

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES



Profesores Patrocinantes:
Dra. Claudia Carrasco C.

Ingeniero Supervisor:
Carolina Lara Yáñez

Informe de Memoria de
Título para optar al título
de:

**Ingeniero Civil de
Materiales**

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LOS
COMPONENTES DE UN ELECTROLIZADOR DE
MONOCELDA DURANTE DISTINTAS
CONDICIONES DE OPERACIÓN**

Concepción, noviembre del 2024

Sofía Tejos Montoya

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Materiales

Profesora Patrocinante:
Dra. Claudia Carrasco C.

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LOS COMPONENTES DE UN ELECTROLIZADOR DE MONOCELDA DURANTE DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Sofía del Rosario Tejos Montoya

Informe de Memoria de Título

Para optar al título de **Ingeniero Civil de Materiales**

Noviembre 2024

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que hicieron posible desarrollar este trabajo. En particular al proyecto del Centro de Investigación en Energía Solar (SERC) proyecto FONDAP N.º 1523A0006

A mi profesora guía, Dra. Claudia Carrasco, por su orientación y constante apoyo a lo largo de este proceso. Su paciencia, dedicación y profundo conocimiento fueron fundamentales para el desarrollo de esta memoria.

A todos los integrantes del Tfep, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por recibirme con los brazos abiertos. Su generosa ayuda y disposición en cada etapa de este camino hicieron que cada desafío fuera más llevadero y cada logro más significativo.

Finalmente, a mi familia, mis padres, quienes han sido mi apoyo incondicional y fuente de fortaleza en los momentos más difíciles. Su amor y confianza me impulsaron a seguir adelante en cada paso. A mi hermana, mi compañera de vida, gracias por tu comprensión y constante compañía. Y a mis sobrinos, quienes con sus sonrisas y alegría me llenan de energía cada día. Sin su apoyo, nada de esto habría sido posible.

Sumario

Los electrolizadores de membrana polimérica (PEM, de sus siglas en inglés *Polymer electrolyte membrane*) son considerados actualmente los candidatos más prometedores para la producción de hidrógeno verde, un vector energético debido a su capacidad para almacenar y transportar energía de manera eficiente y sin emisiones de CO₂. Sin embargo, uno de los principales desafíos asociados a la implementación a gran escala de esta tecnología es el impacto que las condiciones de operación dinámicas tienen sobre la durabilidad y rendimiento de los electrolizadores. En aplicaciones reales, como la integración con fuentes de energía renovable, los electrolizadores a menudo experimentan variaciones en la carga y condiciones intermitentes de operación, lo que puede acelerar el deterioro de los materiales que los componen.

En esta memoria de título, un conjunto de electrolizadores PEM fue sometido a ciclos controlados de suministro de energía, que incluyeron secuencias de encendido/apagado, encendido/reposo y operación continua, durante un periodo de 365 ciclos, simulando así un año completo de operación. Posteriormente, se llevaron a cabo estudios electroquímicos mediante voltametría de barrido lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para evaluar el comportamiento del electrolizador después de las distintas condiciones de operación. Finalmente, los electrolizadores fueron desarmados para analizar sus componentes a través de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS), examinando las fases presentes y los cambios morfológicos resultantes de la degradación.

Los resultados mostraron que el envejecimiento del electrolizador provoca un aumento de sobrepotenciales, resistencia interna y una redistribución de los electrocatalizadores anódicos, especialmente bajo condiciones de operación constantes. El envejecimiento en el cátodo y la membrana resultó prácticamente despreciable.

Del análisis tanto de los materiales de los componentes de los electrolizadores analizados como de los requerimientos eléctricos, se pudo concluir que la mejor forma de operar estos equipos es la condición de encendido y apagado.

Índice General

Agradecimientos	iv
Sumario	v
Índice General.....	vii
Índice de Tablas.....	viii
Índice de Figuras	ix
Capítulo 1: Introducción	1
Hipótesis.....	3
Objetivos.....	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
Capítulo 2: Estado del Arte	4
Capítulo 3: Metodología experimental	17
Etapa 1: Caracterización y operación cíclica de electrolizadores	18
Etapa 2: Caracterización electroquímica	21
Etapa 3: Desarme y caracterización de materiales	22
Capítulo 4: Resultados y discusión	25
4.1 Resultados eléctricos.....	25
4.2 Caracterización electroquímica	34
4.2 Caracterización microestructural	42

4.2.1 Análisis de membrana polimérica	42
4.2.2 Análisis de cátodos	43
4.2.3 Análisis de ánodos	45
Capítulo 5: Conclusiones	54
Anexos	¡Error! Marcador no definido.

Índice de Tablas

Tabla 1. Comparación de características técnicas de electrolizadores [15]	8
Tabla 2. Parámetros técnicos electrolizador PEM.	18
Tabla 3. Modos de operación. Cada experimento se llevó a cabo con celdas nuevas con un periodo de ciclado total de 3650 min.	20
Tabla 4 Comparación de las resistencias de los sistemas en los diferentes casos de modos de operación.	¡Error! Marcador no definido.

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema básico de un electrolizador [9].	5
Figura 2. Esquema de celda PEM (a) placas finales, (b) colectores de corriente, (c) sellos (d) capas de difusión de gas (e) MEA [29].	11
Figura 3. Esquema del funcionamiento de un electrolizador PEM a) placas separadoras de flujo, b) capa de difusión de gas, c) electrodo catódico, d) MEA, e) electrodo anódico, f) capa de transporte porosa, g) placa separadora de flujo [6].	12
Figura 4. Esquema general del procedimiento para el estudio de degradación en electrolizadores PEM.	17
Figura 5. Electrolizadore PEM, H-TEC Education.....	18
Figura 6. Montaje experimental.....	21
Figura 7. Vista de los distintos lados del electrolizador, mostrando su estructura y conexiones.	22
Figura 8. Componentes del electrolizador a) Carcasa acrílica, b) Placa bipolar, c) Membrana polimérica.	23
Figura 9. Gráfico de Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Off.	26
Figura 10. Secciones del Gráfico de Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Off: a) Zona inicial, b) Zona intermedia, c) Zona final.	27
Figura 11. Gráfico de Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Standby.	29
Figura 12. Secciones del gráfico de Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Standby: a) Zona inicial, b) Zona intermedia, c) Zona final.	30
Figura 13 Gráfico de Tiempo vs. Voltaje para la celda en modo On.....	31
Figura 14. Secciones del Gráfico de Tiempo vs. Voltaje para la celda en modo On: a) Zona inicial, b) Zona intermedia, c) Zona final.	33

Figura 15. Curvas de polarización para las celdas PEM en los diferentes casos ensayados: a) PEM nueva b) On/Off c) On/Standby d) On.	34
Figura 16. Curvas de polarización para todos los casos de estudio.	37
Figura 17. Diagramas de Nyquist correspondientes a las PEM después de ser sometidas a distintos modos de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby, d) Modo On.	39
Figura 18. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de la membrana polimérica en celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby, y d) Modo On.	43
Figura 19. Difractograma de rayos X (DRX) de los cátodos de celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.	44
Figura 20. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los cátodos en celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.	45
Figura 21. Difractogramas de rayos X (DRX) de los ánodos de celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.	47
Figura 22. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los ánodos en celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.	49
Figura 23. Analisis MEB-EDS de ánodos en celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.	51

Capítulo 1: Introducción

En los últimos años, el hidrógeno verde se ha consolidado como una solución clave en la transición hacia una economía baja en carbono, facilitando la descarbonización del sector energético. Este tipo de hidrógeno se genera a través de la electrólisis del agua, utilizando electricidad proveniente de fuentes renovables. A medida que aumenta la demanda global de energía limpia, los electrolizadores, dispositivos esenciales para la producción de hidrógeno verde, han adquirido un papel central en las estrategias energéticas de numerosos países [1]. La eficiencia y durabilidad de estos dispositivos son factores determinantes para la viabilidad económica de esta tecnología, lo que convierte el estudio de la degradación de sus componentes en una prioridad para la investigación actual [2].

Un electrolizador es un dispositivo que separa el agua en hidrógeno y oxígeno mediante un proceso electroquímico conocido como electrólisis. Los electrolizadores PEM se están imponiendo sobre los electrolizadores alcalinos debido a su alta eficiencia y capacidad de operación a bajas temperaturas. Estos dispositivos están compuestos por electrodos, una membrana polimérica que facilita el transporte de protones, y placas bipolares que actúan como conductores y separadores entre las células del PEM [3].

La degradación de los componentes del electrolizador bajo diferentes condiciones de operación es uno de los desafíos más significativos en la escalabilidad del hidrógeno verde. Factores como la temperatura, la corriente eléctrica y la pureza del agua utilizada, entre otros, pueden influir en el grado y la velocidad de degradación de sus distintos componentes. Los procesos de degradación no solo reducen la eficiencia del electrolizador, sino que también acortan su vida útil, incrementando los costos operativos y afectando la viabilidad comercial de la tecnología [4]. La comprensión profunda de los mecanismos de

degradación es esencial para desarrollar estrategias que mitiguen estos efectos y optimicen el rendimiento de los electrolizadores.

El objetivo principal de este estudio es investigar la degradación de los componentes de un electrolizador PEM bajo distintas condiciones de suministro eléctrico. Se evaluará el impacto de variables operativas específicas sobre la vida útil, buscando contribuir al desarrollo de estrategias de usos de electrolizadores que maximicen tanto su eficiencia como su vida útil, lo cual es crucial para la escalabilidad del hidrógeno verde como fuente de energía sostenible.

Hipótesis

Los distintos ciclos dinámicos de suministro eléctrico, que incluyen ciclos de encendido/apagado, ciclos de encendido/reposo y operación continua, impactan de manera diferenciada en la degradación y el comportamiento electroquímico de los componentes de un electrolizador de monocelda de membrana de intercambio de protones, afectando su vida útil y eficiencia operativa.

Objetivos

Objetivo general

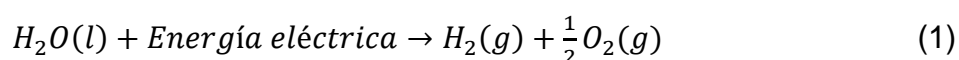
- Estudiar la degradación de los componentes principales de un electrolizador de monocelda PEM, al ser sometido a distintas condiciones de operación respecto del suministro eléctrico.

Objetivos específicos

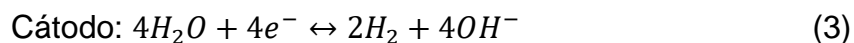
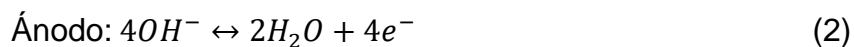
- Analizar el efecto de los ciclos de encendido/apagado, encendido/reposo y operación continua en el comportamiento eléctrico y electroquímico del electrolizador.
- Identificar los diversos fenómenos de degradación que ocurren en los componentes de un electrolizador bajo diferentes condiciones de operación.
- Determinar las condiciones de operación más favorables para garantizar la vida útil de un electrolizador PEM.

Capítulo 2: Estado del Arte

La electrólisis del agua es un proceso electroquímico en el cual se descompone la molécula de agua (H_2O) en sus componentes elementales, hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2), cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico [5]. La reacción que engloba la electrólisis del agua se describe en la ecuación (1) [6]:



En la práctica, el equipo utilizado para la producción de H_2 y O_2 mediante la electrólisis del agua se denomina electrolizador [7]. Este proceso se lleva a cabo utilizando un par de electrodos sumergidos en una solución acuosa, como se observa en la Figura 1. En medio básico el electrodo positivo, denominado ánodo, atrae los iones hidróxido (OH^-) presentes en la solución, lo que resulta en la oxidación y liberación de O_2 en la superficie del ánodo. Simultáneamente, el electrodo negativo, conocido como cátodo, atrae los iones de hidrógeno (H^+), facilitando la reducción y la consecuente liberación de H_2 en su superficie [5-7]. En la ecuación (2) y (3) [8] se describen estas reacciones:



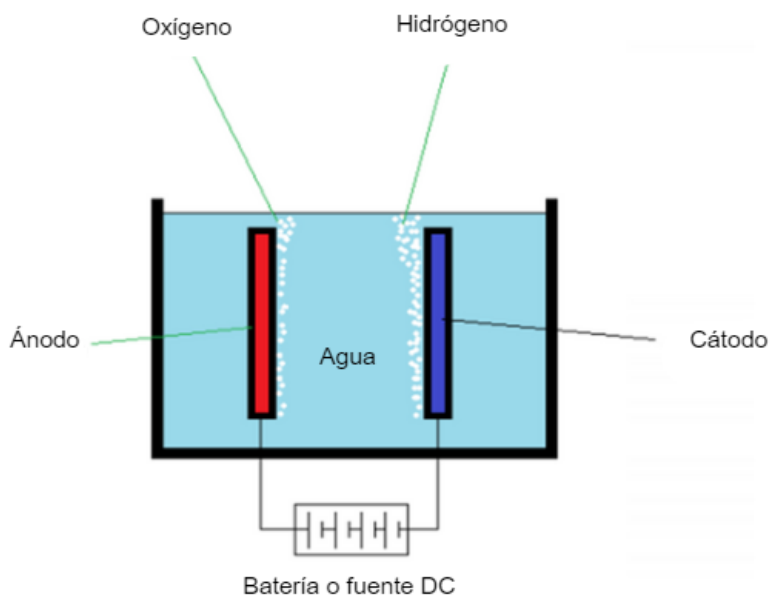
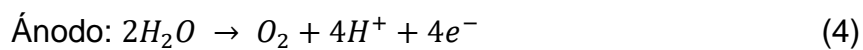


Figura 1. Esquema básico de un electrolizador [9].

En medio ácido, en el ánodo (electrodo positivo) ocurre la oxidación del agua, generando oxígeno gaseoso (O_2) y protones (H^+). Simultáneamente, en el cátodo (electrodo negativo) ocurre la reducción de los protones (H^+), formando hidrógeno gaseoso (H_2) en su superficie. Estas reacciones son descritas por las ecuaciones (4) y (5) [8]:



Las ecuaciones termodinámicas, cinéticas y eléctricas que describen el funcionamiento y eficiencia de un electrolizador son numerosas, siendo las relevantes las que se presentan a continuación:

Ecuación de Nernst: La ecuación de Nernst describe el potencial de la celda electroquímica en condiciones no estándar, tomando en cuenta las concentraciones de reactivos y productos.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6)$$

E es el potencial en condiciones no estándar.

E° es el potencial estándar (1,23 V).

R es la constante de los gases ideales (8,313 J /mol K).

T es la temperatura en kelvin.

n es la cantidad de mol de electrones que participan en la reacción.

F es la constante de Faraday (96485 C/mol).

Q representa el cociente de concentraciones entre productos y reactivos.

Si bien los electrolizadores utilizan agua ultrapura y por ende no debieran existir variaciones en la composición del electrolito, esta ecuación indica que la temperatura afecta el potencial de celda, valor que disminuye conforme aumenta la temperatura.

- Ecuación de potencial de celda: La ecuación de potencial de celda de un electrolizador describe el voltaje total requerido para que la celda realice la electrólisis, tomando en cuenta tanto el potencial termodinámico de la reacción (ecuación de Nerst), como las pérdidas eléctricas asociadas al sistema:

$$V = E + \eta_a + \eta_r + \eta_c \quad (7)$$

V es el potencial total de la celda.

E es el potencial en condiciones no estándar.

η_a es el sobrepotencial de activación, que representa la energía adicional requerida para superar la barrera de reacción electroquímica.

η_r es el sobrepotencial resistivo, relacionado con la resistencia óhmica del sistema, y se calcula como IR, donde I es la corriente y R es la resistencia total de la celda.

η_c es el sobrepotencial de concentración, que aparece cuando la concentración de los reactivos en los electrodos disminuye debido a limitaciones de transporte.

