto pulverulento y a veces quemados, proba-

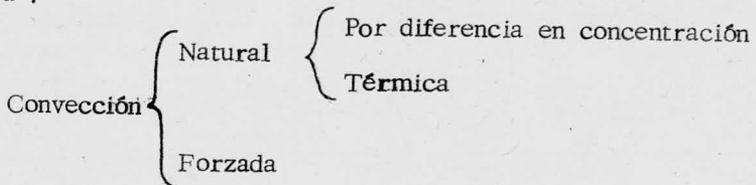
blemente por la inclusión de hidróxidos o sales básicas.

Desde el punto de vista práctico se considera que la densidad de corriente límite es aquella donde todavía es posible obtener buenos depósitos, aunque no sea la difusión iónica a través de la doble capa la controlante del fenómeno.

### Agitación .-

Otro de los factores que modifica el depósito es la cantidad de iones suministrados al cátodo, se ha observado que los cationes llegan al cátodo por una combinación de mecanismos de transporte, siendo uno de ellos la migración iónica ocasionada por la diferencia de potencial, la que puede conducir una parte de la corriente, el resto deberá ser conducido por convección o por simple difusión debida a diferencias de concentración entre el cátodo y el resto del electrolito.

La convección puede ser clasificada de la siguiente manera :



Una forma de convección natural se forma cuando los iones al depositarse dejan tras de sí una zona de menor concentración o sea de baja densidad, por lo que se creará -- una corriente ascendente cerca del cátodo aunque no exista ningún tipo de agitación.

La convección térmica se presenta cuando existe calentamiento diferencial en el baño creándose zonas calientes de baja densidad, ascendentes, el calentamiento puede suministrarse externamente o puede generarse internamente a causa del paso de la electricidad, la cantidad de calor en éste caso dependerá de la intensidad de corriente y de la resistividad del baño según la relación  $I^2R$ .

La convección forzada es aquella donde se dispone de un medio externo para agitar el baño. Pueden usarse bombas recirculadoras del electrolito, agitadores mecánicos, electrodos móviles y agitación por medio de burbujas de aire.

En general, la agitación hace que los fenómenos dentro de la doble capa sean menos importantes durante el proceso de deposición, porque la doble capa es más delgada y baja la resistencia a la difusión bajando por lo tanto, la polarización, permitiéndose entonces densidades de corriente mayores, además barre las burbu-

jas de hidrógeno y mantiene uniforme la temperatura.

### Concentración del Ión Metálico .-

La concentración del ión metálico que se deposita es también uno de los factores importantes puesto que el depósito metálico se debe a la descarga de esos iones, se ha encontrado que un descenso en la concentración de iones metálicos aumenta la polarización catódica y por tanto disminuye el tamaño de los cristales, por lo que la concentración de iones metálicos tiene una marcada influencia en la densidad de corriente límite, si las concentraciones son muy bajas, la densidad de corriente límite puede tomar valores imprácticos y por ello es conveniente tener las más altas concentraciones de iones metálicos, otra ventaja es que la conductividad de la solución aumenta. Por otra parte, la concentración de la sal metálica es también importante porque de la ionización de ella depende la concentración de los iones metálicos.

### Temperatura .-

Se ha observado que las temperaturas altas disminuyen la polarización, probablemente porque disminuye la viscosidad y se obtiene una mayor disociación de las sales del baño, -

Ésto es, aumenta la conductividad, esta disminución de la polarización trae por consecuencia la formación de cristales más grandes. En la práctica las temperaturas altas son bastante usadas - porque permiten aumentar la densidad de corriente y se requiere - menos tiempo para lograr un electrodepósito, sin embargo, una limitación del aumento de la temperatura es la estabilidad química de los compuestos formadores del baño.

#### Aditivos .-

Aunque el efecto principal de los agentes niveladores es la adsorción en los sitios prominentes como ya fue mencionado, ello origina un aumento en las densidades de corriente locales, a causa de ésto y a causa de que la velocidad de difusión de los 'adiones' dentro de la doble capa se ve físicamente estorbada por las moléculas adsorbidas en los picos, hay un aumento en la polarización catódica, lo cual fomentará la deposición. Entonces la polarización no solamente se puede lograr aumentando la densidad de corriente, sino también agregando agentes que la promuevan.

En general al aumentar la polarización catódica por cualquier medio, en los picos y bordes hay también un incremento en la polarización local, por lo que el paso de la corriente se ve más limitado en esos puntos, así que será más difícil para la co-

rriente pasar por los puntos más cercanos si existe una fuerte polarización.

En el caso de las sales conductoras, el aumento en la concentración de cationes que no se depositan dentro de la doble capa, tiende a desbalancear el número de cargas negativas y positivas en favor de éstas últimas, por lo que habrá una baja en el potencial del cátodo o sea, una polarización catódica que favorecerá la deposición.

Analizando el fenómeno, tenemos que la energía libre electroquímica para un ión es igual a la energía libre más una energía eléctrica adicional, entonces :

$$\widetilde{G} = G + Z\xi\phi$$

Donde :

$\widetilde{G}$  = Energía Libre Electroquímica.

$G$  = Energía Libre.

$Z$  = Número de Cargas del Ión.

$\xi$  = Carga del Electrón.

$\phi$  = Potencial Eléctrico.

Para el caso de un ión que sufra solamente un cambio en el potencial, como en el caso de un ión atravesando la do-

ble capa, tenemos que la energía libre electroquímica cambiará por :

