

Introducción

La incorporación de materiales de carbón en el ánodo de una batería de Pb-ácido (BPA) aumenta su vida útil debido a la adición de nuevas propiedades en el electrodo, entre ellas se cuenta la contribución capacitiva (rápida) que aporta el cargado de la doble capa eléctrica en estos materiales. Sin embargo, la limitante más importante para la incorporación de carbón en los ánodos de las BPA es la reacción de evolución de hidrógeno (REH).

Debido a la importancia de monitorear la REH en el ánodo de una BPA se desarrolló una nueva configuración (set-up) para la técnica de Espectrometría Diferencial de Masas Electroquímica (DEMS, por sus siglas en inglés). Los detalles se muestran en la **Figura 1**.

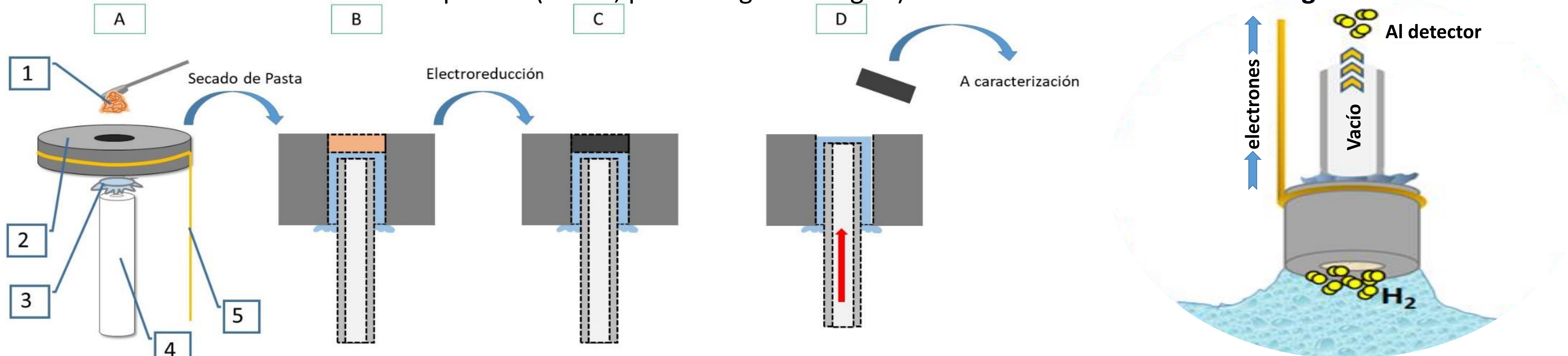


Figura 1. Izquierda: Esquema del electrodo de Pb utilizado como electrodo de trabajo. Figura A; 1: la pasta de PbO con el material carbonoso incorporado, 2: electrodo de Pb metálico, 3: membrana hidrofóbica, 4: capilar recolector de gases y 5: alambre de oro para contacto eléctrico. Figura B: electrodo ensamblado antes de la electroreducción, C: electrodo con el PbO electroreducido, D terminadas las medidas espectro-electroquímicas puede extraerse la pastilla de Pb para realizarle caracterizaciones. Derecha: Esquema de funcionamiento del electrodo de trabajo.

Resultados

La **Figura 2** muestra como influye el agregado de 2 tipos de materiales de carbón comerciales, un expansor de uso corriente en BPA (Hammond®), y carbón SuperP (Timcal®), en la REH normalizado por masa de electrodo. Se puede observar que la evolución de H₂ aumenta con el agregado de carbón en el mismo.

Las **Figura 3 A y B** muestran que, normalizado por capacidad de doble capa (efecto beneficioso para los electrodos de una BPA), el agregado de carbón mejora notablemente la respuesta para la REH respecto del electrodo sin carbón.

Las **Figuras 3 C, D y E** muestran que las respuestas de masa para m/z=2 corregidas por las constantes de celda (curvas en rojo) se superponen perfectamente con las corrientes medidas (curvas en negro) en todos los casos analizados.

La *constante de celda (K)* correlaciona el número de moléculas de H₂ generadas en la superficie del electrodo (corriente faradaica, $j_f^{H_2}$) con la proporción de estas moléculas que llega al espectrómetro de masas (proporcional a la corriente iónica para m/z=2, $j_i^{H_2}$). La misma es calculada para cada experimento y a un potencial alto (-0,75 V vs ERH) en el cual se considera que la única reacción que ocurre es la REH. Se calcula como:

$$K = \frac{j_f^{H_2}}{j_i^{H_2}}$$

La respuesta proporcional observada en todo el intervalo de medida indica que la técnica permite cuantificar el H₂ generado en el mismo.