- Ley de Faraday: describe la relación entre la cantidad de electricidad que pasa por un sistema electroquímico y la cantidad de sustancia que se transforma en el electrodo durante una reacción redox. Es fundamental para entender la cantidad de producto generado en una celda electroquímica en función de la carga eléctrica aplicada.

$$m = \frac{I \cdot t}{nF} \quad (8)$$

m es la cantidad de sustancia en moles.

I es la corriente eléctrica aplicada.

t es el tiempo durante el cual se ha aplicado la corriente.

n es el número de moles de electrones transferidos en la reacción.

- Ecuación de potencia de la celda: esta ecuación indica que la potencia (o la tasa a la que se consume o genera energía) en un circuito es el producto de la corriente que fluye y el voltaje aplicado.

$$P = V \cdot I \quad (9)$$

P es la potencia en watt (W).

V es el voltaje en voltios (V).

I es la corriente en amperios (A).

Existen diversos tipos de electrolizadores, diferenciados principalmente según el tipo de electrolito utilizado [6]. Entre estos se incluyen el PEM, electrolizador alcalino (AWE, de sus siglas en inglés *alkaline water electrolysis*) [10], de óxido sólido (SOE, de sus siglas en inglés *Solid oxide electrolyzer*) [11] y el de membrana de intercambio de aniones (AEM, de sus siglas en inglés *Anion Exchange Membrane*) [12]. A nivel industrial solo se utilizan los electrolizadores AWE y PEM, destacando los electrolizadores PEM debido a sus ventajas técnicas y eficiencia en la producción de hidrógeno [13, 14]. En la Tabla 1 se muestra una comparación de las principales características técnicas PEM y AWE.

Tabla 1. Comparación de características técnicas de electrolizadores [15].

Especificación	Electrolizador Alcalino	Electrolizador de membrana polimérica
Electrolito	20-30% KOH	Ácido perfluorosulfónico
Temperatura de operación (°C)	65-100	70-90
Presión de la celda (bar)	25-30	30-80
Densidad de corriente (mA/cm ²)	200-500	800-2500
Voltaje de celda (V)	1,8-2,4	1,8-2,2

Electrodo	Acero inoxidable recubierto con níquel	Oxido de iridio/Platino
Pureza del hidrógeno (vol%)	99,5-99,998	99,999
Eficiencia (%)	50-78	50-83
Vida útil (h)	10000	< 20000
Costos de capital 1MW (stack) USD/kW	270	400
Pureza del agua	Destilada/Desionizada	Ultrapura/Desionizada

En los electrolizadores PEM se utilizan una serie de elementos que permiten realizar el proceso electroquímico; en los electrodos ocurren las reacciones, la membrana de intercambio de protones tiene la función de actuar como electrolito, la cual transporta los H^+ , la capa de difusión de gases es un conductor eléctrico entre el conjunto de electrodos y membrana (MEA) y las placas bipolares, las que tienen la función de construir un camino para la corriente y ayudar a distribuir uniformemente el agua y los gases producidos H_2 y O_2 [3]. Finalmente, las juntas y sellos que evitan las fugas de líquidos y gases, permitiendo en el interior una alta presión [16, 17]. A continuación, se describen los materiales de cada uno de los componentes.

- Electrodo (ánodo y cátodo): El ánodo, generalmente es una estructura de óxido de iridio (IrO_2) [18, 19] y/u óxido de rutenio (RuO_2) [20, 21], mientras que el cátodo es una estructura porosa de carbono recubierto con platino (Pt/C) [22, 23]. Estos materiales, usados como electrocatalizadores, aceleran las reacciones electroquímicas.
- Membrana de intercambio de protones: Normalmente la membrana es de perfluorosulfónico (PFSA) [24, 25], un polímero de alto rendimiento por su

resistencia química, estabilidad térmica y conductividad eléctrica. Otras opciones para membrana pueden ser Fumapem, Flemion y Aciplex [26].

- Placas bipolares: Las placas bipolares están fabricadas con materiales conductores como acero inoxidable, aleaciones de aluminio, aleaciones de titanio o grafito, seleccionados por su resistencia a la corrosión y su capacidad para asegurar un buen contacto eléctrico. Estas placas cumplen múltiples funciones, como actuar como separadores, conducir el calor y la corriente entre celdas individuales, gestionando tanto el calor como el agua dentro del sistema [27].
- Capa de difusión: Es un medio poroso compuesto de titanio, con una porosidad entre el 60% y el 75%, con un recubrimiento de óxido de iridio o platino. Sus principales funciones son la conducción eléctrica entre el electrodo y la placa bipolar, así como el transporte de líquido y gas [28].
- Placas y sellos: Estos componentes garantizan la integridad de la celda, previenen fugas de gases o líquidos, y aseguran un funcionamiento seguro y eficiente. Las juntas suelen estar fabricadas de metal o acrílico, dependiendo de la potencia del equipo, mientras que los sellos están hechos generalmente de caucho o silicona.

Para representar claramente la disposición de los componentes descritos, en la Figura 2 se observa en detalle los componentes de un electrolizador PEM típico.

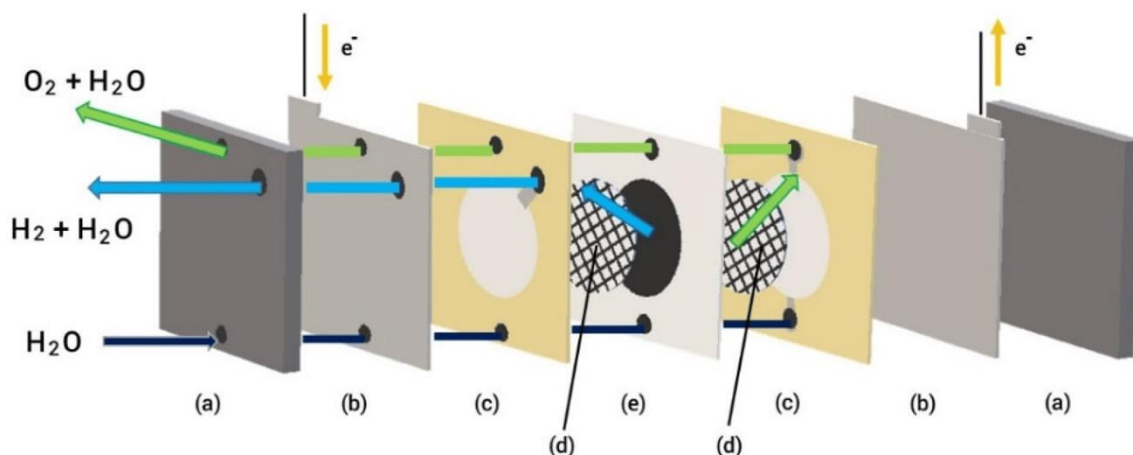
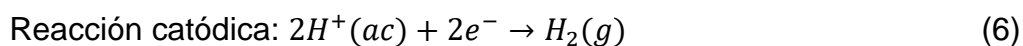
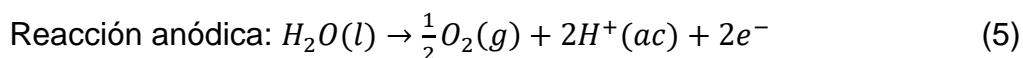


Figura 2. Esquema de celda PEM (a) placas finales, (b) colectores de corriente, (c) sellos (d) capas de difusión de gas (e) MEA [29].

El proceso de electrólisis en un electrolizador de tipo PEM se compone de dos etapas distintas: la primera, conocida como oxidación, tiene lugar en el ánodo (Ecuación 5) [8], mientras que la segunda, la reducción, se lleva a cabo en el cátodo (Ecuación 6) [8]. En el ánodo, las moléculas de agua inicialmente se descomponen para generar oxígeno, iones de hidrógeno y electrones. El oxígeno liberado se desprende de la superficie anódica, mientras que los iones de hidrógeno son conducidos a través de la membrana conductora hacia el lado del cátodo. Simultáneamente, los electrones viajan a través del circuito externo hacia el cátodo, donde los iones de hidrógeno y los electrones se recombinan para producir H_2 [6, 17, 30]. El esquema detallado de este proceso se presenta en la Figura 3.



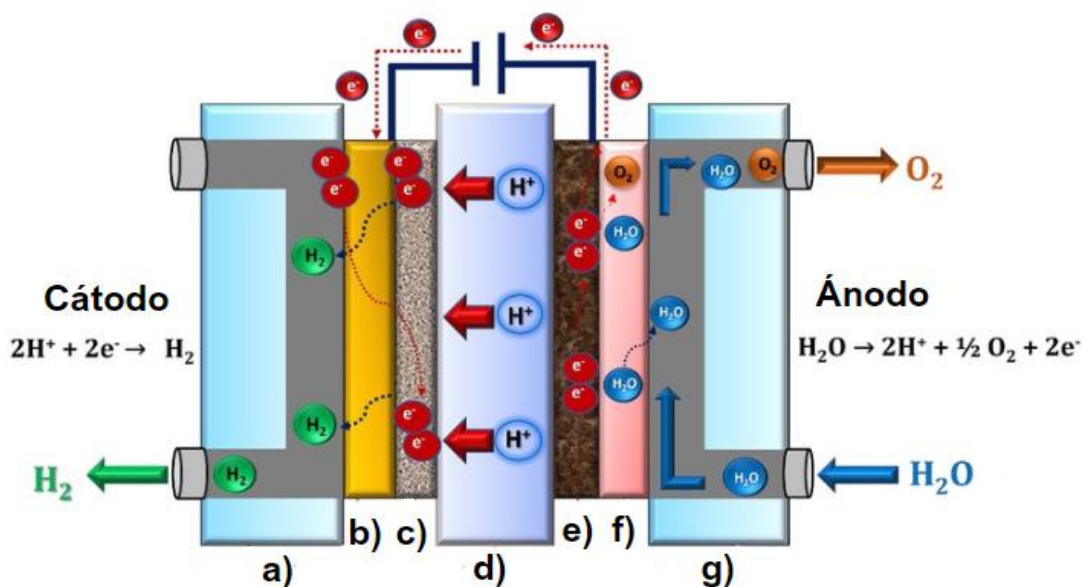


Figura 3. Esquema del funcionamiento de un electrolizador PEM a) placas separadoras de flujo, b) capa de difusión de gas, c) electrodo catódico, d) MEA, e) electrodo anódico, f) capa de transporte porosa, g) placa separadora de flujo [6].

Los electrolizadores PEM se han consolidado como la elección preferida en la producción de hidrógeno debido a una serie de ventajas distintivas. Esta tecnología destaca por su diseño compacto y una densidad de corriente elevada, superando los 2 A/cm^2 , junto con una eficiencia que varía entre el 50% y el 80% [31]. Además, su capacidad de respuesta rápida en la generación de H_2 , la capacidad de operar bajo altas presiones y a bajas temperaturas, contribuyen a su alta eficiencia [32]. Estas características combinadas hacen que la electrólisis mediante las tecnologías PEM sea una opción más atractiva en comparación con electrolizadores tipo AWE [33]. A continuación, se proporciona una explicación más detallada de estas ventajas significativas.

- Pureza del hidrógeno: La membrana de electrólito polimérico posee una alta conductividad protónica gracias a su naturaleza ácida [34]. Es altamente selectiva y hermética a gases, esto quiere decir que es capaz de evitar cruce

de gases como O_2 e H_2 [35]. La estructura compacta de esta membrana garantiza una producción de hidrógeno de una pureza de hasta 99,999%.

- Rápida respuesta de producción: Esta característica radica en que los dispositivos PEM tienen la capacidad para iniciar la producción de H_2 de manera rápida, ya que puede funcionar a las altas densidades de corriente [36, 37]. Además, la utilización de materiales electrocatalizadores en los electrodos de las PEM acelera las reacciones electroquímicas, contribuyendo así a una respuesta aún más ágil en la producción de hidrógeno.

Los electrolizadores PEM ofrecen una mayor eficiencia en la producción de H_2 en comparación con otros electrolizadores disponibles en el mercado, es decir, los AWE [10, 38]. Sin embargo, otros de los factores importantes a considerar son: precio, seguridad, consumo de energía, flexibilidad, vida útil, requerimientos del agua de alimentación y materiales utilizados [39]. Los factores que influyen directamente en el costo total del hidrógeno son el precio del electrolizador y el consumo de energía, ambos identificados como cruciales en la batalla por el diseño dominante en la electrólisis [40]. De hecho, al considerar estos factores, el alcalino supera al PEM [41, 42].

Por otro lado, los sistemas PEM también presentan ciertas limitaciones, siendo una de ellas el entorno ácido corrosivo generado por la membrana de intercambio de protones. Esta condición exige el uso de materiales que puedan resistir estas agresivas circunstancias, incluyendo un pH bajo (aproximadamente pH 2), el alto voltaje aplicado (aproximadamente 2,0 V) y las altas densidades de corriente ($> 800 \text{ mA/cm}^2$) [43]. Sin embargo, solo unos pocos materiales pueden operar de manera efectiva en este entorno, lo que resulta en la necesidad de utilizar materiales costosos, como los catalizadores de metales nobles. Siendo el precio de los electrolizadores un factor clave para la introducción del hidrógeno verde en el mercado, es fundamental que la forma de operarlos cautele la estabilidad

de los materiales involucrados, alargando de esta forma la vida útil de estos dispositivos.

Un aspecto clave para considerar en la investigación de los PEM son sus mecanismos de degradación. En este contexto, el estudio llevado a cabo por Wallnöfer-Ogris et al. [44] se enfoca en una revisión sobre la identificación de mecanismos de degradación en las celdas. Estos autores realizaron una revisión detallada de los mecanismos de degradación y el impacto en los componentes de la celda, indicando la probabilidad de que el componente se pueda ver afectado. Entre los hallazgos más destacados de la investigación se observó que las altas temperaturas favorecen la degradación química de la membrana, la presión no uniforme puede ocasionar daños en los componentes de la PEM, y las densidades de corriente elevadas tienen el potencial de dañar directamente a los electrocatalizadores. En resumen, este estudio ofrece una visión general de los posibles mecanismos de degradación, con el propósito de mejorar la durabilidad, el rendimiento y la vida útil de las celdas de electrólisis PEM.

Los electrolizadores PEM pueden adaptarse fácilmente a las fluctuaciones de energía, lo que les permite funcionar cuando hay un exceso de energía disponible y detenerse cuando la oferta es baja. Aun así, en los casos en que el suministro eléctrico no es constante, como una fuente de energía renovable, sus efectos en el funcionamiento de una PEM pueden ser negativos respecto de la eficiencia.

Benghanemet et al. [45] señalan que el funcionamiento intermitente y la potencia de salida variable en sistemas de energía fotovoltaica (PV) que alimentan electrolizadores puede ser considerada peligrosa si no se mantienen cargas mínimas adecuadas: 5% para electrolizadores PEM y 25% para electrolizadores comerciales alcalinos. Este problema es especialmente crítico en aplicaciones donde no se puede apoyar el suministro del electrolizador con la red eléctrica ni es posible usar un buffer energético, como un banco de baterías.

Los ciclos On/Off se refieren a ciclos de encendido y apagado; estos pueden tener varios efectos en los distintos componentes del electrolizador PEM. Uno de los principales efectos es la degradación del catalizador anódico [46], lo que puede reducir la eficiencia en la producción de H^+ . Además, estos ciclos repetitivos pueden causar fatiga en las membranas del electrolizador, lo que puede llevar a su falla prematura [47].