$$\widetilde{G}_1 = G + ZE\phi_1$$

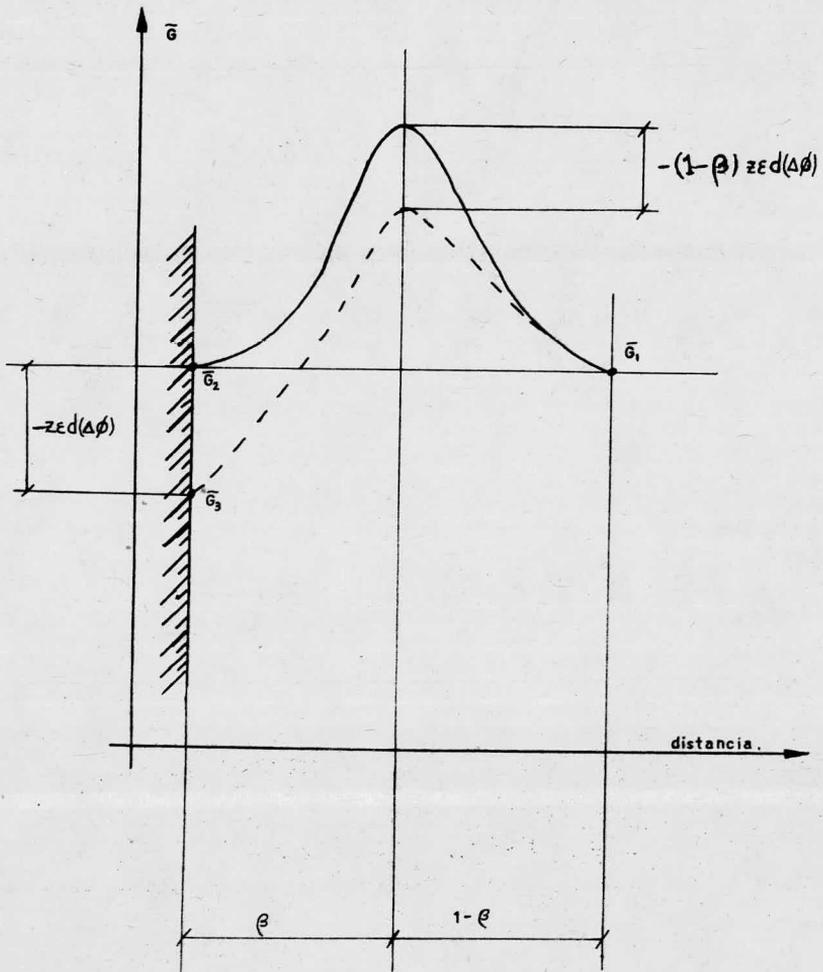
$$\widetilde{G}_2 = G + ZE\phi_2 \quad \text{y ,}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = ZEA\phi$$

Ahora siendo la caída de potencial a través de la doble capa  $A\phi$  , decimos que hay polarización por definición cuando hay un cambio en ese potencial y esto lo designamos por  $d(A\phi)$ . La polarización será catódica si  $d(A\phi) < 0$ , o sea que la energía eléctrica de un ión en el metal se habrá decrementado por  $d(A\phi)$  y por tanto su energía libre electroquímica por :

$$\Delta G = - ZEd(A\phi)$$

Si decimos que  $\beta$  , (conocido como factor de simetría), es una fracción de la distancia a través de la doble capa , donde ocurre el punto máximo de la curva (Fig. # 6), entonces tenemos que para un ión depositándose habrá un decremento en la energía de activación igual a  $-(1 - \beta) ZEd(A\phi)$ . Mientras que para un ión disolviéndose la energía necesaria de activación habrá aumentado por :  $ZEd(A\phi) [ 1 - (1 - \beta) ] = \beta ZEd(A\phi)$



$$\begin{aligned} \overrightarrow{\Delta G} &= (G_2 - G_1) = 0 \\ \overleftarrow{\Delta G} &= (G_3 - G_1) < 0 \\ \overrightarrow{\Delta G} &= (G_1 - G_3) > 0 \end{aligned}$$

FIGURA 6.

De esta manera las sales conductoras, al aumentar la polarización catódica cambian las energías de activación, aumentando la necesaria para la disolución y disminuyendo la de deposición, esto es, tienden a pasar de un sistema como el de la Figura. = 2a, a otro semejante al de la Figura # 2b.

Efecto de las sales conductoras sobre la conductividad del baño .-

La conducción de la corriente por conductores de segunda clase, se debe al movimiento iónico en el electrolito, es de esperarse por tanto, que la conductividad sea función de la movilidad iónica, a su vez, ésta depende de otros factores como intensidad del campo eléctrico, concentración, temperatura, viscosidad del medio, etc.

Si el movimiento de un ión se compara con el de una esfera que se mueve en un medio viscoso, su movimiento puede ser relacionado por la ley de Stokes :

$$U = \frac{Z \epsilon E / l}{6 \pi r \eta}$$

Donde :

$\epsilon$  = Carga del Electrón.

Z = Número de Cargas del Ión.

$r$	=	Radio eficaz del Ión
$E/\lambda$	=	Intensidad del Campo Eléctrico.
$\eta$	=	Coefficiente de Viscosidad.

De la ecuación anterior podemos ver que la velocidad de los iones es inversamente proporcional a sus radios, sin embargo, si examinamos las movilidades absolutas de los iones alcalinos encontramos :

ION	Movilidad máxima en agua a 25°C.
$\text{Li}^+$	38.6
$\text{Na}^+$	50.1
$\text{K}^+$	73.5
$\text{Rb}^+$	77.8
$\text{Cs}^+$	72.2

Como los radios iónicos aumentan del  $\text{Li}^+$  al  $\text{Cs}^+$ , debería esperarse un aumento en sus movilidades en sentido contrario, sin embargo, como el  $\text{Li}^+$  es más electropositivo que el  $\text{Na}^+$ , y éste que el  $\text{K}^+$ , etc., la cantidad de ligandos asociados a los iones aumenta, y sus radios en la solución (radios efectivos), estarán dados también por el número de ligandos. Se ha encontrado que el número de ligandos para el  $\text{Li}^+$  es 7 y para el  $\text{Na}^+$  es 5. Cabe hacer notar que la aplicación de la Ley de -

Stokes puede conducir a resultados falsos, ya que no todos los iones pueden considerarse esféricos.

En general las sales conductoras se agregan a los baños para bajar sus resistividades, llevándose a cabo éste efecto no solo en la doble capa, sino también en el resto del electrolito.

#### Relación entre Factores de Control y Estructura .-

Resumiendo las estructuras de los depósitos se pueden clasificar por grupos según se indica (Fig. # 7).

#### GRUPO 1 :

Todos o casi todos los cristales o núcleos iniciales siguen creciendo sin formación de nuevos núcleos. Los cristales iniciales pueden estar contiguos o aislados.

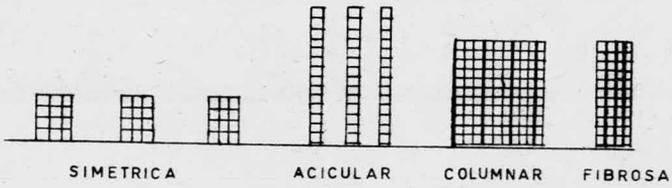
#### Cristales Aislados .-

- a) Simétricos.
- b) Aciculares.