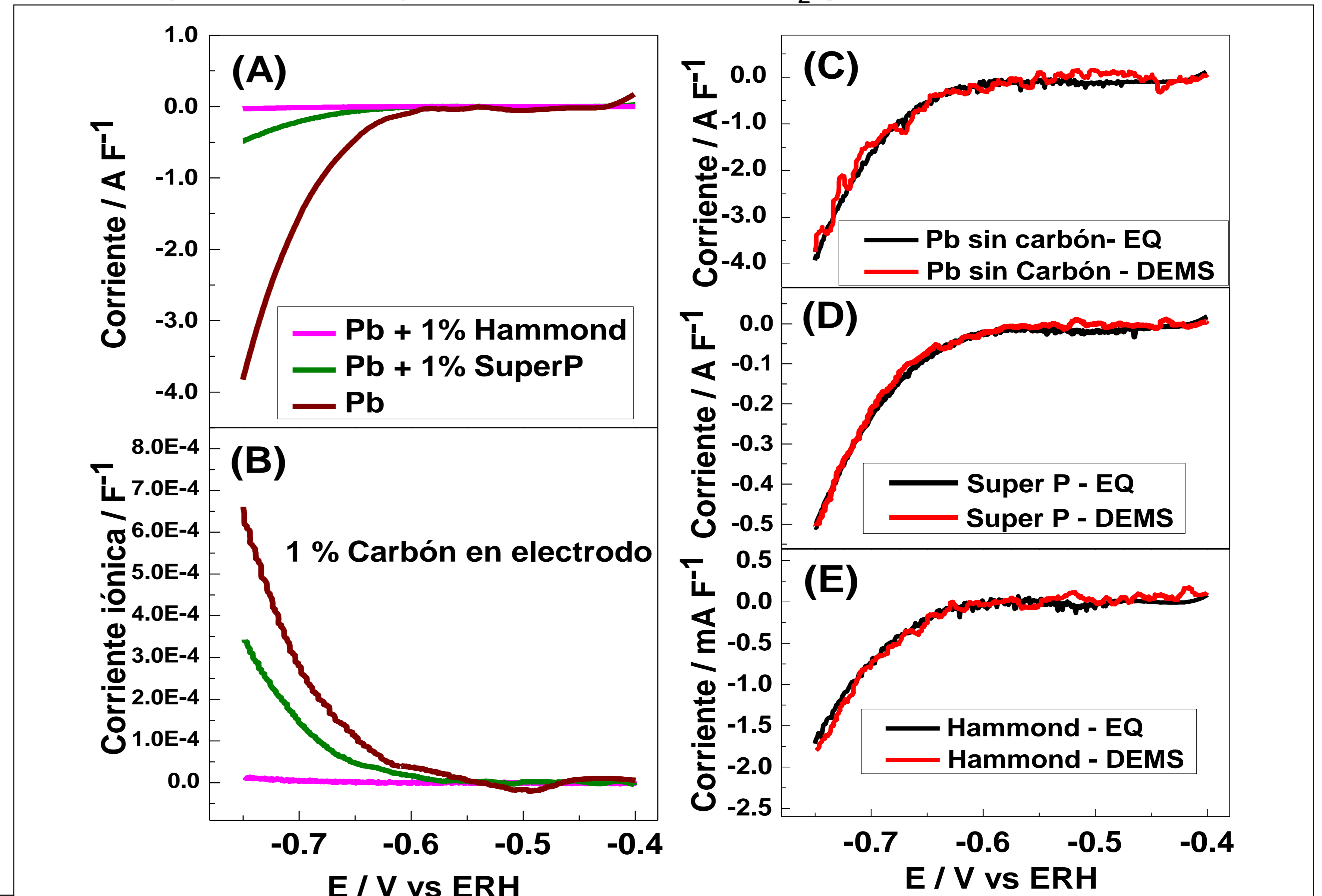
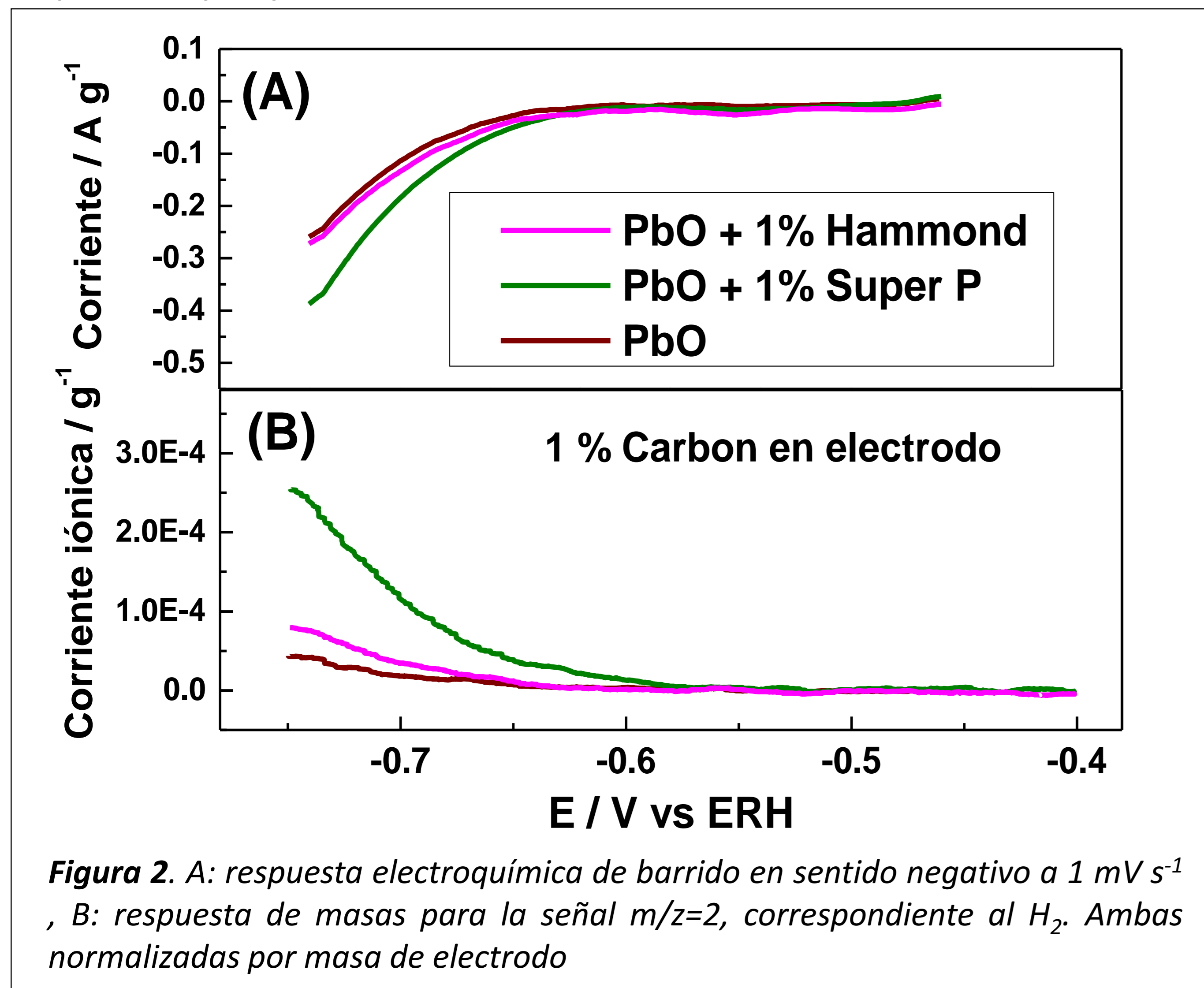


Figura 3. A: respuesta electroquímica de barrido en sentido negativo a 1 mV s⁻¹, B: respuesta de masas para la señal m/z=2, correspondiente al H₂. Ambas normalizadas por capacitancia. C, D y E: respuestas obtenidas en B, multiplicadas por la constante de celda (línea en rojo) y comparada con la respuesta obtenida en A (línea en negro) para los distintos electrodos.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la nueva configuración DEMS es apropiada para monitorear *in-situ* la REH en electrodos Pb/Carbón. La técnica arroja valores de corriente absolutos y específicos para la RHE, lo que permite medir con precisión las propiedades catalíticas de cada material.