El texto de McLeod et al. [48] explora los sobrepotenciales en el ánodo y cátodo durante pruebas de estrés acelerado (AST) en una celda de electrólisis PEM. Las pruebas consistieron en ciclos en los cuales la celda recibía corriente nominal y luego se reducía a 0 A, para luego, de manera escalonada, someterla a incrementos de corriente del 25% durante el siguiente ciclo, para finalmente volver a la corriente nominal. El voltaje inicial de la celda fue de 1,889 V para lograr una densidad de corriente de 2 A/cm². Al final de la prueba de estrés acelerado, el voltaje de la celda aumentó a 1,978 V (5 %) a la misma densidad de corriente. Los resultados más relevantes del estudio fueron una tasa promedio de degradación de la celda de 77 μ V/h, identificación de un aumento en la resistencia óhmica del ánodo como el principal factor de degradación de la celda y un aumento del sobrepotencial de activación como principal impulsor de la pérdida de eficiencia de la celda. Además, se menciona que para investigaciones futuras se debería explorar los efectos de un apagado rápido.

Por otro lado, el grupo de trabajo liderado por Gong [49] investigó las respuestas de voltaje de los electrolizadores PEM en condiciones dinámicas de corriente, estableciendo tres parámetros de rendimiento para determinar los comportamientos de respuesta de los electrolizadores teniendo en cuenta que la corriente máxima permitida era de 15 A. Los parámetros fueron tiempo de respuesta total (TRT), estabilidad del voltaje ($V_{max} - V_{min}$) y diferencia entre los voltajes observados ($\Delta V = V_{dinámico} - V_{estático}$). Los resultados mostraron que con escalones de corrientes pequeños ($\Delta I = 1A$) y corrientes bajas ($I < 9A$) la PEM presentó mejores respuestas, es decir, bajo consumo de energía y corto tiempo

de respuesta. Además, el aumento de la amplitud de la corriente como consecuencia aumentó el tiempo de respuesta y redujo la estabilidad del voltaje durante la electrólisis.

En la misma línea, Frensch et al. [50] compararon el rendimiento de celdas PEM en siete modos de operación diferentes, durante un periodo de 500 horas, con el objetivo de investigar respuestas de degradación realistas. Entre estos modos se encuentran operaciones de corriente constante, voltaje constante a diferentes temperaturas, ciclos de corriente, incluido un perfil de energía solar. Entre los resultados más relevantes se encuentra un aumento en la resistencia óhmica, excepto en el caso del perfil solar y el ciclo de corriente más rápido, (entre 0 y 2 A/cm² con un tiempo de permanencia de 10 segundos). Se llegó a la conclusión que modos de operación de ciclos rápidos aumentaron el rendimiento durante el tiempo del estudio, debido a una disminución de la resistencia óhmica, argumentando que en ciclos de operación más lentos o con mayor tiempo de permanencia se acumula una fina capa de óxido en la capa de transporte porosa aumentando la resistencia óhmica y, de manera opuesta, los modos de operación dinámicos podrían producir cambios estructurales beneficiosos como la eliminación de impurezas en la capa de transporte porosa.

En la literatura se puede encontrar bastante información sobre cómo afecta el suministro dinámico de energía, como también otros parámetros de operación en las PEM, además de la degradación en los componentes. Sin embargo, los estudios que buscan una comprensión más integral sobre el efecto del suministro de energía y sus efectos físicos como químicos en los componentes de la PEM son limitados. Este enfoque integral es crucial para mejorar las tecnologías de producción de hidrógeno y reducir costos, avanzando hacia una economía de hidrógeno de mediana – gran escala.

Capítulo 3: Metodología experimental

El estudio de la degradación de los electrolizadores PEM se estructuró en tres partes fundamentales, como se ilustra en la Figura 4. La primera parte hace relación con una caracterización electroquímica inicial de las PEM a ensayar, luego los electrolizadores fueron sometidos a diferentes condiciones de operación eléctrica para simular ciclos de encendido/apagado, encendido/reposo y operación continua. Como segunda parte se llevó a cabo una segunda caracterización electroquímica para determinar su posible deterioro. Como tercera parte y para finalizar el estudio de los componentes de interés, se realizó el desmontaje de los dispositivos, seguido de la extracción del MEA, los que fueron caracterizados microscópicamente utilizando diversas técnicas. Con esto, este estudio permite evaluar el impacto de los ciclos de operación en los componentes y evidenciar la presencia de distintos fenómenos de degradación en los electrolizadores.

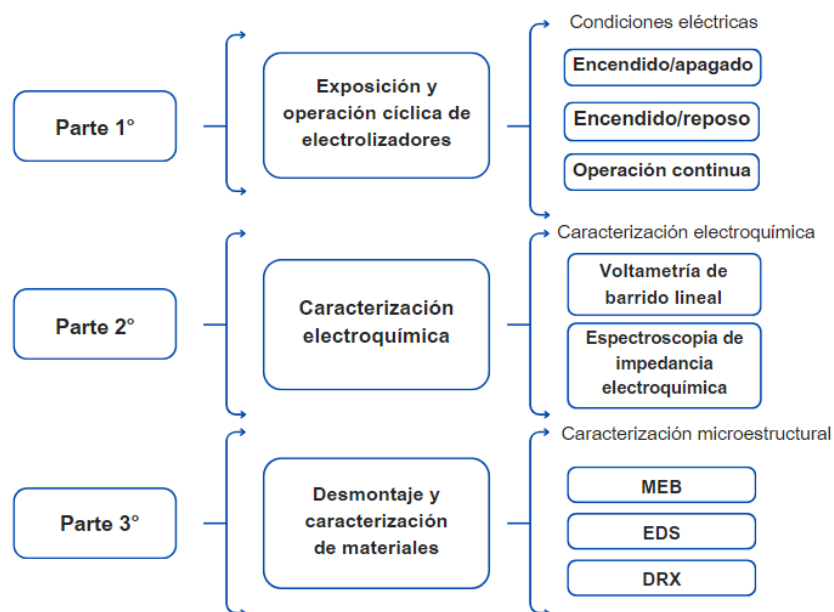


Figura 4. Esquema general del procedimiento para el estudio de degradación en electrolizadores PEM.

Etapa 1: Caracterización y operación cíclica de electrolizadores

Los equipos utilizados fueron electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM), modelo R103 de H-TEC Education, como el mostrado en la Figura 5. Estos dispositivos tienen una potencia máxima admisible de 1.7 W. Los parámetros técnicos detallados de los electrolizadores se presentan en la Tabla 2.



Figura 5. Electrolizador PEM, H-TEC Education.

Tabla 2. Parámetros técnicos electrolizador PEM.

Parámetro	Valor
Producción de H ₂	7.0 ml/min
Producción de O ₂	3.5 ml/min
Potencia admisible	1.7w @1A
Área del electrodo	3 cm ²
Presión permitida	0-20 mbar
Conductividad del agua	< 2 μs/cm

Inicialmente, se realizó una caracterización electroquímica a los dispositivos para establecer una línea base que permitiera comparar las mediciones finales y evaluar la degradación ocurrida durante cada experimento. Las pruebas empleadas incluyeron voltametría de barrido lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica. Estas técnicas proporcionaron datos críticos sobre las propiedades electroquímicas de los dispositivos, como la resistencia interna y las características de transferencia de carga y masa.

Una vez completadas las caracterizaciones electroquímicas iniciales, los electrolizadores se operaron bajo condiciones estándar, manteniendo un flujo constante de 3 ml/min, una temperatura de 25°C y una presión de 1 atm. En la Figura 6 se muestra el montaje experimental.

Se llevaron a cabo diferentes pruebas para representar las fluctuaciones cíclicas y continuas de energía que se encuentran en aplicaciones industriales reales. Las pruebas representaron el equivalente a un año de operación, mediante 365 ciclos. Cada ciclo consistió en un tiempo de 10 minutos, dividido en 5 minutos de "día" y 5 minutos de "noche". Este enfoque permitió replicar las variaciones diurnas y nocturnas en la disponibilidad de recursos energéticos, proporcionando una representación a escala de laboratorio de las operaciones industriales.

La Tabla 3 detalla los diferentes casos de operación eléctrica. Estos casos incluyeron escenarios con fluctuaciones de alta y baja intensidad de corriente, así como condiciones de operación continua, para evaluar el impacto de estas variables en los componentes de los electrolizadores, para luego con los resultados obtenidos identificar qué caso de operación es más favorable. También se incluye en la Tabla 3 la PEM nueva, la que se ocupa como referencia para hacer las comparaciones posteriores con las celdas envejecidas utilizadas en el experimento.

Tabla 3. Modos de operación. Cada experimento se llevó a cabo con celdas nuevas con un periodo de ciclado total de 3650 min.

Modo de operación (nombre)	Condición de prueba
Electrolizador de referencia (PEM Nueva)	Sin operar
Encendido/Apagado (On/Off)	Opera nominalmente durante el día (0,53A) y apagado durante la noche.
Encendido/Reposo (On/Standby)	Opera nominalmente durante el día (0,53A) y a corriente mínima en la noche (0,08A).
Encendido de manera constante (On)	Opera nominalmente de forma continua(0,53A).

El valor nominal de corriente para los electrolizadores en estudio se estableció en 0,53 A, dado que la capacidad máxima de la celda es de 1 A. Sin embargo, para evitar acelerar la degradación de la celda debido a un trabajo prolongado y teniendo en cuenta el factor de trabajo a potencia admisible, se optó por reducir la corriente aplicada al valor ya mencionado. La corriente mínima utilizada fue de 0,08 A, siendo esta la más baja que pudo proporcionarse con la fuente de poder. Con las corrientes establecidas, se iniciaron los casos de operación: el modo On/Off consistió en aplicar una corriente nominal de 0,53 A durante 5 minutos, seguido de un apagado (0 A) durante otros 5 minutos, completando 365 ciclos. En el modo On/Standby, la celda operó durante 5 minutos a corriente nominal (0,53 A) y otros 5 minutos a corriente mínima (0,08 A), también realizando 365 ciclos. Por último, la celda en el modo continuo se sometió a una operación ininterrumpida durante 3650 minutos con una corriente nominal de 0,53 A.



Figura 6. Montaje experimental.

Etapa 2: Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de las diferentes celdas incluyó un análisis detallado de las curvas de polarización y los diagramas de Nyquist, empleando un potenciostato IVIUMStat.

El análisis de las curvas de polarización se llevó a cabo mediante voltametría de barrido lineal en modo galvanoestático. Las pruebas se realizaron aplicando corrientes que variaron desde 0 mA hasta 1200 mA, con una velocidad de barrido de 1 mA/s. Esta metodología permitió obtener curvas de polarización detalladas, que fueron posteriormente analizadas para identificar los comportamientos electroquímicos específicos de cada celda.

Las pruebas de EIS se realizaron también en modo galvanoestático, aplicando una corriente constante de 200 mA. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de frecuencias que varió desde 10,000 Hz hasta 0,1 Hz. Esta técnica permitió evaluar la resistencia de transferencia de carga, masa y la resistencia interna de las celdas, proporcionando una visión más completa de su comportamiento electroquímico.

Etapas 3: Desarme y caracterización de materiales

Durante el desmontaje de las celdas se utilizaron principalmente un destornillador hexagonal y unas tijeras. El procedimiento consistió en aflojar las cuatro tuercas, retirar los tornillos que sujetan la celda y quitar la carcasa acrílica. A continuación, se retiró cuidadosamente la placa bipolar, asegurándose de mantener la MEA. En la Figura 7 se puede observar con más detalle el electrolizador.



Figura 7. Vista de los distintos lados del electrolizador, mostrando su estructura y conexiones.

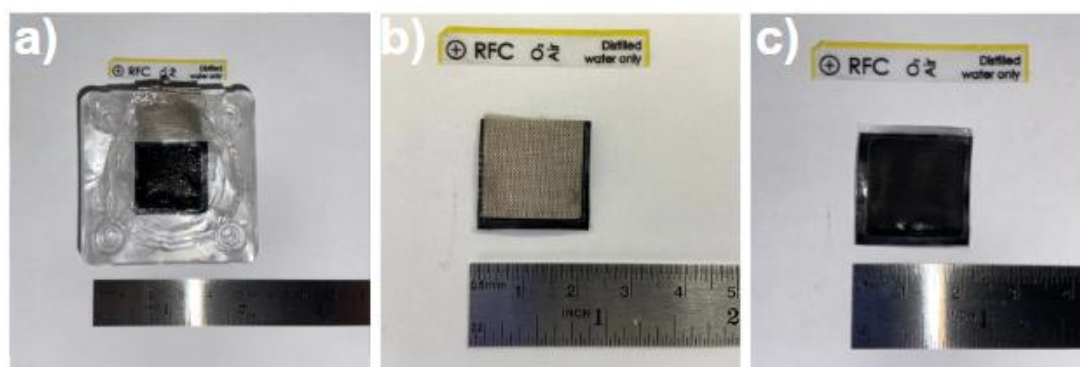


Figura 8. Componentes del electrolizador a) Carcasa acrílica, b) Placa bipolar, c) Membrana polimérica.

En la Figura 8 se muestran los componentes extraídos. El conjunto de electrodos y la membrana fueron sometidos a un proceso de secado en un horno a 60°C durante 24 horas para eliminar toda la humedad residual. Este paso es crucial para garantizar la precisión de los análisis posteriores al eliminar cualquier interferencia que pueda ser causada por la presencia de agua.

El primer análisis se llevó a cabo mediante MEB, con un haz de electrones acelerado a un voltaje de 20 kV. Además, se realizó un análisis semicuantitativo mediante EDS acoplada al microscopio. Esta técnica proporcionó información sobre la composición elemental de las muestras, identificando los elementos presentes.

Para el análisis de la membrana, primero se recubrió con una fina capa de oro. Este recubrimiento se realizó para mejorar la conductividad eléctrica de la muestra y obtener imágenes de mayor calidad. La membrana recubierta se analizó utilizando el mismo método mencionado anteriormente, pero con un haz de electrones acelerado a 15 kV. Esta variación en el voltaje permitió obtener datos más precisos adaptados a las características específicas de la membrana, asegurando que la energía del haz de electrones no la degradara.

Finalmente, se llevó a cabo un análisis de Difracción de Rayos X (DRX) en los electrodos, tanto ánodos como cátodos, para estudiar las distintas fases cristalinas presentes. El barrido de DRX se realizó en un rango de ángulos 2θ desde 2° hasta 90° , utilizando radiación de cobre $K\alpha$ con un paso de 0.02° . Esta técnica permitió identificar y caracterizar las fases cristalinas y cualquier cambio en ellas producido debido a las condiciones a las que se sometieron las celdas.

Cada uno de los ensayos de las celdas se realizó en duplicado para asegurar la representatividad de los resultados.

Capítulo 4: Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos y la discusión del análisis comparativo que los diferentes modos de suministro eléctrico tienen sobre las celdas, en línea con el objetivo principal de este trabajo. Este capítulo se organiza de manera estructurada: primero se presentan los resultados eléctricos, luego los electroquímicos, para finalizar con los análisis microestructurales.

4.1 Resultados eléctricos

En adelante, se mencionan voltajes mínimos y máximo ($V_{\max} - V_{\min}$) para referirse a las variaciones de voltajes observadas en cada caso de estudio. Mientras que voltaje on (V_{on}) se refiere a los voltajes alcanzados en los ciclos de encendido, los voltajes off (V_{off}) hacen referencia a los voltajes alcanzados en los ciclos de apagado o, en el caso que corresponda, a voltajes de reposo (V_{standby}). Es importante destacar que en este experimento se ajusta el voltaje de la fuente para mantener la corriente constante.

La Figura 9 presenta un gráfico Ciclos vs. Voltaje, donde se observa la variación del voltaje a lo largo de los 365 ciclos de encendido y apagado de la celda sometida a la condición de operación On/Off. En este gráfico se puede apreciar claramente cómo el voltaje (E/V) cambia en función del número de ciclos para un electrolizador PEM sometido a este tipo de operación. De acuerdo con la Figura 9, en los primeros 25 ciclos hay un aumento progresivo en el V_{on} ; entre los ciclos 25 y 160, el aumento del voltaje se realiza de forma gradual y oscila entre 2,0 V y 2,2 V de manera periódica. A partir del ciclo 160, se nota un cambio en el patrón, donde el voltaje parece estabilizarse. Después del ciclo 327, el voltaje muestra una tendencia general a disminuir ligeramente, con menos variaciones abruptas.