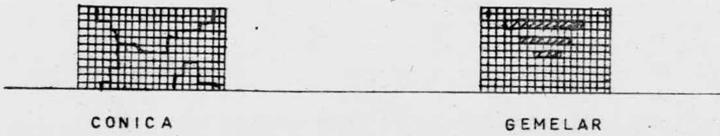
#### Cristales Contiguos .-

- a) Columnares.
- b) Fibrosos.

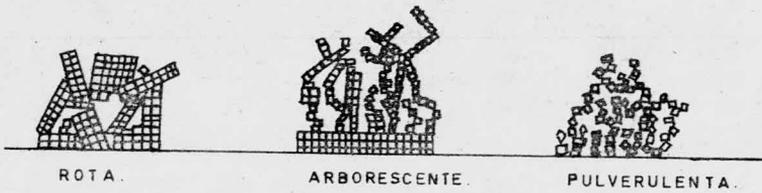
GRUPO 1.



GRUPO 2.



GRUPO 3.



DIVERSAS ESTRUCTURAS Y SU CLASIFICACION  
POR GRUPOS.

FIGURA 7.

GRUPO 2 :

Solamente una parte de los núcleos iniciales siguen creciendo, hay también formación de nuevos núcleos y cristales.

Los cristales que se forman pueden ser:

- a) Cónicos.
- b) Gemelos.

GRUPO 3 :

No hay crecimiento de ningún cristal, se forman -- solo núcleos de crecimiento. Las estructuras encontradas pueden ser :

- a) Rotas.
- b) Arborescentes.
- c) Pulverulentas.

Los cambios en los distintos factores que nos alteran la estructura del depósito pueden resumirse en la siguiente tabla :

<u>Cambio de la Condición Operatoria</u>	<u>Cambio de Estructura</u> <u>Grupo</u>
Aumento en conc. de Sal y Ión metálicos.	3 → 2 → 1
Agitación en la solución.	3 → 2 → 1
Aumento de temperatura.	3 → 2 → 1
Aumento en la conductividad del baño.	3 → 2 → 1
Adición de coloides.	1 → 2 → 3
Aumento en la viscosidad.	1 → 2 → 3
Aumento en la densidad de corriente.	1 → 2 → 3

En términos generales, se considera que los factores más importantes durante un electrodepósito cualquiera son la composición del baño y la densidad de corriente, en éste orden, - el resto de las condiciones, si no están incluidas en esos factores, tienen generalmente solo una influencia secundaria.

## CAPITULO V

PARTE EXPERIMENTAL .-

El objetivo perseguido fue ~~determinar~~ la influencia de los sulfatos de los metales alcalinos en las características del depósito, principalmente adherencia, observándose también otros factores como formaciones de arborescencias, eficiencias en el depósito, etc. a través de varios ciclos de carga y descarga.

Como las pruebas se hicieron simultáneamente con otras, buscándose así una optimización del electrolito tanto en componentes como en concentraciones, fue necesario en varias ocasiones modificar el electrolito base no solo en cuanto a los sulfatos alcalinos se refiere, Conforme se obtenían datos positivos ocasionados por factores ajenos a los sulfatos alcalinos, aquellos se ajustaban a nuevas pruebas, ahora observando su comportamiento frente a las sales alcalinas, por lo que se verá a lo largo de las pruebas una cierta evolución del electrolito.

El electrolito base previamente investigado\* consistía en :

\* Roberto Galicia G. Tesis Profesional Fac. de --  
Química U.N.A.M. (1976)

	g/ l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
ZnSO <sub>4</sub>	150
Al (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	75
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
MgSO <sub>4</sub>	20
HgSO <sub>4</sub>	5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (Glucosa)	30
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>

Para las primeras pruebas se utilizaron cinco celdas de acrílico de 12 cm. x 7.0 cm. x 5.5 cm., usándose aproximadamente 263 cm.<sup>3</sup> de electrolito por celda.

Las placas positivas de PbO<sub>2</sub> se cortaron a la medida de las de cinc, teniendo la misma área expuesta.

Las placas negativas fueron previamente pulidas y desengrasadas. El pulido se hizo siempre con lija de agua 220, de manera que la superficie de las placas quedara lo más homogénea posible, para no tener variaciones en los resultados. El

desengrasado se lograba sumergiendo las placas en una solución de NaOH al 10% por unos minutos, quitándole el exceso de -- NaOH con agua.

Para las primeras pruebas se utilizaron una placa de cinc y una de  $PbO_2$  por celda, posteriormente se observó el depósito de cinc por ambos lados, usándose hasta 4 placas de Zn por 5 de  $PbO_2$ , igual que en cualquier acumulador, - utilizando una celda igual a la anterior. Las últimas pruebas - se hicieron con dos placas de Zn por 3 de  $PbO_2$  en una celda de acumulador de 10 cm x 7.5 cm x 2.0 cm., con un volumen de 100 cm<sup>3</sup> aproximadamente.

#### Pruebas de Descarga :

Las descargas para las primeras pruebas fueron hechas a corto circuito. Luego se hicieron a través de una resistencia de  $8\Omega$  para no someter la pila a una descarga excesiva, observándose las caídas de voltaje y amperaje en una hora, posteriormente las descargas se hicieron hasta llegar a un 80% del voltaje inicial\* midiéndose el tiempo necesario para lograrlo a una descarga constante de un ampere.

\* O sea el 80% del voltaje máximo de la celda cargada.  $E_{final} = 0.8E_{inicial}$ .

Pruebas de Carga :

Por lo que respecta a las cargas, se buscó en un principio ver tanto los depósitos como sus eficiencias, a lo largo de varios ciclos de descarga-carga, y no siempre se llegó a obtener durante las cargas el peso original, después a causa de que el electrolito se iba saturando con  $ZnSO_4$ , se prolongaron las cargas hasta recuperar el peso original.

Las densidades de corriente fueron variadas constantemente, debido a cambios en los componentes y concentraciones del electrolito, así como a la búsqueda de una densidad de corriente óptima.

A causa de carecer de equipos para probar sistemáticamente los depósitos, éstos fueron sometidos a una calificación visual y táctil un tanto subjetiva, probándose adherencia, formaciones arborescentes, dendríficas y aspecto general del depósito, variables escogidas por ser las más representativas de los problemas tenidos en la carga de este acumulador.

Los depósitos fueron calificados de la siguiente manera :

...

