DEGRADACIÓN DE MEAS COMERCIALES EN ELECTROLIZADORES PEM: UN ESTUDIO MULTIESCALA

Maffei H.[1], Tejera G.[2], Suárez M.[2], Humana R.[1], Luján L.[3], Muñoz P[1]., Falguerra T[1]., Correa G.[3], Díaz V.[2]
e-mail: verodiaz@fing.edu.uy
1 *CREAS-CONICET, UNCA, Catamarca, Argentina.*
2 *GIIE, IIQ, Facultad de Ingeniería, UdelaR, Montevideo, Uruguay.*
3 *INFIQC-CONICET, FCQ, UNC, Córdoba, Argentina.*

La electrólisis de agua con membrana de intercambio de protones (PEM) es una tecnología clave para la producción de hidrógeno verde, gracias a su alta eficiencia y capacidad de operar con fuentes renovables [1,2]. Sin embargo, la degradación y limitada vida útil de los ensamblajes membrana-electrodo (MEA) continúan siendo factores críticos que comprometen su viabilidad tecno-económica [3]. En este trabajo se evalúa la estabilidad de MEAs comerciales (Nafion® 115, platinum black 3 mg Pt cm^{-2} en ambos electrodos) sometidas a un protocolo de degradación acelerada (AST) en una celda PEM individual de 25 cm^2 con PTLs de titanio sinterizado, operada a 60 °C con agua ultrapura en recirculación y a presión atmosférica. El protocolo experimental consistió en etapas de activación química y electroquímica, seguidas del AST constituido por períodos galvanostáticos de 168 h a 0,8 $A.cm^{-2}$ intercalados con períodos de inactividad de 12 h, durante 3 semanas. Posteriormente, se llevó a cabo un procedimiento de regeneración que apunta a identificar degradación reversible, seguido de una semana adicional de degradación en las mismas condiciones. La caracterización electroquímica incluyó curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Complementariamente, el agua de recirculación fue analizada por ICP-OES (trazas metálicas) y mediante electrodo de ión selectivo (fluoruro, F^-).

Durante la operación inicial se registró un incremento progresivo del voltaje de celda a densidad de corriente constante. En las etapas sucesivas, los perfiles cronopotenciométricos exhibieron fluctuaciones dinámicas de potencial similares a lo reportado en bibliografía debido a la presencia de ciertos cationes[4]. Asimismo, las curvas de polarización se desplazaron hacia mayores sobrepotenciales a lo largo del ensayo (Figura 1.a) evidenciando una pérdida progresiva de rendimiento electroquímico. Los ensayos de EIS (Figura 1.b) mostraron un incremento de la resistencia aparente de la celda y modificaciones significativas en la respuesta de impedancia luego de la operación. Estos cambios son consistentes con una disminución en el rendimiento de los procesos de transporte de carga y masa, así como posibles fenómenos de degradación de la interfaz PTL-electrodo anódico, degradación de la membrana y envenenamiento catalítico por especies metálicas. El análisis multielemental del agua de recirculación, reveló concentraciones significativas de Cu, Zn y Al (0.72, 2.9 y 1.66 mg/l respectivamente), producto de la lixiviación de metales desde conectores y accesorios de latón expuestos al flujo de agua ultrapura en circuito cerrado. La cuantificación de F^- arrojó 1,06 mg L^{-1}, evidenciando degradación química de la membrana PFSA mediada por radicales HO• [5].

La degradación de la MEA resulta de la combinación del ataque químico de la membrana y de la contaminación por metales lixiviados del banco de pruebas. Estos metales envenenan los sitios activos del catalizador y aceleran la degradación química de la membrana mediante ataque a los grupos terminales y a la cadena principal del ionómero. Como consecuencia, disminuye el desempeño electroquímico y se dificulta la regeneración del sistema. Por ello, es fundamental controlar la compatibilidad de los materiales utilizado.

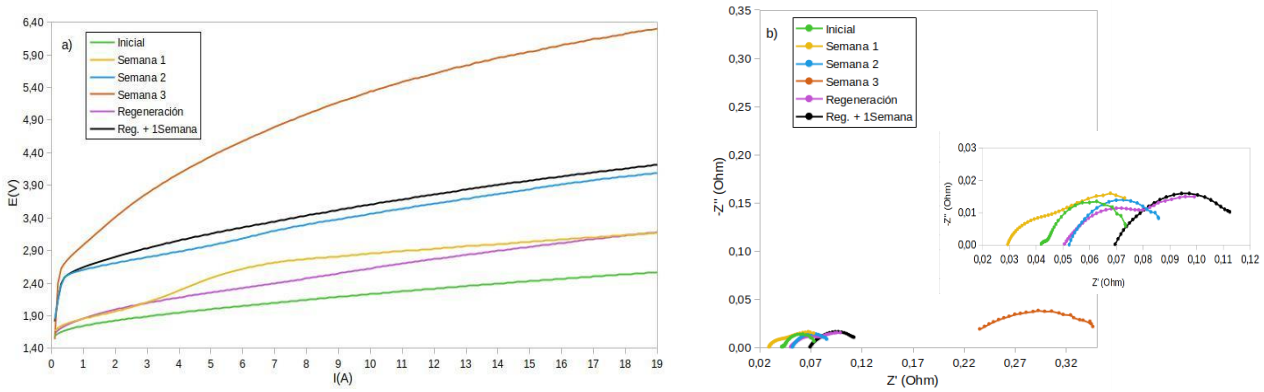


Figura 1. *a) Curvas de polarización ascendente para las diferentes etapas de degradación. b) Diagrama de Nyquist a 0,06 $A.cm^{-2}$ para la etapa inicial y luego de las diferentes etapas de degradación.*

Agradecimientos:
Los autores agradecen el apoyo financiero de ANII, CSIC–Udelar y PEDECIBA. V.D., R.F., J.S. y M.P. son investigadores de PEDECIBA/Naciones Unidas.

Referencias

[1] Carmo et al., Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 4901.
[2] Babic et al., J. Electrochem. Soc. 164 (2017) F387.
[3] Rakousky et al., J. Power Sources 342 (2017) 38.
[4] Li et al., J. Power Sources 473 (2020) 228617.
[5] Chandesris et al., Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 1353.