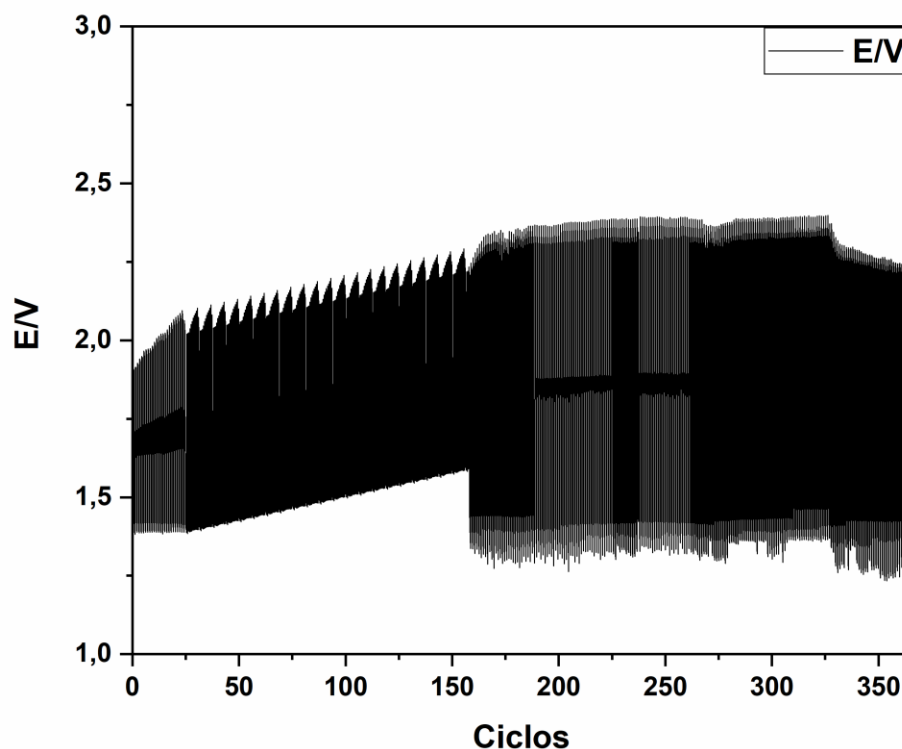


Figura 9. Gráfico de Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Off.

En la Figura 10 se presentan detalles de las distintas secciones del gráfico de Ciclos vs. Voltaje mostrado en la Figura 9. En la Figura 10.a), correspondiente a la zona inicial, se observa un aumento gradual del V_{on} en las oscilaciones, alcanzando un máximo de 2,1 V, lo que se atribuye a la activación o adaptación de los materiales frente a las condiciones de operación. En la Figura 10.b) se muestra la zona intermedia, donde el voltaje se estabiliza en torno a 2,4 V, con oscilaciones más regulares, lo cual podría estar representando una estabilización de los materiales a las operaciones de trabajo. Sin embargo, en los ciclos de apagado el V_{off} es inferior a los 1,4 V registrado en los ciclos iniciales. Finalmente, en la Figura 10.c), correspondiente a la zona final, el V_{on} disminuye ligeramente, llegando a 2,2 V, pero el V_{off} es aún menor, rondando los 1,35 V. Esto podría sugerir una dificultad en la producción debido a la degradación de los materiales.

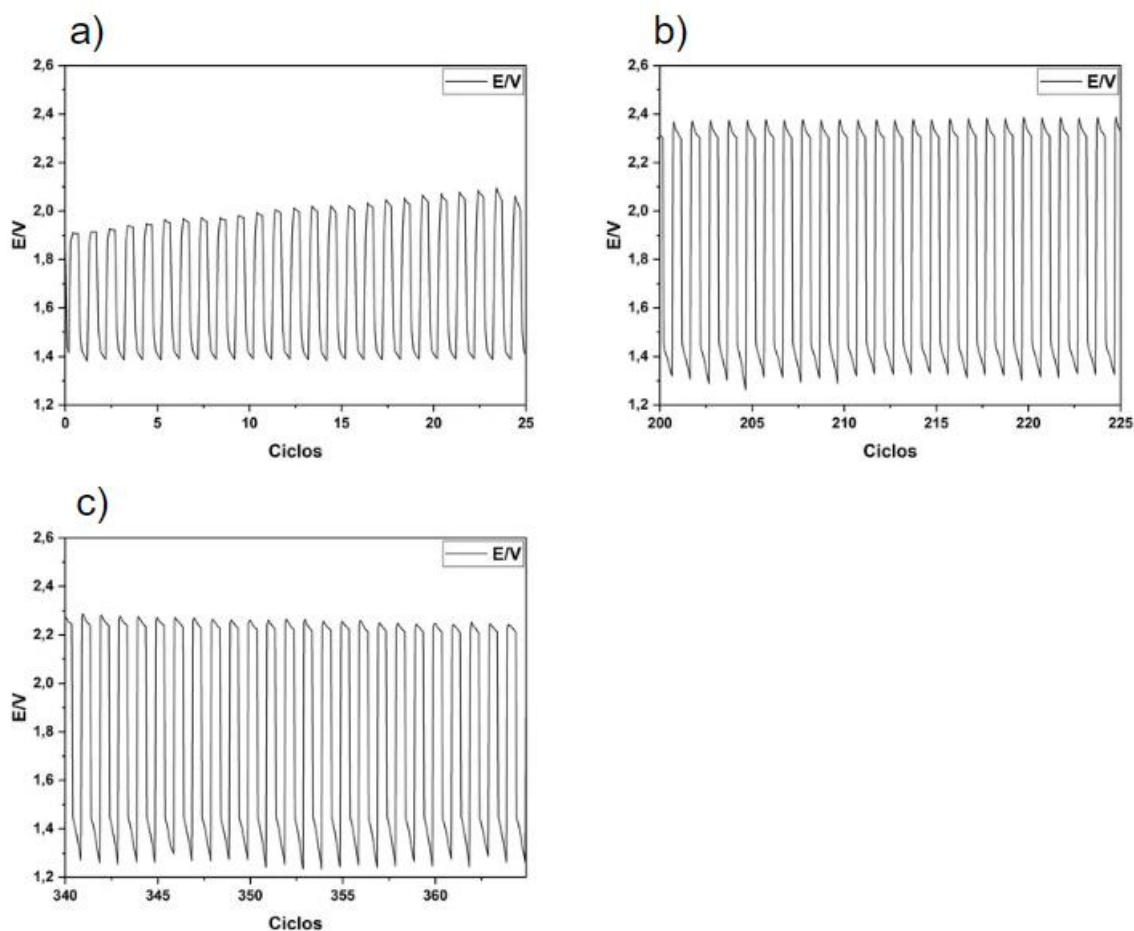


Figura 10. Secciones del Gráfico de Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Off: a) Zona inicial, b) Zona intermedia, c) Zona final.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el comportamiento de la celda On/Off presenta cierta estabilidad, las oscilaciones varían de manera gradual, sin mostrar fluctuaciones abruptas ni caídas significativas en el voltaje. Las mediciones revelan que la variación de voltaje V_{on} entre los ciclos iniciales y finales es de 0,5 V. Cabe señalar que un indicativo de posible degradación es la variación de capacitancia, referido al cambio en la forma de los picos. En los ciclos iniciales la onda de voltaje es prácticamente cuadrada, pero a medida que aumentan los ciclos de V_{on} se observa un cambio de forma en la onda. Lo mismo ocurre en el inicio de los ciclos off. Esta situación se puede atribuir a un aumento

de la capacitancia de la celda. A pesar de esto, la ausencia de caídas pronunciadas de voltaje y la magnitud moderada de la variación observada contribuyen a la evaluación positiva del comportamiento general de la celda operando en condición On/Off en el contexto de su estabilidad operativa, como ha sido sugerido por Hernández-Gómez et al. [51].

En la Figura 11 se observa el caso correspondiente para la PEM con ciclo de operación On/Standby. El gráfico Ciclos vs Voltaje muestra cómo varió el voltaje a lo largo de los 365 ciclos de encendido y reposo de la celda. Según la figura, al inicio del gráfico se observa un aumento gradual del V_{on} de 1,9 V a 2,6 V. Después de este incremento inicial, el voltaje se estabiliza desde el ciclo 50 al 220, con ligeras fluctuaciones, es decir, con ciclos que alcanzan valores más altos, llegando en algunos casos hasta 2,72 V y mínimos en 2,5 V. A partir del ciclo 220 hasta el ciclo 270 el V_{on} tiende a estabilizarse y luego se registran perturbaciones significativas en el voltaje, que superan los 2,9 V, lo que podría deberse a cambios abruptos en las condiciones de operación (prendido/reposo), como cambios en la temperatura o degradación severa en el sistema. Durante los ciclos de reposo, el $V_{standby}$ se mantiene estable con un valor de 1,6 V. En los ciclos 300 al 365 se aprecia un aumento notable del V_{on} llegando a los 3,0 V, junto con una reducción en la amplitud de las oscilaciones, con un $V_{standby}$ que alcanza 2,1 V.

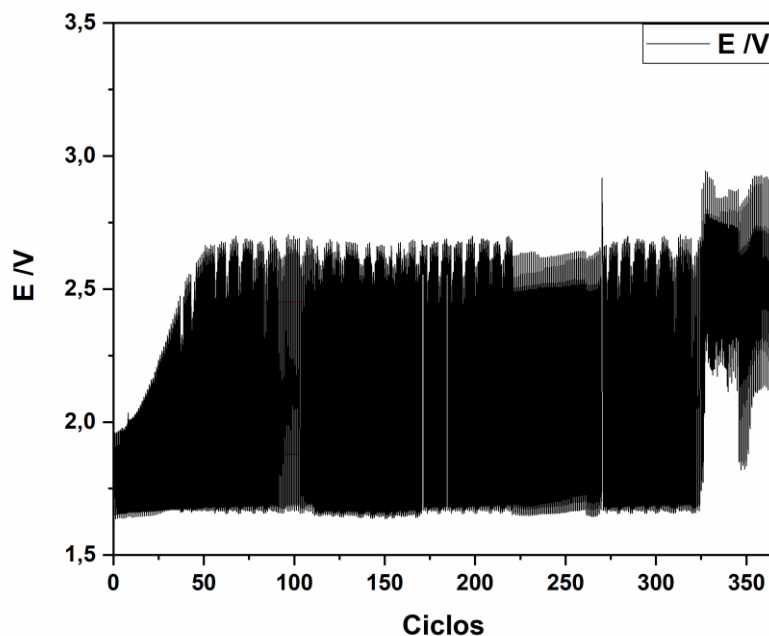


Figura 11. Gráfico de Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Standby.

En la Figura 12 se presentan secciones del gráfico Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Standby. En la figura 12.a) se observa la zona inicial, donde el V_{on} muestra un incremento gradual comenzando en 1,9 V, indicando una adaptación de los materiales en el proceso de operación. La figura 12.b) corresponde a la zona intermedia, en la que los ciclos muestran un V_{on} más estable, con el máximo oscilando entre 2,5 V y 2,7 V, lo que sugiere una estabilización o un reajuste de los materiales ya que el proceso de operación es permanente. Finalmente, en la figura 12.c), se aprecia un aumento del V_{on} , una reducción en la amplitud de las oscilaciones y un cambio notable en la forma del pico de la oscilación, lo que se puede atribuir a un desequilibrio o deterioro de los materiales de la celda.

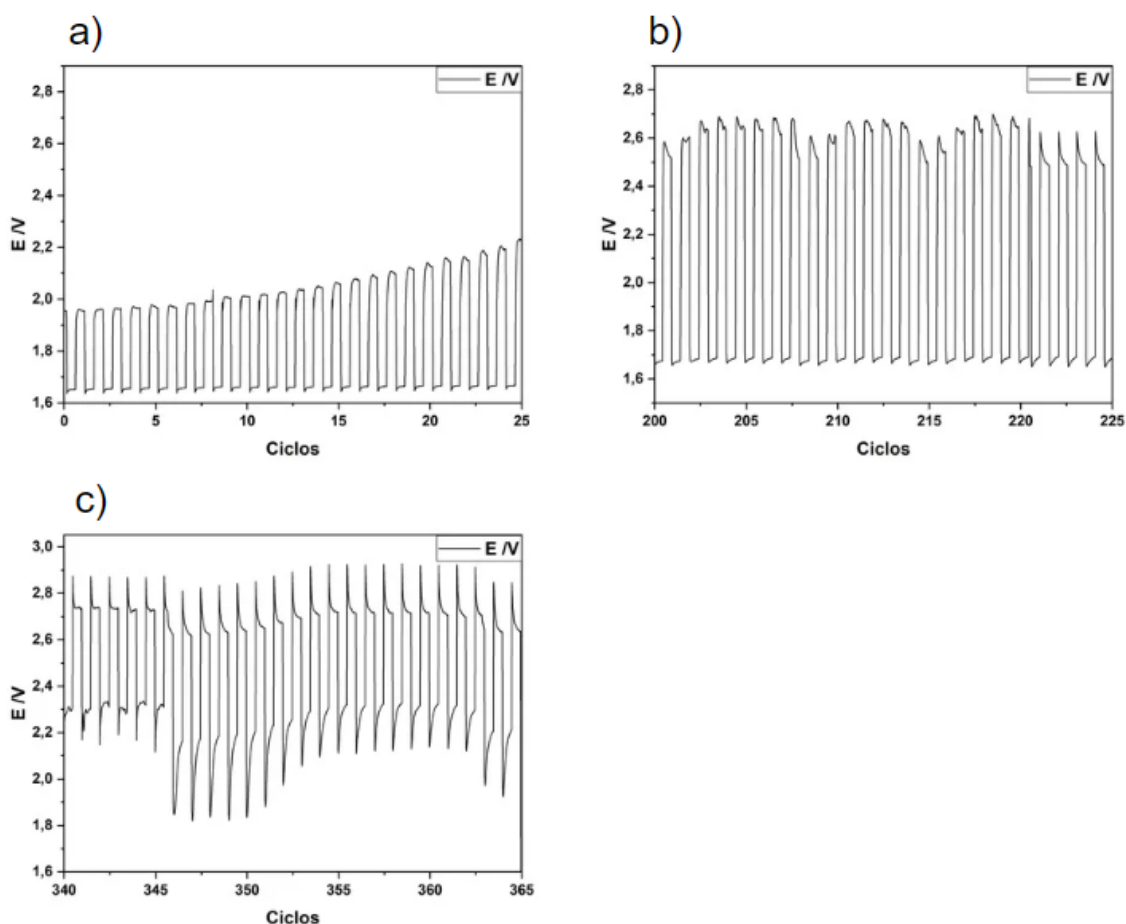


Figura 12. Secciones del gráfico de Ciclos vs. Voltaje para la celda en modo On/Standby: a) Zona inicial, b) Zona intermedia, c) Zona final.

Según los resultados mostrados, el comportamiento de la celda On/Standby al inicio de los ciclos presenta gran estabilidad en el V_{standby} y un aumento progresivo del V_{on} . Llegando al final de los ciclos, la celda tiene un comportamiento muy variable en cuanto a V_{on} , variando hasta 0,5 V entre un ciclo y otro, con una variación de la capacitancia demostrado por la forma de los picos y una descarga más lenta asociada a la disminución de amplitud en las oscilaciones, relacionado a variaciones en la resistencia del sistema. La variación del V_{on} inicial y final en todo el estudio de la celda On/Standby es de 1,0 V. El comportamiento de la celda

indica signos de degradación o desgaste, presumiblemente relacionado con el aumento de resistencia del sistema, cambios estructurales, o cambios en las propiedades electroquímicas.