Adherencia	{	Muy Buena	(M. B.)
		Buena	( B. )
		Regular	( R. )
		Mala	( M. )
Formación Arboresc. o Dendritas	{	Abundantes	( Ab )
		Regular	( R. )
		Escasas	( E. )
		Sin Formación	(No)

ELECTROLITO " A "

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	267.12	0.9295
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	85.0	0.1276
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50.0	0.3521
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	20.0	0.08919
HgSO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (glucosa)	30.0	0.1666
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

La composición se formó tomando en cuenta el --  
 agua de cristalización del ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O y del Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O  
 respecto del electrolito original que contenía 150 g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub> de --  
 ZnSO<sub>4</sub> y 75 g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub> de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, reportados como anhí-  
 dros. Siendo estas cantidades ( en g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ), 0.9295 para  
 el ZnSO<sub>4</sub> y 0.2193 para el Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> .

...

V = VOLTS.

I = AMPERES.

DESCARGAS ( . CORTO - CIRCUITO ) ( VOLTS, AMPERES ; VS. TIEMPO EN MINUTOS )

CICLOS	V <sub>0</sub>	I <sub>0</sub>	V <sub>15</sub>	I <sub>15</sub>	V <sub>30</sub>	I <sub>30</sub>	V <sub>45</sub>	I <sub>45</sub>	V <sub>60</sub>	I <sub>60</sub>
1 °	2.26	5.0	2.06	2.75	1.48	1.75	1.22	1.45	0.86	1.35
2 °	2.19	5.0	1.06	1.70	0.80	1.40	0.41	1.40	0.41	1.40
3 °	2.39	5.0	0.90	1.45	0.44	1.25	0.38	1.25	0.40	1.25
4 °	2.40	5.0	0.42	1.45	0.42	1.20	0.41	1.20	0.41	1.10
5 °	2.10	5.0	0.41	1.20	0.40	0.90	0.40	0.75	0.40	0.70
6 °	2.11	5.0	0.40	1.15	0.40	0.80	0.40	0.70	0.40	0.68
7 °	1.52	1.0	0.43	0.60	0.42	0.50	0.41	0.40	0.40	0.40

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/Dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito		
			Ad.	Arb.	Dend.
1°	67.8	5.0	M	Ab	
2°	56.4	5.0	M	Ab	
3°	41.3	5.0	M	E	
4°	32.6	5.0	M	E	
5°	36.6	5.0	R	E	
6°	33.1	5.0	R	E	
7°	28.1	5.0	R	Ab	

ELECTROLITO ' B '

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	10.0	0.0348
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0	0.0
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0812
HgSO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (glucosa)	30.0	0.1666
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

DESCARGAS ( CORTO - CIRCUITO )

CICLOS	V <sub>o</sub>	I <sub>o</sub>	V <sub>15</sub>	I <sub>15</sub>	V <sub>30</sub>	I <sub>30</sub>	V <sub>45</sub>	I <sub>45</sub>	V <sub>60</sub>	I <sub>60</sub>
1 °	2.4	5	1.42	2.70	0.58	2.5	0.52	2.40	0.44	2.25
2 °	2.4	5	0.44	2.10	0.42	2.0	0.42	2.00	0.44	2.00
3 °	2.18	5	0.42	1.80	0.41	1.5	0.41	1.45	0.41	1.40
4 °	1.44	2.7	0.40	1.25	0.40	1.00	0.40	1.00	0.40	0.95
5 °	0.56	1.8	0.40	0.90	0.40	0.75	0.40	0.70	0.40	0.70

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1	53.4	3.29	M	R		Depósito irregularmente distribuido
2	27.8	3.29	M	R		Depósito irregularmente distribuido
3	15.3	3.29	M	E		Depósito más uniforme
4	24.5	3.29	R	E		Depósito uniforme
5	25.2	3.29	M	E	Ab.	Muchas dendritas

ELECTROLITO " C "

	<u>g/l</u> <u>H<sub>2</sub>O</u>	<u>g-mol/l</u> <u>H<sub>2</sub>O</u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	10.0	0.0348
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25.0	0.1761
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0812
HgSO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (glucosa)	30.0	0.1666
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l	H <sub>2</sub> O

DESCARGAS :

(1er. CICLO A CORTO-CIRCUITO; A PARTIR DEL 2° CICLO ATRAVES DE  $R = 17\Omega$  ;

EL 5° CICLO CON  $R_{ext} = 8\Omega$

CICLOS	$V_o$	$I_o$	$V_{15}$	$I_{15}$	$V_{30}$	$I_{30}$	$V_{45}$	$I_{45}$	$V_{60}$	$I_{60}$
1°	2.40	5	1.44	4.70	0.57	4.0	0.47	3.5	0.43	3.1
2°	2.40	1.0	2.2	1.00	2.14	1.00	0.59	1.00	0.44	1.0
3°	2.40	1.0	1.70	1.00	0.90	1.00	0.44	1.00	0.43	1.0
4°	2.40	0.65	2.38	0.65	2.38	0.65	2.37	0.65		
5°	2.40	1.5	2.32	1.39	2.08	1.12	1.72	0.96	1.54	0.94

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°	72.2	4.16	M	Ab		Distribución irregular
2°	18.6	4.16	M	Ab		Aspecto pulverulento, irregular
3°	12.0	2.77	R	R		Dep. final duro, rugoso, con arbor- escencias en bordes.
	30.0	0.69	R	R		
	22.5	2.77	R	R		
4°	17.4	2.77	M	R	Ab	Semejantes al del ciclo anterior.
	12.5	2.77	M	R	Ab	
5°	14.6	2.77	M	R	Ab	Depósito fino y sin adherencia
	14.4	2.77	M	No	No	

ELECTROLITO "D"

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	10.0	0.0348
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100.0	0.7042
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0812
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (glucosa)	30.0	0.1666
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

DESCARGAS :

(R<sub>externa</sub> = 8  $\Omega$  )

CICLOS	V <sub>o</sub>	I <sub>o</sub>	V <sub>15</sub>	I <sub>15</sub>	V <sub>30</sub>	I <sub>30</sub>	V <sub>45</sub>	I <sub>45</sub>	V <sub>60</sub>	I <sub>60</sub>
1°	2.40	1.45	2.31	1.40	2.25	1.33	2.18	1.20	1.94	1.00
2°	2.40	1.32	2.03	1.00	1.74	0.77	1.63	0.66	1.51	0.56
3°	2.40	1.33	2.33	1.41	1.52	0.63	1.47	0.45	1.36	0.39
4°	2.40	1.40	2.21	1.21	1.66	0.71	1.44	0.44	1.40	0.32
5°	2.40	1.29	1.77	0.72	1.40	0.41	1.03	0.30	1.01	0.21