El tercer caso de operación corresponde a la celda ON. La Figura 13 muestra el gráfico de Tiempo vs. Voltaje del modo de operación prendido de manera permanente. En la figura se muestra el comportamiento continuo de la celda, la cual tiene un aumento de manera gradual del voltaje necesario para mantenerla operando a 0,53 A, pero con algunas perturbaciones cuya variación llega hasta 0,1 V.

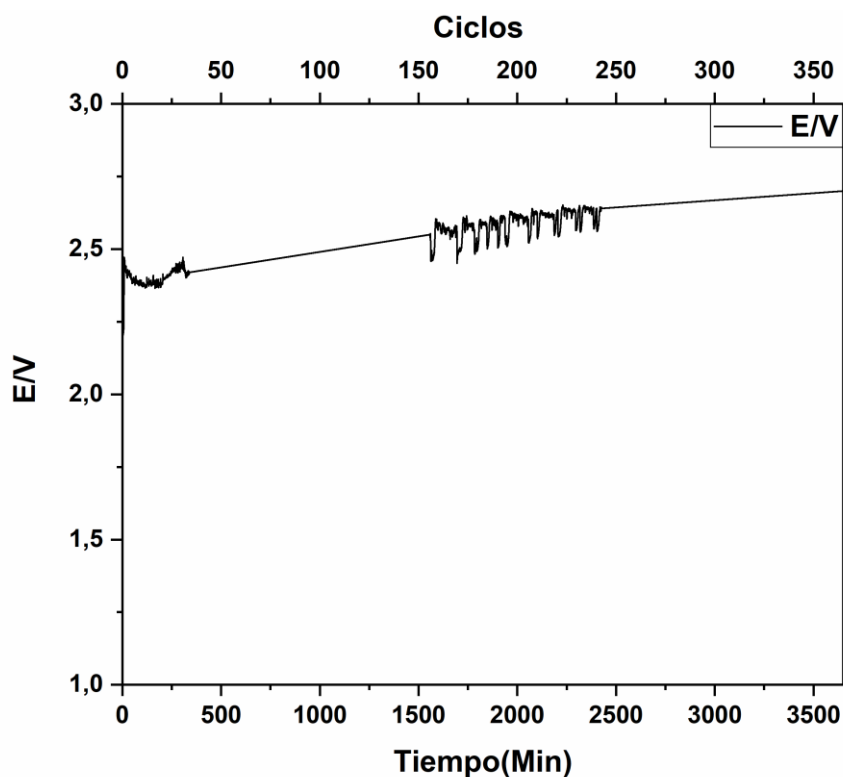


Figura 13 Gráfico de Tiempo vs. Voltaje para la celda en modo On

En la Figura 14.a) se observa la zona inicial, donde el voltaje varía desde 2,2 V inicial a 2,5 V en tan solo 10 minutos de operación. Este aumento puede implicar la activación de los materiales mediante reacciones electroquímicas por el comienzo de la operación de la celda. A partir de aproximadamente 340 minutos (equivalente al ciclo 34 de las celdas anteriores), el voltaje deja de oscilar y comienza a incrementar de manera prácticamente lineal, hasta aproximadamente 1550 min de operación, esto sugiere un comportamiento del voltaje que tiende al aumento. En la Figura 10.b), correspondiente a la zona central del gráfico, se presentan fluctuaciones de voltaje entre los minutos 1550 y 2420, con valores que oscilan entre 2,55 V y 2,65 V. Cabe mencionar que estas oscilaciones implican una disminución del voltaje aplicado a la celda, lo que significa que por alguna razón la resistencia del sistema disminuye, lo que puede indicar alguna acumulación de productos no deseados (por ejemplo, como gases atrapados), en la superficie de los electrodos lo que afecta a las reacciones. Finalmente, en la Figura 10.c), zona final del gráfico, se observa un incremento gradual en el voltaje desde el minuto 2420 hasta el final, con un leve aumento de 2,63 V a 2,7 V, lo que se atribuye a un deterioro de los materiales, lo que podría incluir fallas en el electrolito o desgaste de electrodos, aumentando la resistencia. Las

mediciones revelan que la variación de V_{on} entre los ciclos iniciales y finales es de 0,5 V.

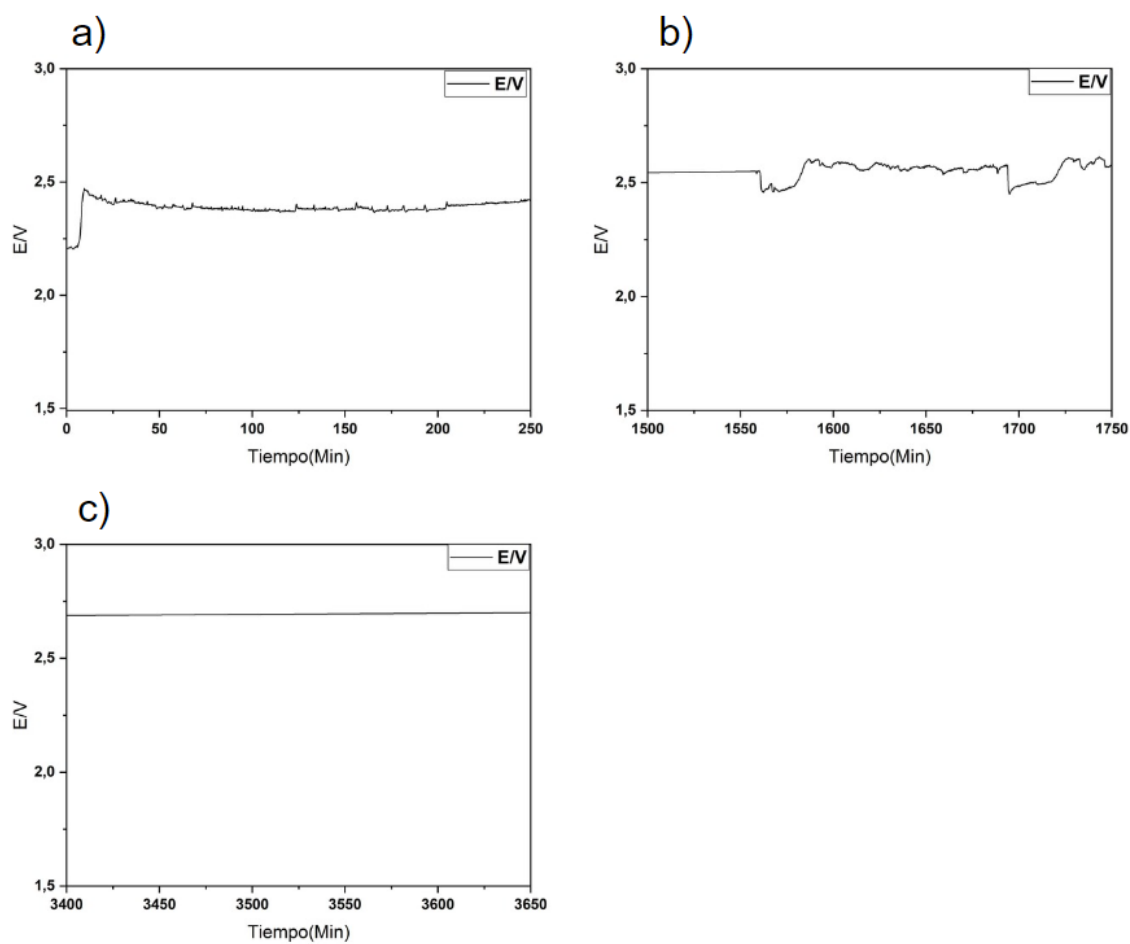


Figura 14. Secciones del Gráfico de Tiempo vs. Voltaje para la celda en modo On: a) Zona inicial, b) Zona intermedia, c) Zona final.

A continuación, se detallan las medidas electroquímicas que permiten evaluar el deterioro real de cada una de las celdas analizadas.

4.2 Caracterización electroquímica

Las gráficas de la Figura 15 muestran curvas de polarización galvanostática para celdas PEM en cuatro condiciones diferentes: celda nueva (15.a), celda operada en condición On/Off (15.b), celda operada On/Standby (15.c), y celda en operación continua (On) (15.d).

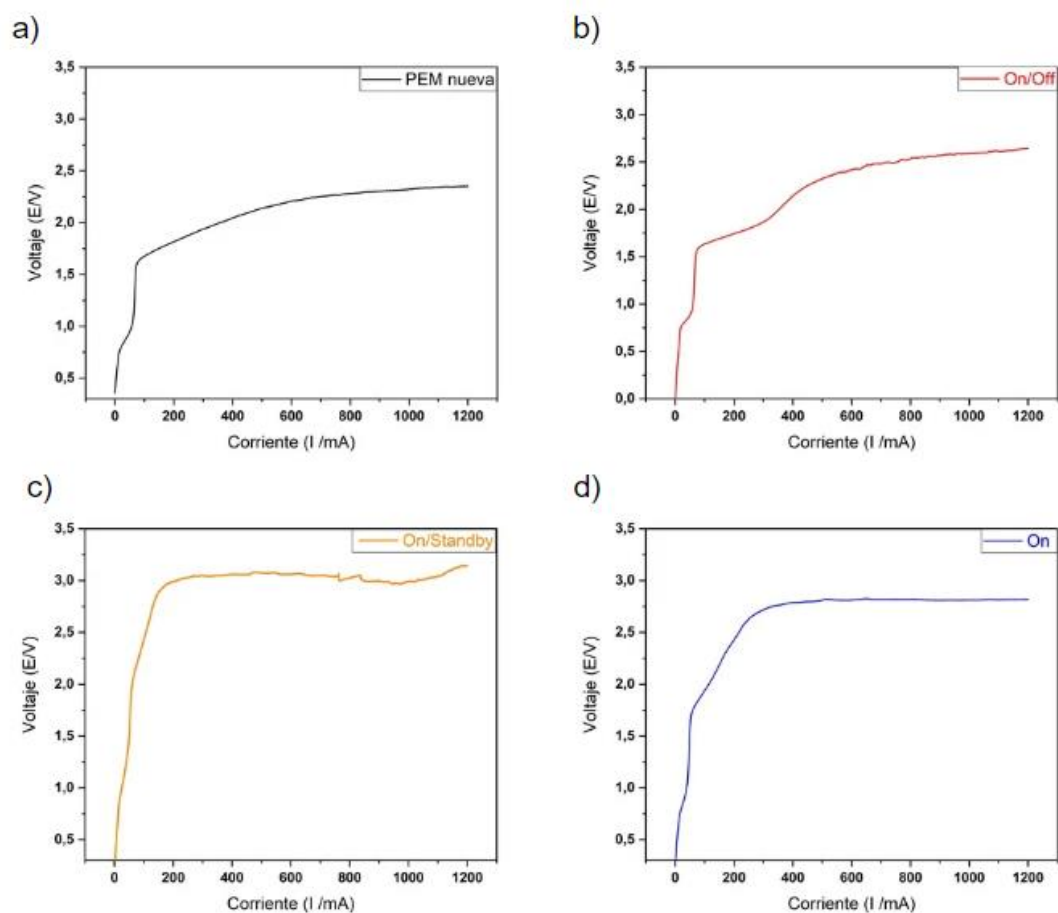


Figura 15. Curvas de polarización para las celdas PEM en los diferentes casos ensayados: a) PEM nueva b) On/Off c) On/Standby d) On.

El comportamiento observado en la curva de polarización del electrolizador nuevo, sin uso, Figura 15.a), muestra un incremento inicial rápido en el voltaje a bajos niveles de corriente, lo que es característico de las pérdidas por activación, zona inicial de la curva. Estas pérdidas se originan al superar la barrera energética necesaria para que ocurran las reacciones electroquímicas de producción de H₂, y están asociadas a la formación de la doble capa electroquímica en la superficie de los electrodos. A medida que se incrementa la corriente, el aumento en el voltaje es gradual, siendo influenciada por las pérdidas óhmicas que están directamente relacionadas con la resistencia eléctrica de los materiales utilizados en el electrolizador, esta corresponde a la zona central de la curva. A corrientes eléctricas más elevadas, el potencial de la celda comienza a estabilizarse ligeramente, lo que indica el comienzo de las pérdidas por concentración, es decir, el control de las reacciones electroquímicas al interior de la celda está gobernado por el transporte de masa hacia los electrodos el que se observa en la zona final de la curva [52].

Este comportamiento es típico en celdas electroquímicas y la curva obtenida para este electrolizador nuevo se tomó como referencia para comparar su desempeño con el de electrolizadores envejecidos. A través de este análisis comparativo, se podrá evaluar el impacto de la degradación y las condiciones operativas en la eficiencia y funcionalidad del electrolizador.

En la Figura 15.b) se muestra la curva de voltametría para la PEM sometida a 365 ciclos de encendido y apagado, caso denominado On/Off, donde se observa un comportamiento similar a la curva obtenida para la celda nueva, pero las pérdidas por activación son ligeramente mayores ($\approx 0,15$ V), reflejando un incremento en la resistencia de activación e indicando algún cambio en el material de los componentes internos. La pendiente en la región lineal es más pronunciada que en la Figura 15.a), lo que indica mayores pérdidas óhmicas; también tiene una gran inflexión aproximadamente en los 300 mA debido al aumento en la resistencia interna del sistema. La tendencia a estabilizarse es

más evidente a altas corrientes, mostrando pérdidas por concentración más marcadas, lo que sugiere una limitación en la difusión de reactivos.

El electrolizador PEM que funcionó en modo On/Standby, Figura 15.c), presenta las mayores pérdidas por activación al inicio de la voltametría, reflejando una gran barrera energética para iniciar las reacciones, llegando a casi 3,0 V. La siguiente región, muestra casi una línea recta, indicando que las pérdidas óhmicas son las más altas entre todas las curvas. Esto sugiere un deterioro considerable de los componentes conductores o en los electrocatalizadores. En la región de pérdidas de concentración, el gráfico muestra un punto de inflexión el cual indica que hay limitaciones de transporte de masa, sugiriendo que la difusión de reactivos hacia la superficie del electrodo y/o la remoción de productos de reacción se convierten en factores limitantes.

Finalmente, en la Figura 15.d), se muestra la curva de polarización del electrolizador operando en condición de encendido y a corriente constante (modo On), donde se observa que la curva, es la segunda en presentar las mayores pérdidas de activación, ya que la primera es la curva On/Standby. La región de pérdidas óhmica indica un sobrepotencial en el sistema. La estabilización a altas corrientes es menos pronunciada que en On/Off y On/Standby, pero más que en la curva correspondiente a la celda nueva, sugiriendo pérdidas por concentración moderadas.

En la Figura 16 se realiza la comparación de los cuatro casos de estudio, pudiendo observar de manera clara los cambios. Esta comparación revela el aumento en cada caso de la barrera energética para producir la reacción, el cambio de la zona referida a las pérdidas óhmicas consecuencia de una posible degradación del sistema y un aumento de potencial en todos los casos en la región de concentración. Estas diferencias sugieren que la polarización de los materiales bajo distintos flujos de corriente tiene un impacto significativo, provocando cambios en su actividad electroquímica. Así las condiciones

operativas afectan significativamente la eficiencia de las reacciones electroquímicas en la celda, siendo la celda On/Off la más eficiente y la celda On/Standby la menos eficiente en términos de sobrepotencial de activación [53]. Esto podría deberse a que, en el estado de operación On/Off, los materiales de la celda experimentan una pausa entre los periodos de operación, en la cual la corriente es 0 A, permitiendo que los procesos de degradación se detengan o mitiguen. Por otro lado, la operación On/Standby resulta ser la más perjudicial en términos de comportamiento electroquímico, ya que al mantener una baja corriente luego de la operación, los electrodos siguen polarizados, generando una acumulación de cargas y posibles reacciones secundarias que podrían afectar la durabilidad.

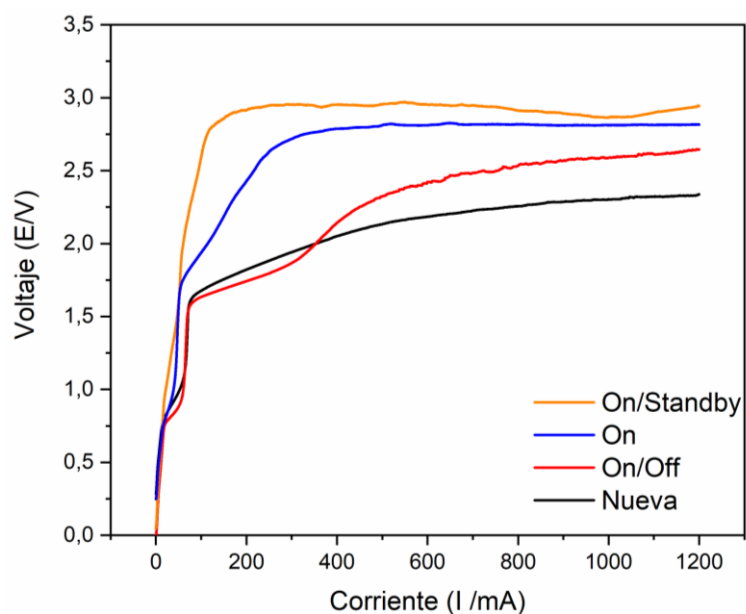


Figura 16. Curvas de polarización para todos los casos de estudio.

En la Figura 17 se muestran los diagramas de Nyquist para todos los modos de operación en los cuales se estudió las celdas. La Figura 17.a) muestra los resultados de la PEM nueva, la que se utilizó para realizar las comparaciones. El diagrama presenta un semicírculo en el plano complejo, lo cual es característico de sistemas dominados por un proceso de transferencia de carga, como ocurre en la interfase electrodo-electrolito. El hecho de que el semicírculo no presente deformaciones significativas y su tamaño sea relativamente pequeño sugiere que el electrolizador PEM nuevo posee una baja resistencia, un comportamiento eficiente en la transferencia de carga y no presenta pérdidas asociadas a concentraciones de gases ni transferencia de masa [52].

La Figura 17.b), presenta el diagrama de Nyquist obtenido después de mantener la celda PEM bajo condiciones de operación On/Off. El diagrama muestra un arco incompleto, indicando que el proceso electroquímico dominante no es solo resistivo, sino que incluye también componentes capacitivos y difusivos. Esto refleja que el comportamiento del sistema no se debe únicamente a una resistencia simple, sino que también involucra la interacción de la capacitancia en la interfaz entre el electrodo y el electrolito, señalando un proceso más complejo. Este fenómeno podría ser indicativo de un aumento en la resistencia de transferencia de carga y una posible disminución en la capacitancia, además de un aumento en la resistencia de transferencia de masa, lo que evidencia cierta degradación o cambio en la interfaz electrodo-electrolito.

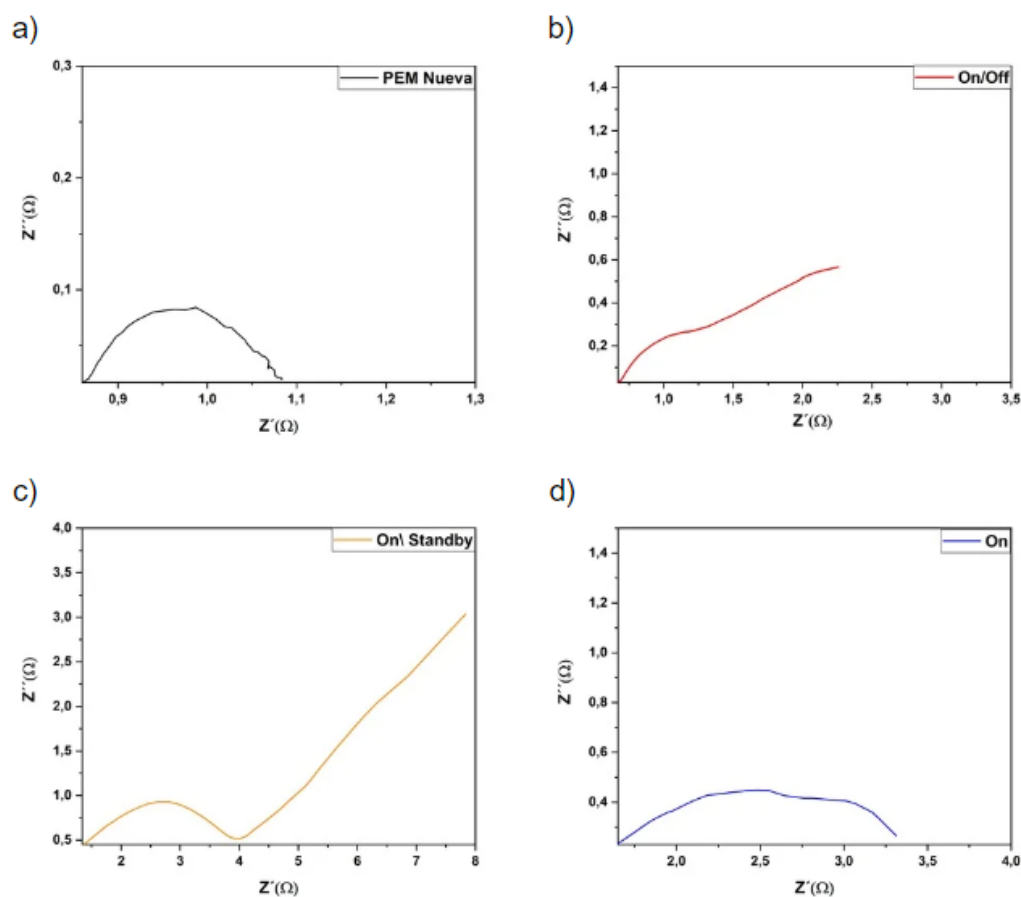


Figura 17. Diagramas de Nyquist correspondientes a las PEM después de ser sometidas a distintos modos de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby, d) Modo On.

En la Figura 17.c), que presenta el diagrama de Nyquist de la PEM que trabajó bajo condiciones de operación On/Standby, se observa un arco característico de la zona de altas frecuencias, seguido de una recta inclinada que está relacionada con los procesos de difusión de especies electroactivas. La curvatura del arco, no perfectamente circular, indica un sistema que no solo está limitado por la resistencia, sino que también incluye un componente capacitivo, probablemente en la formación de una capa gaseosa en la interfaz electrodo-electrolito. Esta

combinación de resistencia y capacitancia refleja un equilibrio dinámico entre la transferencia de carga y la acumulación de carga en la interfaz, un comportamiento común en sistemas electroquímicos sometidos a estrés o en condiciones de operación no ideales [54]. La resistencia de activación o resistencia de transferencia de carga de la celda On/Standby alcanza los 4,0 ohmios, mientras que la PEM nueva tiene una resistencia cercana a 1,1 ohmios. El incremento en el componente Z' al final del gráfico, especialmente en las bajas frecuencias, sugiere una significativa resistencia a la transferencia de masa dentro del sistema [55].

En la Figura 17.d), el diagrama de Nyquist del electrolizador en modo de operación "On" muestra aparentemente la aparición de un segundo semicírculo. Este tipo de comportamiento sugiere que hay dos componentes del electrolizador involucrados en la oposición a la transferencia de carga en el sistema, las que controlan su operación por sobre la transferencia de masa, lo que podría ser indicativo de un proceso de degradación en el electrolizador. El segundo semicírculo indica procesos adicionales dentro del sistema que puede estar relacionado con difusión de gases, otros efectos presentes en la membrana o capacitancias asociadas a acumulación de carga [52].

Las resistencias de los sistemas estudiados, presentadas en la Tabla 4, se obtuvieron a partir de los primeros puntos de intersección con el eje real (Z') en altas frecuencias.

Tabla 4 Comparación de las resistencias de los sistemas en los diferentes casos de modos de operación.

Modo de operación (nombre)	Resistencia del sistema
Electrolizador nuevo (PEM Nueva)	0.8 ohm
Encendido/Apagado (On/Off)	0.7 ohm
Encendido/Reposo (On/Standby)	1,45 ohm
Encendido de manera constante (On)	1,55 ohm

Con la información obtenida de los ensayos electroquímicos y con el apoyo de la Tabla 4, se concluye que la PEM nueva presenta una resistencia del sistema de 0,8 ohm, la cual servirá de comparación para los siguientes casos de estudio. La celda operada en condiciones de On/Off muestra una menor resistencia del sistema, además de una resistencia de transferencia de carga y masa, lo que sugiere un cierto grado de degradación. Por otro lado, la celda operada en modo On/Standby también muestra que sus procesos electroquímicos se ven limitados tanto por la oposición a la transferencia de carga como de masa, presentando una resistencia mayor que la celda del caso anterior. Finalmente, en el diagrama de Nyquist de la celda operada de manera continua On, se observa la aparición de un segundo semicírculo que indica que la transferencia de carga se ve influenciada por dos componentes principales en la celda. La ausencia de la recta inclinada característica de los fenómenos difusivos indica que los fenómenos de oposición a la transferencia de carga predominan por sobre la oposición a la transferencia de masa. Esto conlleva a una resistencia mucho más elevada en el sistema, lo cual se evidencia en los valores de la tabla 4.

4.2 Caracterización microestructural

El proceso de desarme de los electrolizadores facilitó el acceso a los componentes internos, como los electrodos y la membrana intercambiadora de protones. Estos elementos fueron sometidos a un análisis utilizando diversas técnicas de caracterización, incluyendo MEB, EDS y DRX. Cada técnica proporcionó información complementaria sobre la estructura, composición y posibles degradaciones de los materiales. Los resultados de estos análisis se presentan en secciones detalladas, donde se realiza una comparación sistemática entre los componentes de un electrolizador nuevo y aquellos sometidos a distintas condiciones de operación.

4.2.1 Análisis de membrana polimérica

La membrana de ácido perfluorosulfónico (PFSA) se basa en un copolímero de politetrafluoroetileno (PTFE) similar al teflón, no conductora de electrones, ya que su función es solo conducir específicamente protones y bloquear a los electrones. Posee una naturaleza amorfa o una cristalinidad muy baja, lo que implica la ausencia de una estructura cristalina ordenada y definida. En los análisis realizados mediante MEB, presentados en la Figura 18, no se pueden observar con claridad alteraciones en la estructura superficial de la membrana, por lo que los resultados no son concluyentes.

Considerando los análisis electroquímicos vistos anteriormente se podría concluir que la membrana polimérica sufrió algún tipo de daño durante las operaciones, pero no fue posible identificarlo con las técnicas de caracterización disponibles para el desarrollo de este trabajo.

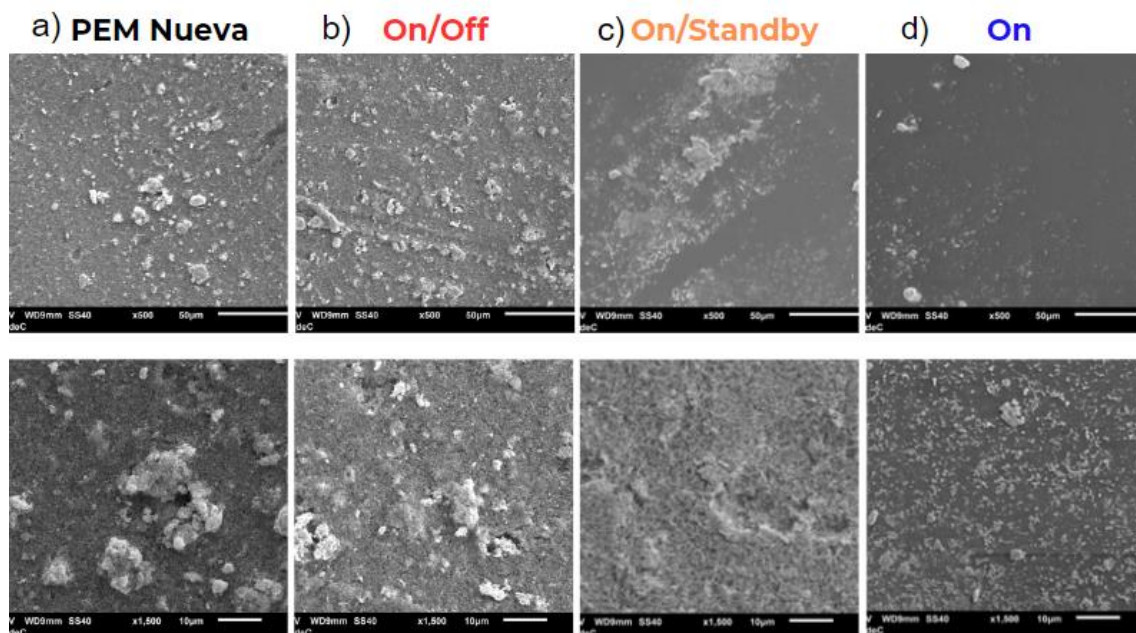


Figura 18. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de la membrana polimérica en celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby, y d) Modo On.

4.2.2 Análisis de cátodos

En la Figura 19 se muestran los resultados del análisis DRX de los cátodos, en el cual se evidenció que el electrolizador PEM nuevo está compuesto de las fases grafito y platino. En la figura se observan varios picos de difracción significativos, pero el pico más intenso corresponde al platino (Pt). Las PEM operadas en los distintos casos, On/Off, On/Standby y On, presentan las mismas fases cristalinas principales; las líneas de difracción son similares tanto en intensidad como en las posiciones angulares. Las ligeras variaciones en las intensidades de los picos sugieren pequeñas diferencias en la cantidad o tamaño del material cristalino, aunque estas diferencias no son significativas.

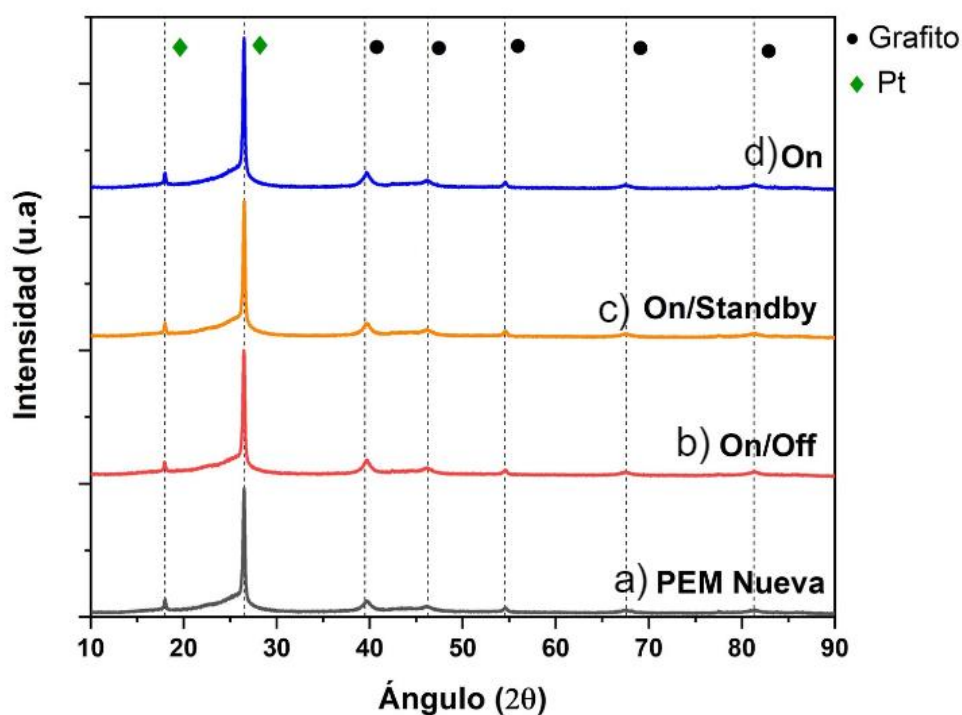


Figura 19. Difractograma de rayos X (DRX) de los cátodos de celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.