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°	39.2	2.58	R	No	No	Aspecto fino uniformemente distri - buido.
2°	36.2	2.58	R	No	No	Semejante al anterior.
3°	22.1	2.58	M	No	No	Aspecto muy finb y suelto.
	10.0	2.58	M	No	No	
4°	28.4	2.58	M	No	No	Semejante al anterior.
	12.8	2.58	M	No	No	
5°	22.6	2.58	M	No	No	Semejante al anterior.
	10.1	2.58	M	No	No	
	5.0	2.58	M	No	No	

ELECTROLITO " E "

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	10.0	0.0348
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50.0	0.2869
MgSO <sub>4</sub>	20.0	0.08119
H <sub>g</sub> SO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	30.0	0.1666
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

DESCARGAS :

(REXT =  $8 \Omega$  )

CICLOS	V <sub>o</sub>	I <sub>o</sub>	V <sub>15</sub>	I <sub>15</sub>	V <sub>30</sub>	I <sub>30</sub>	V <sub>45</sub>	I <sub>45</sub>	V <sub>60</sub>	I <sub>60</sub>
1°	2.40	1.38	2.38	1.36	2.29	1.30	2.38	1.25	2.20	1.22
2°	2.40	1.40	2.25	1.26	2.05	0.90	1.80	0.77	1.80	0.65

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°	46.2	2.85	R	No	No	Depósito Fino.
	7.2	2.85	R	No	No	
2°	16.9	2.85	M	No	No	
	13.7	2.85	M	No	No	
	7.2	2.85	M	No	No	
	No carga	2.85				
	No carga	2.85				
	No carga	5.70				
No carga	5.70					
No carga	5.70					

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	10.8	8.55	M	Ab	R	Depósitos muy flojos.
	2.4	8.55	M	Ab	R	
		7.12	M	Ab	R	
	2.44	8.55	M	Ab	R	
	No carga	8.55				
	No carga	5.70				
	No carga	4.28				
	No carga	8.65				
						Se suspende la prueba.

ELECTROLITO " F "

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	150.0	0.522
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61.37	0.3521
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0821
HgSO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (glucosa)	30.0	0.1666
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

DESCARGAS :

(  $R_{ext.} = 8 \Omega$  )

CICLOS	$V_0$	$I_0$	$V_{15}$	$I_{15}$	$V_{30}$	$I_{30}$	$V_{45}$	$I_{45}$	$V_{60}$	$I_{60}$
1°	2.40	1.46	2.40	1.45	2.40	1.34	2.40	1.31	2.3	1.26
2°	2.50	1.75	2.40	1.75	2.40	1.55	2.26	1.50	2.20	1.50
3°	2.48	1.55	2.40	1.50	2.40	1.48	2.40	1.46	2.32	1.41

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones	
			Adh.	Arb.	Dend.		
1°		2.68	M	Ab	Ab	Depósito muy flojo.	
	12.5	5.33	M	Ab	Ab		
		1.34	R	No	No		
	25.5	2.01	R	No	No		Depósito rugoso con buena adherencia.
	24.0	2.01	R	No	No		
2°	26.1	2.01	R	E	No	Depósito rugoso, arborescencias en bordes.	
	15.4	2.01	R	E	No		

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
3 °	14.0	2.01	M	E	No	Dep. formado por pequeñas arbo- rescencias.
	7.6	1.34	M	No	No	Dep. aspecto pulverulento y flojo.
	No Carga	1.34				Placas con aspecto blancuzco.
	No carga	0.80				Se suspende. No se probaron den- sidades mayores porque de la ex- periencia con pruebas "E" no se - obtuvieron cargas a densidades altas.

ELECTROLITO " G "

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	150.0	0.522
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	45.04	0.3521
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0821
H <sub>g</sub> SO <sub>4</sub>	5.0	0.1686
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (glucosa)	30.0	0.1666
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

DESCARGAS :

(  $R_{ext.} = 8 \Omega$  )

CICLOS	$V_0$	$I_0$	$V_{15}$	$I_{15}$	$V_{30}$	$I_{30}$	$V_{45}$	$I_{45}$	$V_{60}$	$I_{60}$
1°	2.37	1.20	2.12	0.85	2.10	1.15	2.13	1.10	2.35	1.30
2°	2.40	1.20	2.30	1.20	2.28	1.20	2.08	1.10	1.94	0.95
3°	2.40	1.35	2.35	1.31	2.26	1.25	1.92	0.92	1.62	0.75
4°	2.40	1.30	2.30	1.30	2.25	1.25	1.95	0.95	1.95	0.85
5°	2.40	1.30	2.25	1.30	2.20	1.25	2.2	1.22	2.2	1.18

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°	21.0	1.38	M	Ab	Ab	Depósito rugoso regularmente distribuido.
	28.0	1.38	M.B	No	No	
2°	27.4	1.38	M.B	No	No	
	16.3	1.38	M.B	No	No	
3°	22.5	1.38	M.B	No	No	
	6.3	1.38	M.B	No	No	
	4.8	1.38	M.B	No	No	
	10.8	1.38	M.B	No	No	
	15.2	2.07	M.B	No	No	
	No carga	2.07				

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	No carga	3.04				
	No carga	4.15				
	No carga	5.53				
	5.4	5.53	R	Ab	Ab	Depósito arborescente más o menos duro.
	21.5	4.84	M	No	No	Depósito fino.
	13.5	7.6	M	No	No	
	16.4	2.07	M	No	No	
	8.2	2.07	M	No	No	
	No carga	2.07				
	4.57	4.15	M	No	No	
	2.38	3.46	M	No	No	

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
4°	22.6	2.76	B	R	R	
5°	17.2	1.38	M	No	No	Dep. flojo, se agrega nuevamente glucosa.
	44.5	1.38	B	No	No	Dep. firme regularmente distribuido.
	5.7	2.07	B	No	No	
	39.6	2.77	B	No	No	
		2.77	B	No	No	Dep. firme, se forman irregularidades en la distribución.
	25.2	1.66	B	No	No	

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	$\Delta$ mp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	35.3	1.38	B	No	No	Las irregularidades tienden a desaparecer por los separadores.
		1.38	B	No	No	
		1.38	B	No	No	

ELECTROLITO " H "

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	150.0	0.522
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
hidroxinaftaleno (C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH)	Saturación	-o-
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	45.03	0.3521
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0821
HgSO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
Dextrina	27.0	0.1666
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

DESCARGAS :

Las descargas se efectúan hasta 2.0 Volts; aproximadamente el 80% del --  
voltaje inicial, con una intensidad de 1 amp., constante.