Las imágenes MEB de los cátodos de los electrolizadores PEM analizados se muestran en la Figura 20. Estas imágenes revelan una estructura compuesta por fibras de grafito, sobre las cuales se observa un recubrimiento de escamas de platino (Pt). La red tridimensional de nanopartículas de platino-carbono (PtC) está distribuida en toda la superficie del cátodo. El recubrimiento, mostrado en detalle en las imágenes inferiores con mayor magnificación, corresponde a escamas de platino con una distribución poco regular y de tamaño variable, aparentemente sin relación con el modo de operación al que fueron sometidas las PEM.

Al comparar los cuatro casos analizados, se observa que no hay cambios significativos en la superficie del cátodo, lo que sugiere que la estructura morfológica se mantiene estable bajo las diferentes condiciones de operación

evaluadas. Esto puede indicar que el cátodo conservaría su eficacia catalítica, a pesar de las variaciones en las condiciones operacionales.

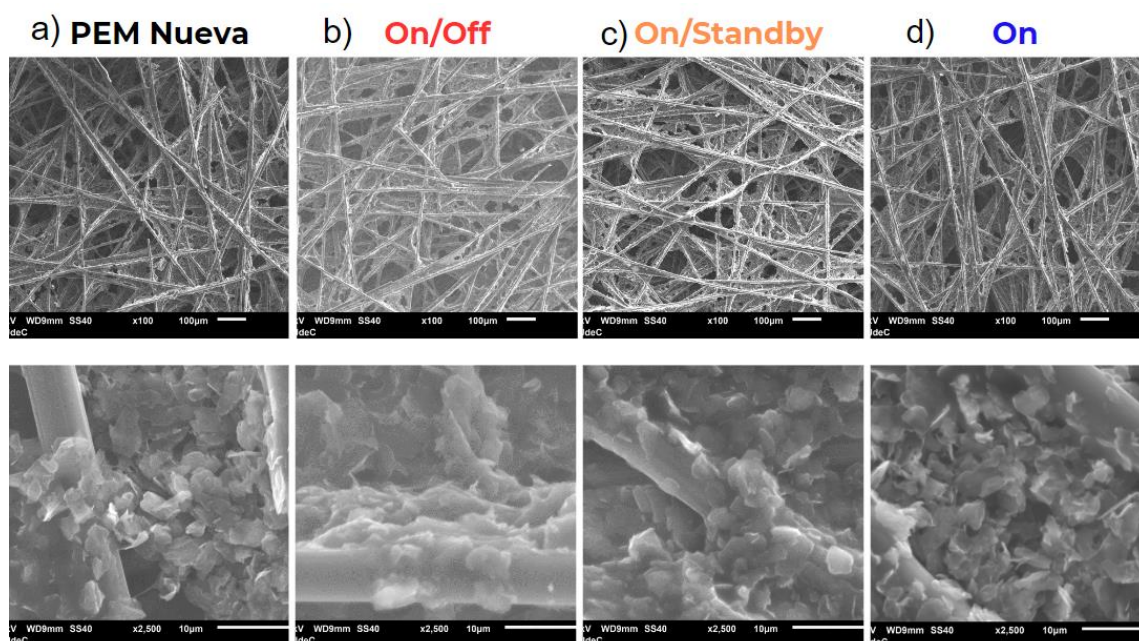


Figura 20. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los cátodos en celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.

4.2.3 Análisis de ánodos

El análisis por DRX de los ánodos de las celdas analizadas, mostrados en la Figura 21, reveló la presencia de tres fases cristalinas: RuO_2 , Pt, e IrO_2 . Al comparar los difractogramas obtenidos de los ánodos en las celdas sometidas a diferentes condiciones de operación (PEM nueva, On/Off, On/Standby, y On), se observó que los patrones de difracción son notablemente similares, lo que indica que las fases cristalinas principales no presentaron cambios después de las distintas condiciones operativas. No se evidencian cambios significativos en las

posiciones de los picos, lo que sugiere la ausencia de transformaciones de fase o la formación de nuevas fases durante las pruebas. Sin embargo, se detectaron ligeras variaciones en la intensidad de los picos según la condición de operación. Estas diferencias en la intensidad podrían estar asociadas con cambios en el grado de cristalización o pequeñas variaciones en la cantidad de material cristalino presente en las muestras.

En conjunto, el análisis de los difractogramas sugiere que el ánodo de los electrolizadores PEM mantiene una estructura cristalina estable a través de las diversas condiciones operativas evaluadas. La presencia de fases como RuO_2 , Pt, e IrO_2 confirma la efectividad del ánodo en las reacciones electroquímicas necesarias para la producción de hidrógeno. La estructura general se mantiene robusta, sin la aparición de contaminantes cristalinos o cambios significativos en las fases cristalinas presentes.

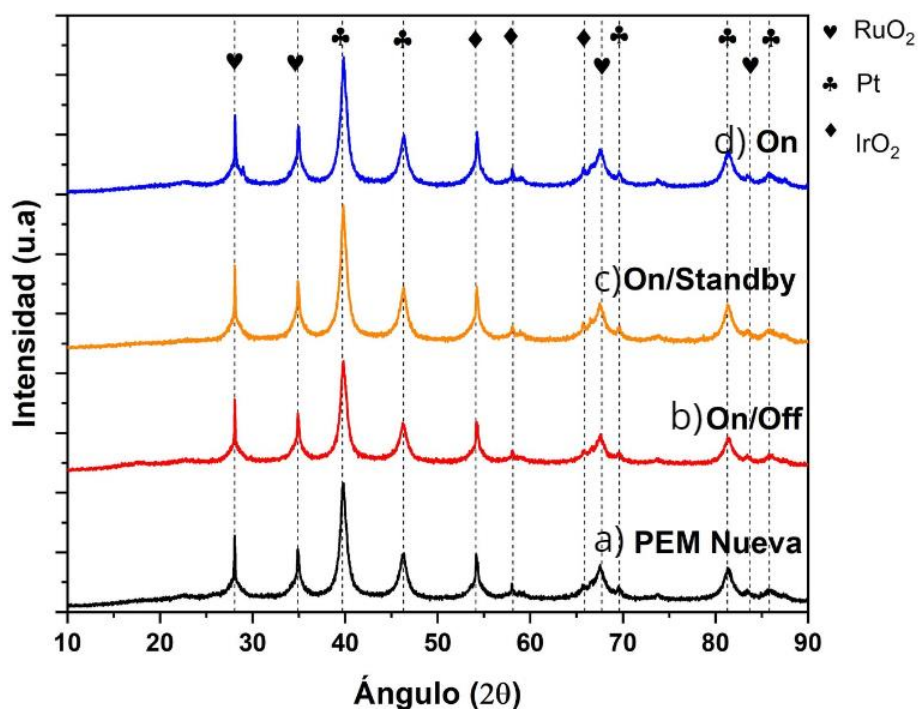


Figura 21. Difractogramas de rayos X (DRX) de los ánodos de celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.

En la Figura 22 se muestran las imágenes MEB de los ánodos de las celdas PEM. El análisis de las imágenes MEB del ánodo de un electrolizador PEM nuevo (Figura 22.a) revela una distribución uniforme de partículas de pequeño tamaño, que varían entre 100 nm y 2 μ m. La morfología observada es granular, porosa e irregular, con partículas distribuidas de manera homogénea en la superficie del ánodo.

A medida que los ánodos de los electrolizadores PEM son operados bajo diferentes condiciones eléctricas, se producen varios cambios en la morfología, lo que puede impactar significativamente su rendimiento. Entre los aspectos más destacados del envejecimiento de los ánodos, en la Figura 22 se encuentran la aglomeración y la compactación de los gránulos.

Con el tiempo y bajo distintas condiciones de suministro eléctrico, la superficie del ánodo puede experimentar un proceso en el que los gránulos más pequeños se aglomeran, formando gránulos más grandes. Este crecimiento es resultado de la difusión superficial y la coalescencia de partículas, fenómenos que se aceleran particularmente a altas temperaturas y durante condiciones de operación prolongadas [44]. Aunque en este experimento no se trabajó a altas temperaturas, se puede atribuir el fenómeno de aglomeración observado a las condiciones prolongadas de trabajo y al movimiento atómico producto del campo eléctrico aplicado y las reacciones químicas de electrólisis de agua. Estos cambios morfológicos son cruciales, ya que pueden reducir la superficie activa disponible para las reacciones electroquímicas, afectando la eficiencia y el rendimiento del ánodo.

Las partículas, además de estar aglomeradas, pueden volverse más compactas, los gránulos se agrupan de manera más densa, reduciendo los espacios entre ellos, fenómeno que ocurre cuando las partículas de electrocatalizadores migran y se reordenan de manera más estable desde el punto de vista energético [44]. La operación prolongada a ciertas temperaturas o bajo condiciones de corriente continua puede promover este proceso, reduciendo los espacios entre los gránulos y haciendo que el material sea menos poroso [56, 57], reduciendo el área activa de los catalizadores, afectando negativamente la producción de hidrógeno.

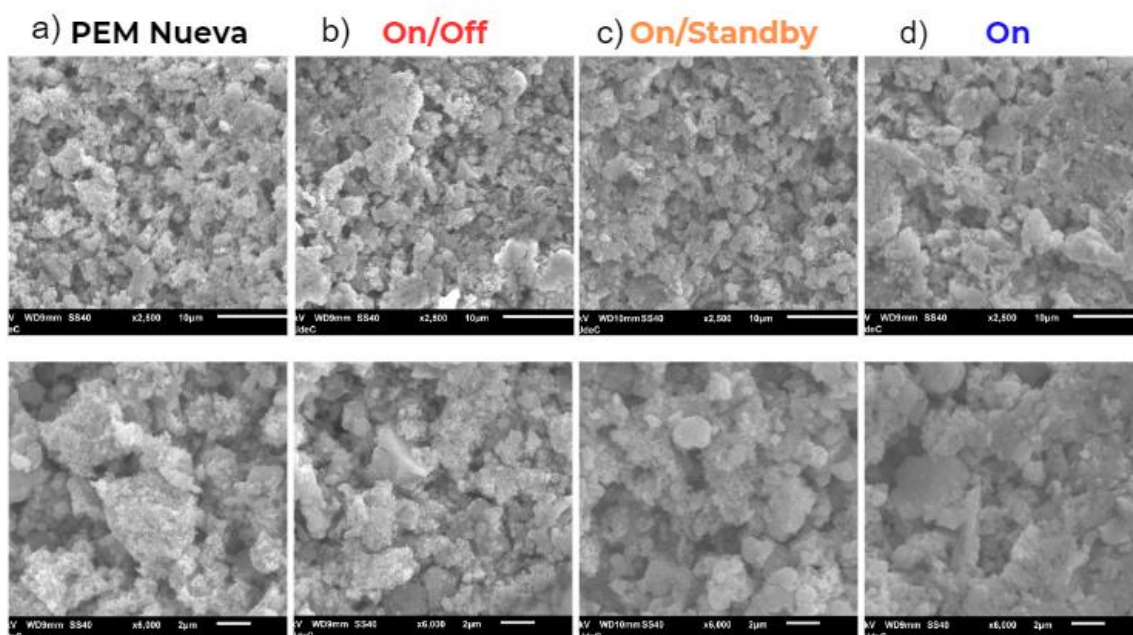


Figura 22. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los ánodos en celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.

El análisis MEB-EDS de la Figura 23 de los ánodos de electrolizadores PEM sometido a diferentes condiciones operacionales proporciona información sobre la distribución elemental de los metales catalíticos iridio, platino y rutenio en la superficie del ánodo.

En el caso de la PEM nueva, se observa que la distribución de los electrocatalizadores es notablemente homogénea, con una dispersión uniforme de las partículas en toda la superficie del ánodo. No se identifican concentraciones locales significativas ni zonas con carencias de material, lo que indica que los electrocatalizadores, Pt, RuO₂ e IrO₂, están bien distribuidos.

En la condición de operación On/Off, la homogeneidad de la distribución de los electrocatalizadores en la superficie del ánodo se mantiene en gran medida. Sin

embargo, se pueden observar algunas áreas donde la concentración de elementos es menos intensa, lo que sugiere un ligero reordenamiento de las partículas o posiblemente una pequeña pérdida de material en ciertas zonas del ánodo. Este fenómeno podría ser el resultado de las fluctuaciones en las condiciones operacionales, que pueden causar el desplazamiento de partículas debido a la disolución o migración de material bajo ciertas corrientes [53].

Para las condiciones On/Standby y On se observa una concentración mayor de los electrocatalizadores. En estas imágenes EDS, los colores representativos de los diferentes elementos catalíticos muestran una mayor intensidad en varias zonas, lo que sugiere un cambio superficial de las partículas. Esta aglomeración puede ser el resultado de un tiempo prolongado de operación, donde las partículas tienden a migrar y reunirse en áreas específicas, posiblemente debido a procesos de estrés operativo [50, 53, 58].

En resumen, mientras que la PEM nueva presenta una distribución homogénea de electrocatalizadores, las condiciones de operación prolongada, como On/Off, On/Standby y On, parecen inducir cambios en la morfología superficial del ánodo. Estos cambios pueden implicar una redistribución de las partículas catalíticas, que podría afectar la eficiencia del ánodo debido a la formación de aglomeraciones y la reducción del área activa disponible para las reacciones electroquímicas [53].