CICLO	V. Inicial	V. Final	Tiempo de Descarga (Hr)
1°	2.4	2.0	7.2'
2°	2.5	2.0	8.97

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°	22.2	2.13	B	No	No	Aspecto fino, oscuro, la temperatura se eleva facilmente con estas densidades, (60°C). El electrolito presenta pequeñas partículas - negras suspendidas.
	15.1	2.13	B	No	No	
2°	6.47	2.13	M	No	No	
	No carga	1.0				
	No carga	5.0				
No carga	3.0					

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	No carga	5.0				
	No carga	6.0				
	No carga	6.0				

ELECTROLITO " I "

	<u>g/l</u> <u>H<sub>2</sub>O</u>	<u>g-mol/l</u> <u>H<sub>2</sub>O</u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	150.0	0.522
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	45.03	0.3521
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0821
HgSO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
Dextrina	27.0	0.1666
Naftol	Saturación	Saturación
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	0.0	0.0



QUÍMICA

DESCARGAS :

I = constante = 1 amp.

CICLOS	V. Inicial	V. Final	Tiempo de Descarga (hr)
1°	2.3	2.0	5.03
2°	2.4	2.0	12.0

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones	
			Adh.	Arb.	Dend.		
1°	35.6	1.03	B	No	No		
	22.5	1.03	B	No	No		
	8.1	1.03	B	No	No		
2°		1.03	B	No	No		
		1.03	B	No	No		
	13.22	0.88	B	No	No		Depósito irregularmente distribuido, fino.
	No carga	0.81					
	No carga	0.88					
	No carga	0.88					Se agrega nuevamente dextrina, en la misma proporción.

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Adh.	Arb.	Dend.	Observaciones
	9.9	0.88	B	No	No	Dep. semejantes a los del 1er. ciclo.
	19.1	0.88	B	No	No	
	13.9	0.88	B	No	No	
	33.6	0.88	B	No	No	
	14.9	0.88	B	No	No	
		0.88	B	No	No	
	12.7	1.03	B	No	No	
		1.03	B	No	No	
		1.03	B	No	No	
	No carga	1.17				

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	No carga	1.17				Se agrega dextrina, en la misma proporción.
	No carga	1.47				
	No carga	1.47				Se agrega $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	No carga	2.5				
	No carga	4.0				
	20.2	5.0	B	No	No	Depósito duro, algo rugoso.
	No carga	5.0				
	No carga	6.0				Se suspende.

ELECTROLITO " J "

	<u>g/l</u> <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	<u>g-mol/l</u> <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	150.0	0.522
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50.0	0.3521
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0821
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300.0 ml/l	
Teflón (suspensión acuosa - 60 % teflón)	2 ml.	

DESCARGAS :

I = 1 amp.

CICLO	V. Inicial	V. Final	Tiempo de Descarga (hr)
1°	2.4	1.6	4.08

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°		2.1	M	No	No	Dep. fino sin adherencia.
		1.0	M	No	No	
	23.0	0.25	M	No	No	
	56.2	0.15	M	No	No	
	70.7	0.21	M	No	No	
	No carga	0.5				Mal distribuido solo adherido en -- las orillas. Se disolvió en igual cantidad de agua antes de la sig. carga. Se suspende. No son prácticas las corrientes usadas.

ELECTROLITO " K "

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	150.0	0.522
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	135.16	1.0563
H <sub>g</sub> SO <sub>4</sub>	5.0	0.0816
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300. ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

DESCARGAS :

CICLO	V. Inicial	V. Final	Tiempo de Descarga (hr)
1er. Ciclo	2.40	2.00	3.92

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°	5.9	1.0	M	No	No	Dep. flojo.
	12.3	0.25	M	No	No	Depósito similar al anterior.
	No carga	2.0				Aspecto pulverulento de placas. Se diluye el electrolito en igual cantidad de agua.
	No carga	0.5				Aspecto fino, obscuro. Se pone electrolito nuevo y se agregan 3 ml. de glicerina/100 ml <sup>solución</sup> solucipin.
	14.6	0.75	R	No	No	Una parte del dep. firme y otra sin adherencia.
	13.6	1.0	R	No	No	Semejante al anterior pero más obscuro.

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	5.0	1.0	R	No	No	Semejante al anterior. Se agrega - nuevo electrolito diluido en 20% de exceso de agua. Se agrega solo 1ml glicerina/100 solución.
	16.4	0.5	B	No	No	Depósito uniforme.
	15.2	0.5	B	No	No	Similar al anterior.
	29.5	0.5	B	No	No	Similar al anterior.
	No carga	0.5				Se agrega 0.5 ml. glicerina/100 sol.
	No carga	0.5				Aspecto pulverulento y oscuro.

ELECTROLITO "L"

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	150.0	0.522
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	75.0	0.1126
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45.05	0.3521
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20.0	0.0812
$\text{H}_g\text{SO}_4$	5.0	0.01686
$\text{H}_2\text{SO}_4$	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	
Glicerina ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )	15 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	

DESCARGAS :

1 amp -

CICLOS	V. Inicial	V. Final	Tiepo de Descarga (hr.)
1°	2.3	2.0	2.17
2°	2.4	1.5	5.0

## CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°	46.6	1.0	R	No	No	Depósito bien distribuido.
	36.3	0.5	R	No	No	Similar al anterior.
	23.9	0.75	R	No	No	Similar al anterior.
	12.5	0.75	R	No	No	Similar al anterior.
	15.6	0.75	R	No	No	Similar al anterior.
						Se agregan 3 ml glicerina/100 solución antes del 2o ciclo.
2°	17.2	1.0	R	No	No	Depósito obscuro, una parte fina y suelta.

CARGAS :

CICLOS .	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	1.0	0.75	R	No	No	Se cambia el electrolito pero se agrega solo 1 ml glicerina/100 solución.
	31.2	0.5	B	No	No	Depósito uniforme.
	No carga	0.5				Aspecto polvoso y oscuro.
	8.30	0.25	R	No	No	Una parte oscura y pulverulenta.
	No carga	0.14				Se agrega 0.5 ml glicerina/100 solución.
	No carga	0.21				Se suspende.

ELECTROLITO " M "

	<u>g/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>	<u>g-mol/l<sub>H<sub>2</sub>O</sub></u>
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	150.0	0.522
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	75.0	0.1126
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	45.05	0.3521
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.0	0.0812
H <sub>g</sub> SO <sub>4</sub>	5.0	0.01686
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	
Polivinilpirrolidona (P. V. P)	0.25 g/100 ml solución	

DESCARGAS :

CICLOS	V. Inicial	V. Final	Tiempo de descarga (hr)
1°	2.3	1.6	4.22
2°	2.4	2.0	4.72
3°	2.35	1.8	1.60
4°	2.35	2.0	2.5
5°	2.4	2.0	2.63

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
1°	25.4	0.75	M.B.	No	No	Depósito firme, pulido sin irregularidades.
	7.4	0.75	M.B.	No	No	Similar al anterior.
	4.6	0.75	M.B.	No	No	Firme pero menos uniforme.
	4.0	0.75	M.B.	No	No	Similar al anterior.
	4.7	1.0	M.B.	No	No	Similar al anterior.
	3.9	1.25	M.B.	No	No	Similar al anterior. Más uniforme.
	6.6	1.5	M.B.	No	No	Similar al anterior.
	27.7	1.5	M.B.	No	No	Similar al anterior.
	21.8	1.5	M.B.	No	No	Similar al anterior.

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
2°		1.75	M	No	No	Depósito suelto.
	6.63	2.1	M	No	No	Depósito suelto. Las placas positivas permanecen en la solución tres días.
	65.6	1.0	B	No	No	Depósito uniforme.
	52.1	1.0	B	No	No	Depósito uniforme.
	20.5	1.0	B	No	No	Depósito uniforme.
	17.8	1.0	B	No	No	Depósito uniforme.
	5.7	1.0	B	No	No	Depósito uniforme.
	1.6	1.0	B	No	No	Depósito uniforme.

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
3°	12.0	1.2	B	No	No	Depósito uniforme.
	No carga	1.0				
	No carga	1.0				
	No carga	1.0				
	No carga	1.5				
	No carga	1.7				
	No carga	1.0				
	6.7	1.0	M.B.	No	No	Se agrega 0.25 g. de P.V.P./100 ml solución.
	4.3	1.5	M.B.	No	No	Semejante a los del 1er. ciclo (se forma espuma en la carga).

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	No carga	1.5				Se agregan 0.25 g P.V.P./100 ml solución.
	1.0	1.0	M.B.	No	No	Uniforme, firme.
	5.0	1.5	M.B.	No	No	
	No carga	1.0				
	4.7	1.5	M.B.	No	No	Se dejan las placas de PbO <sub>2</sub> en el electrolito un día.
	26.3	1.5	M.B.	No	No	Duro - bien distribuido.
	18.1	1.5	M.B.	No	No	Similar al anterior.
	61.8	1.75	M.B.	No	No	Más uniforme que el anterior.
	35.0	2.00	M.B.	No	No	Depósito duro, rugoso en las orillas.

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
4°	No carga	2.00				
	12.5	2.00	M.B.	No	No	
	19.3	2.00	M.B.	No	No	Depósito firme, manchado.
	16.4	2.00	M.B.	No	No	
	3.0	2.0	M.B.	No	No	Se dejan las placas de PbO <sub>2</sub> en el electrolito dos días.
	50.5	2.0	M.B.	No	No	Depósito fuerte, rugoso en bordes.
	46.7	1.75	M.B.	No	No	Depósito ligeramente más uniforme que el anterior.
	37.3	1.75	M.B.	No	No	

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
	10.0	1.75	M.B.	E	No	Formación de arborescencias en bordes.
	3.0	1.75	M.B.	E	No	Las irregularidades aumentaron ligeramente respecto de la carga anterior, aparecieron manchas.
	No carga	1.75				
	3.0	2.00	M.B.	E	No	Irregularidades en bordes.
	3.0	2.00	M.B.	E	No	Semejante al anterior.
	31.3	2.00	M.B.	E	No	Semejante al anterior.
	44.0	2.0	M.B.	E	No	Pequeñas irregularidades en toda la placa.
	29.4	2.0	M.B.	E	No	Semejante al anterior.

CARGAS :

CICLOS	Eficiencia %	Amp/dec <sup>2</sup>	Tipo de Depósito			Observaciones
			Adh.	Arb.	Dend.	
5 <sup>c</sup>	65.8	2.0	M.B.	E	No	Algunas arborescencias en bordes. Similar al anterior.
	54.7	1.75	M.B.	E	No	
	31.1	1.75	M.B.	E	No	
	11.4	1.75	M.B.	E	No	
	No carga	2.0				Las placas presentan aspecto manchado. Se agrega 0.25 g de P.V.P.  Se agregan otros 0.25 g de P.V.P.
	No carga	2.0				
	No carga	1.75				
	No carga	1.00				
No carga	1.00					

RESULTADOS :ELECTROLITO A :

El aumento de  $ZnSO_4$  incrementa la eficiencia.

ELECTROLITO B :

Las eficiencias son ligeramente inferiores que en el A. La ausencia de  $Na_2SO_4$  junto con la destrucción de glucosa origina formaciones arborescentes y dendríticas.

ELECTROLITO C :

Una pequeña cantidad de  $Na_2SO_4$  impide la formación de dendritas. Se presenta también destrucción de orgánicos.

ELECTROLITO D :

Las descargas se hacen ahora a través de una resistencia de 8 ohms, para que la descarga no sea demasiado violenta. El exceso de  $Na_2SO_4$  vuelve al depósito fino y sin adherencia.

ELECTROLITOS E y F :

El empleo de  $K_2SO_4$  origina depósitos finos y flojos,

las densidades de corriente menores de  $2 \text{ Amp/dec}^2$  originan -- arborescencias flojas, densidades mayores como en la prueba E originan depósitos sueltos y finos. Las placas de Zn presentan al final aspecto claro, posiblemente por alguna contaminación -- del  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Se usaron densidades entre  $8.5$  y  $0.8 \text{ amp/dec}^2$  sin resultado.

#### ELECTROLITO G :

Los depósitos con  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  fueron rugosos pero bien adheridos. Las eficiencias disminuyeron hasta que no hubo carga, se sacaron los lodos de la celda que se iban formando con las -- cargas, pensando que posiblemente inhibieran la carga, sin embargo, no hubo depósito, las densidades altas  $5 \text{ amp/dec}^2$ , forzaron una carga con arborescencias y dendritas mal adheridas, por lo -- que se regresó a densidades bajas obteniéndose carga. Cuando se presentó nuevamente disolución, se agregó glucosa en la misma -- proporción y se obtuvieron depósitos buenos, rugosos. Por otra -- parte la aplicación de separadores cerca de la placa de Zn -- evitó irregularidades en el depósito.

#### ELECTROLITO H :

El electrolito fue semejante al anterior y solo cambiaron los orgánicos. Se usó una celda con 4 placas de Zn y -

5 de  $\text{PbO}_2$ . No pudieron usarse densidades mayores de  $2 \text{ amp/dec}^2$ , por más de 15 minutos porque la temperatura se elevó mucho, se destruyeron los orgánicos y fue necesario suspender la prueba.

#### ELECTROLITO I :

Se quitó todo el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  sin obtener arborescencias. Conforme se acumulan los productos de descomposición de la dextrina (por agregarse para forzar la carga) el depósito se inhibe, esto no puede atribuirse a la falta de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  porque fue posteriormente agregado sin respuesta.

#### ELECTROLITO J :

Las pruebas con la suspensión de teflón indican que el depósito es altamente sensible a él, aún a bajas concentraciones del teflón, hay recubrimientos de él en la placa de Zn, por lo que las densidades verdaderas de corriente se elevan mucho y los depósitos se vuelven pulverulentos, de manera que es necesario -- usar densidades de corriente muy bajas que resultan imprácticas.

#### ELECTROLITOS K y L :

La adición de glicerina en bajas cantidades dió mejo-

res depósitos que la dextrina, pero se destruyó con facilidad, -- las eficiencias bajan hasta llegar a la disolución, el cambio de electrolito provocó nuevamente carga, pero la eficiencia cayó ahora muy rápidamente hasta nueva disolución. Al agregar solo glicerina sin cambiar el electrolito no se provocó carga.

#### ELECTROLITO M :

Los mejores depósitos obtenidos hasta ahora son logrados con la Polivinilpirrolidona (P.V.P.), ya que, se lograron depósitos muy firmes, uniformes e incluso brillantes, sobre todo en los primeros ciclos, lo que se debe en gran parte a su gran resistencia al medio ácido.

CONCLUSIONES :REFERENTES AL ELECTROLITO .-

- a) Por lo que respecta a los sulfatos de los metales -- alcalinos probados ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), -- es evidente que los depósitos con  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  fueron -- los más duros y adherentes obtenidos. Con -----  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  también se lograron buenos depósitos, mientras que con  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se obtuvieron depósitos normalmente sueltos.
- b) Aunque no se efectuaron pruebas con  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , por -- razones económicas, puede en principio suponerse que los depósitos con ésta sal sean peores que los de --  $\text{K}_2\text{SO}_4$  por su posición en el grupo de los metales alcalinos.
- c) Una disminución de sales conductoras provoca formaciones arborescentes de una manera más sensible -- a como lo hace un decremento en  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- d) Como las eficiencias de depósito son mayores a altas concentraciones de  $\text{ZnSO}_4$ , y la ausencia de --

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  no provocó arborescencias, puede disminuirse la concentración de éste, aumentándose en su lugar la del  $\text{ZnSO}_4$ .

- e) Aunque el efecto de las sales conductoras es provocar depósitos finos, la presencia de orgánicos resultó fundamental, de tal forma que las cualidades de los depósitos son más dependientes de los agentes orgánicos que de cualquier otra sustancia.
- f) Los orgánicos probados se destruyeron en el medio altamente ácido,\* lo que se comprueba tanto por la baja de eficiencia a lo largo de las pruebas, como por las características cada vez más irregulares del depósito, debe tomarse en cuenta que algunos orgánicos pueden contaminar los electrodos por sí mismos o por los productos de su descomposición, como fue el caso de la glicerina, también pueden formarse películas aislantes que impiden el depósito como lo hizo el teflón.
- g) La resistencia de los orgánicos al medio ácido fue, en orden decreciente : P.V.P., glucosa, dextrina y glicerina. El teflón aunque no se descompone presenta los inconvenientes citados.

\* A excepción de la P.V.P.

REFERENTES A LAS CONDICIONES DE CARGA . -

- a) Las Densidades de corriente más adecuadas resultaron entre  $1 - 2 \text{ amp/dec}^2$ , tanto por el tipo de depósito, como por no haber un aumento excesivo en la temperatura.
- b) No debe permitirse que la temperatura se eleve demasiado porque los orgánicos se descomponen con facilidad.
- c) Cuando no se obtienen depósitos, en algunas ocasiones las densidades altas de corriente ( y por tanto altos potenciales aplicados), pueden favorecer codepósitos, incluso de sales alcalinas, que son continuamente disueltos por el medio ácido, pero que "Limpian" la superficie catódica, por lo que es posible usar después densidades menores y obtener depósitos.
- d) La formación de arborescencias y otras irregularidades pueden ser parcialmente evitadas por los separadores.

BIBLIOGRAFIA

J. M. WEST .-

Electrodeposition and Corrosion Processes

Van Nostrand Reinhold Co.  
2nd. Edition  
London 1971

FREDERICK A. LOWENHEIM .-

Modern Electroplating

John Wiley Sons Inc.  
New York - London 1974

ENRIQUE VILLARREAL D. Y SILVIA BELLO .-

Fuentes Electroquímicas de Corriente

Limusa - Wiley  
México 1971

ENRIQUE VILLARREAL D. .-

El Acumulador de Zn - PbO<sub>2</sub>

Centro Mexicano de Información del Cinc  
y Plomo A.C.

W. BLUM Y G.B. HOGABOON .-

Principios de Galvanotecnia y Galvanoformados

C.E.C.S.A.  
México 1964

YA. GUERASIMOV, V. DREVIING .-

Curso de Química - Física Vol. II

Ed. MIR  
Moscú 1971

ALFRED HOLTZ .-

La Escuela del Técnico Electricista Vol. VIII

Acumuladores Elementos Galvanicos y Galvanotecnia  
Edi. Labor 1943

GEORGES WOOD VINAL .-

Acumuladores

Ed. Diana  
México 1960

KLAUS J. VETTER .-

Electrochemical Kinetics

Academic Press  
New York - London 1967

C.L. MANTELL .-

Ingeniería Electroquímica

Ed. Reverté  
4a. Edición  
Barcelona - México 1962

...

BORIS B. DAMASKIN, OLEG A. PETRII & VALERII V. BATRAKOV .-

Adsorption of Organic Compounds on Electrodes

Plenum Press  
New York - London 1971

WALTER J. MOORE .-

Physical Chemistry

Prentice Hall  
3 th. Edition  
London 1962