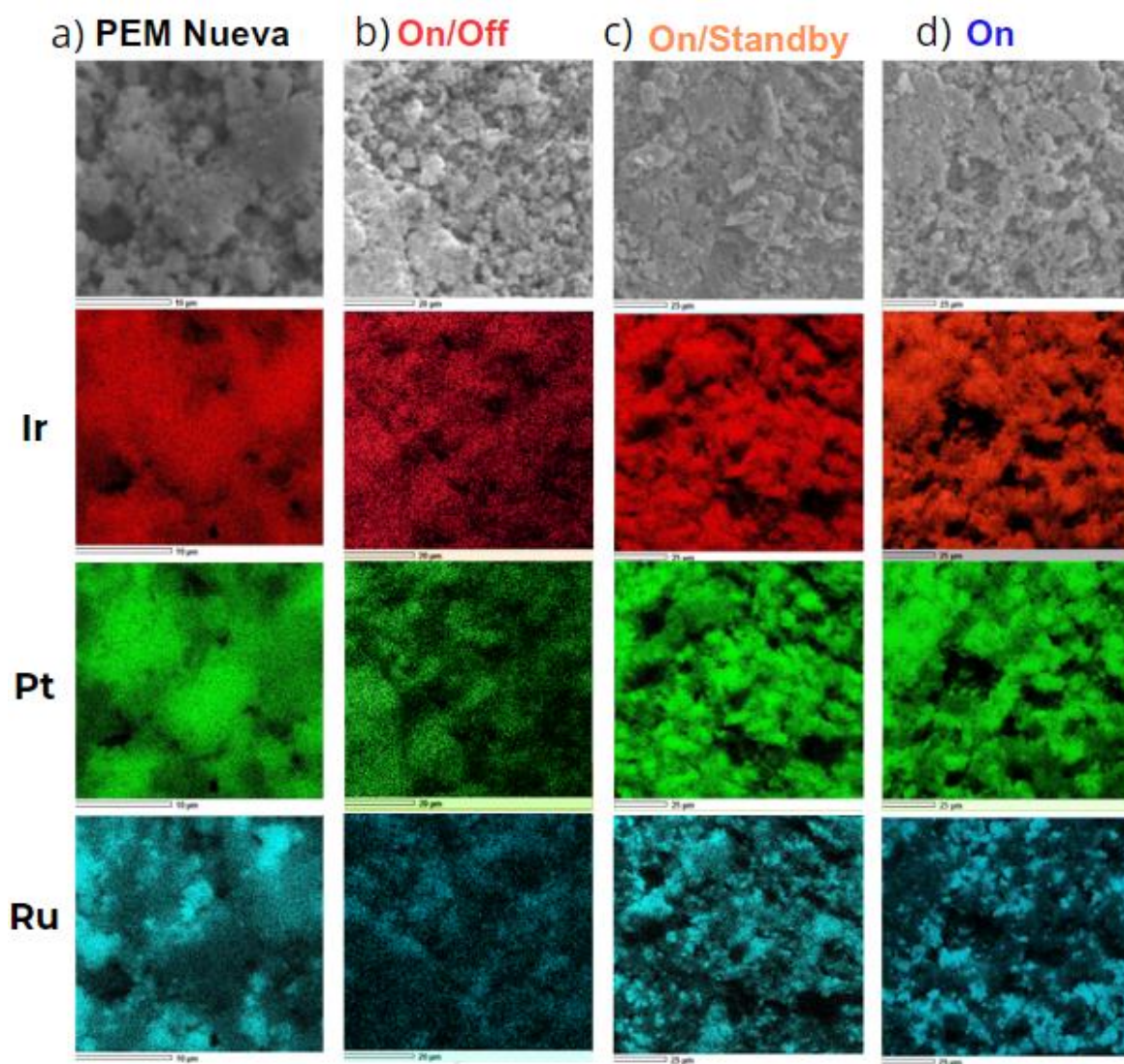


Figura 23. Análisis MEB-EDS de ánodos en celdas bajo diferentes condiciones de operación: a) PEM nueva, b) Modo On/Off, c) Modo On/Standby y d) Modo On.

Finalmente, la celda On/Off muestra un comportamiento dinámico debido al suministro de energía, caracterizado al inicio por un aumento del voltaje y luego por unas fluctuaciones graduales a medida que se desarrollan los ciclos de operación. Se observó una tendencia descendente en el voltaje al finalizar el estudio. La variación de voltaje fue de aproximadamente 0,5 V. La voltametría muestra un aumento leve en el sobrepotencial de activación. Además, con los resultados del diagrama de Nyquist se observa que aumenta la resistencia del sistema, aumentando la resistencia a la transferencia de carga.

En el caso On/Standby, muestra un comportamiento encendido y en reposo, indicando el estado de reposos que pasa un flujo de corriente mínima, sin producción de H₂. Se observan fluctuaciones de voltaje significativas al inicio y final del estudio, con perturbaciones considerable en el voltaje. La variación de voltaje fue de aproximadamente 1,0 V. Los resultados de voltametría revelan un aumento en el sobrepotencial de activación, el cual es más elevado en comparación con los otros casos estudiados. El diagrama de Nyquist evidencia un incremento notable en la resistencia del sistema, particularmente en la resistencia de transferencia de carga y la oposición a la transferencia de masa, en comparación con la PEM nueva.

En el último caso de estudio, la celda en modo ON muestra un comportamiento de encendido constante, las fluctuaciones de voltaje en función del tiempo fueron mínimas y ocurrieron de forma gradual, con una variación de 0,4 V. La voltametría revela un aumento en el sobrepotencial de activación, mayor que en el caso On/Off. Por su parte, el diagrama de Nyquist indica un aumento en la resistencia de la celda, aunque inferior al registrado en el modo On/Standby.

Los ánodos de las celdas estudiadas presentan las mismas fases, sin embargo, muestran diferencias superficiales notables en la Figura 23. En particular, los ánodos envejecidos sufren una pérdida significativa de área superficial activa debido a la aglomeración del electrocatalizador. Este fenómeno ocurre en

diferentes grados dependiendo del modo de operación. Durante el envejecimiento, las condiciones de operación provocan que las partículas del catalizador se aglomeren, reduciendo su actividad electrocatalítica y, por lo tanto, afectando el rendimiento general de la celda.

Al integrar todos los resultados obtenidos, se puede concluir que los análisis eléctricos revelaron información sobre el comportamiento de las celdas y los voltajes alcanzados. Las celdas que operaron bajo un flujo de corriente continuo fueron también las que presentaron mayor daño a nivel superficial en el ánodo, lo que sugiere una relación directa entre el estado de la celda y su estabilidad eléctrica. Además, los estudios electroquímicos, a través de técnicas como la voltametría cíclica y la impedancia electroquímica, confirmaron un aumento en el potencial de activación y la resistencia interna, indicando una progresiva degradación de los componentes internos. Los resultados microestructurales, por su parte, permitieron identificar modificaciones en la superficie de los catalizadores del ánodo, relacionadas con la degradación observada en las propiedades electroquímicas. Estas alteraciones son cruciales para comprender el deterioro de la celda a lo largo de su ciclo de vida. En conjunto, la combinación de los resultados refuerza la conclusión de que el daño observado en las celdas está directamente relacionado con cambios tanto electroquímicos como microestructurales, lo que permitirá mejorar estrategias futuras para prolongar su vida útil y optimizar su rendimiento en condiciones operativas similares.

La celda que mostró mayor deterioro tanto en sus propiedades electroquímicas como microestructurales fue la que operó en la condición de encendido y reposo, también denominada On/Standby. Esta condición presentó un aumento significativo en la resistencia interna y cambios superficiales en los catalizadores, indicando una mayor degradación. Por otro lado, la celda que tuvo el mejor desempeño fue la que operó en el modo de encendido/apagado, u On/Off, lo que sugiere que esta condición permitió una menor degradación y mayor estabilidad electroquímica en comparación con otras.

Capítulo 5: Conclusiones

Realizado el trabajo necesario para estudiar la degradación de los componentes en los distintos casos de suministro eléctrico se puede concluir lo siguiente:

1. Los ciclos de operación On/Off mostraron un comportamiento eléctrico más estable, con la menor variación de voltaje y sin cambios abruptos, en comparación con los demás casos analizados.
2. Los análisis electroquímicos revelan que los fenómenos de degradación incluyen: aumento de la resistencia del sistema, variaciones en la capacitancia y alteraciones en la transferencia de masa y carga.
3. Las condiciones más favorables del estudio correspondieron a la celda que operó en modo dinámico On/Off, la cual mostró la menor degradación electroquímica y el menor deterioro microestructural, presentando únicamente un leve aumento en la resistencia interna.

Los resultados del estudio evidencian que el modo de operación influye significativamente en la degradación electroquímica y microestructural de las celdas. La celda que operó en modo On/Standby presentó la mayor degradación, con un aumento considerable en los sobrepotenciales, la resistencia interna, y deterioro microestructural, manifestado por el crecimiento de los gránulos del ánodo, lo que redujo la eficiencia electroquímica.

Con base en los resultados anteriores, el modo de operación dinámica On/Off fue la condición menos perjudicial para operar las celdas PEM, ya que las interrupciones de corriente permitieron un cierto grado de recuperación de la degradación disminuyendo alguno de los efectos negativos en los componentes. Este modo de operación permitió que las interrupciones de corriente proporcionaran una recuperación parcial, mitigando algunos de los efectos negativos en los componentes. Así, se concluye que el modo de operación On/Off

es la opción más favorable para minimizar la degradación en las celdas PEM, preservando mejor su rendimiento y prolongando su vida útil.

Referencias

1. Eljack, F. and M.-K. Kazi, Prospects and challenges of green hydrogen economy via multi-sector global symbiosis in Qatar. *Frontiers in Sustainability*, 2021. 1: p. 612762.
2. Kumar, S.S. and H. Lim, Recent advances in hydrogen production through proton exchange membrane water electrolysis—a review. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023. 7(15): p. 3560-3583.
3. Duan, Y., et al., Materials, components, assembly and performance of flexible polymer electrolyte membrane fuel cell: A review. *Journal of Power Sources*, 2023. 555: p. 232369.
4. Norazahar, N., et al., Degradation modelling and reliability analysis of PEM electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 50: p. 842-856.
5. Zoulias, E., et al., A review on water electrolysis. *Tcjst*, 2004. 4(2): p. 41-71.
6. Kumar, S.S. and H. Lim, An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy reports*, 2022. 8: p. 13793-13813.
7. Holladay, J.D., et al., An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis today*, 2009. 139(4): p. 244-260.
8. El-Shafie, M., Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results in Engineering*, 2023: p. 101426.
9. ALEGRE, O.E.S., “ANÁLISIS CONCEPTUAL, CONSTRUCTIVO Y EXPERIMENTAL DE UN ELECTROLIZADOR CON DIFERENTES ELECTRODOS, PARA LA OBTENCION DE HIDRÓGENO DESDE AGUA PURA Y SALADA. 2020.

10. Sebbahi, S., et al., A comprehensive review of recent advances in alkaline water electrolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 82: p. 583-599.
11. Xu, Y., et al., Technological limitations and recent developments in a solid oxide electrolyzer cell: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
12. Shirvanian, P., et al., Novel components in anion exchange membrane water electrolyzers (AEMWE's): Status, challenges and future needs. A mini review. *Electrochemistry Communications*, 2021. 132: p. 107140.
13. Krishnan, S., et al., Present and future cost of alkaline and PEM electrolyser stacks. *international journal of hydrogen energy*, 2023. 48(83): p. 32313-32330.
14. Krishnan, S., et al., Prospective LCA of alkaline and PEM electrolyser systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 55: p. 26-41.
15. David, M., C. Ocampo-Martínez, and R. Sánchez-Peña, Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *Journal of Energy Storage*, 2019. 23: p. 392-403.
16. Escobedo, E., et al., Design, construction, and performance of a próton exchange membrane water electrolyzer (PEM-WE). *International Journal of Electrochemical Science*, 2023. 18(5): p. 100110.
17. Carmo, M., et al., A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 2013. 38(12): p. 4901-4934.
18. Liu, G., et al., Ir-IrO₂ with heterogeneous interfaces and oxygen vacancies-rich surfaces for highly efficient oxygen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 2023. 615: p. 156333.
19. Liu, Y., et al., Iridium-containing water-oxidation catalysts in acidic electrolyte. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021. 42(7): p. 1054-1077.

20. Ren, P., et al., Effect and mechanism of hydrogen annealing temperature on the HER performance of RuO₂-based catalysts in acid media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 72: p. 1049-1057.
21. Wang, L., Z.-Y. Yu, and T. Lu, Recent advances of ruthenium-based materials for acidic oxygen evolution reaction: from catalyst design to proton exchange membrane water electrolyser. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024.
22. Yu, R., et al., Study of optimal step-wise distributions of platinum and carbon loading in cathode catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimica Acta*, 2023. 469: p. 143220.
23. Su, L., et al., Mechanisms for enhanced performance of platinum-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *ChemSusChem*, 2014. 7(2): p. 361-378.
24. Song, H., et al., Effects of Nafion content in the catalyst layer of PEMFC on the transport phenomenon among nanoscale particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 67: p. 282-293.
25. Maier, M., et al., Mass transport in PEM water electrolyzers: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022. 47(1): p. 30-56.
26. Corti, H.R., Polymer electrolytes for low and high temperature PEM electrolyzers. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022. 36: p. 101109.
27. Lædre, S., et al., Materials for Proton Exchange Membrane water electrolyzer bipolar plates. *International journal of hydrogen energy*, 2017. 42(5): p. 2713-2723.
28. Mo, J., et al., Thin liquid/gas diffusion layers for high-efficiency hydrogen production from water splitting. *Applied energy*, 2016. 177: p. 817-822.
29. Yoshimura, R., et al., Effects of artificial river water on PEM water electrolysis performance. *Catalysts*, 2022. 12(9): p. 934.

30. Briguglio, N. and V. Antonucci, Overview of PEM electrolysis for hydrogen production. *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*, 2016: p. 1-9.
31. Zhang, K., et al., Status and perspectives of key materials for PEM electrolyzer. *Nano Res. Energy*, 2022. 1(3): p. e9120032.
32. Hancke, R., T. Holm, and Ø. Ulleberg, The case for high-pressure PEM water electrolysis. *Energy Conversion and Management*, 2022. 261: p. 115642.
33. Rashid, M.M., et al., Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. *Int. J. Eng. Adv. Technol*, 2015. 4(3): p. 2249-8958.
34. Shi, S., A.Z. Weber, and A. Kusoglu, Structure-transport relationship of perfluorosulfonic-acid membranes in different cationic forms. *Electrochimica Acta*, 2016. 220: p. 517-528.
35. Fahr, S., et al., Overview and evaluation of crossover phenomena and mitigation measures in proton exchange membrane (PEM) electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 68: p. 705-721.
36. Hernández-Gómez, Á., V. Ramirez, and D. Guilbert, Investigation of PEM electrolyzer modeling: Electrical domain, efficiency, and specific energy consumption. *International journal of hydrogen energy*, 2020. 45(29): p. 14625-14639.
37. Gambou, F., et al., A comprehensive survey of alkaline electrolyzer modeling: electrical domain and specific electrolyte conductivity. *Energies*, 2022. 15(9): p. 3452.
38. Guo, Y., et al. Comparison between hydrogen production by alkaline water electrolysis and hydrogen production by PEM electrolysis. in *IOP*

- Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. IOP Publishing.
39. Wang, Y., et al., Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review. *Materials today*, 2020. 32: p. 178-203.
 40. Tawalbeh, M., et al., The operating parameters, structural composition, and fuel sustainability aspects of PEM fuel cells: a mini review. *Fuels*, 2022. 3(3): p. 449-474.
 41. Sharshir, S.W., et al., A review of recent advances in alkaline electrolyzer for green hydrogen production: Performance improvement and applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
 42. van Haersma Buma, B.N., et al., Towards renewable hydrogen-based electrolysis: Alkaline vs Proton Exchange Membrane. *Heliyon*, 2023. 9(7).
 43. Wang, T., X. Cao, and L. Jiao, PEM water electrolysis for hydrogen production: fundamentals, advances, and prospects. *Carbon Neutrality*, 2022. 1(1): p. 21.
 44. Wallnöfer-Ogris, E., et al., A review on understanding and identifying degradation mechanisms in PEM water electrolysis cells: Insights for stack application, development, and research. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 65: p. 381-397.
 45. Benghanem, M., et al., The effect of voltage and electrode types on hydrogen production powered by photovoltaic system using alkaline and PEM electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 57: p. 625-636.
 46. Sayed-Ahmed, H., Á.I. Toldy, and A. Santasalo-Aarnio, Dynamic operation of proton exchange membrane electrolyzers—Critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024. 189: p. 113883.

47. Papakonstantinou, G., et al., Degradation study of a proton exchange membrane water electrolyzer under dynamic operation conditions. *Applied Energy*, 2020. 280: p. 115911.
48. McLeod, A.J., et al., Anode and cathode overpotentials under accelerated stress testing of a PEM electrolysis cell. *Journal of Power Sources*, 2024. 589: p. 233750.
49. Gong, J., et al., Response behaviour of proton exchange membrane water electrolysis to hydrogen production under dynamic conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023. 48(79): p. 30642-30652.
50. Frensch, S.H., et al., Influence of the operation mode on PEM water electrolysis degradation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. 44(57): p. 29889-29898.
51. Hernández-Gómez, Á., et al., Cell voltage static-dynamic modeling of a PEM electrolyzer based on adaptive parameters: Development and experimental validation. *Renewable Energy*, 2021. 163: p. 1508-1522.
52. Van der Merwe, J., et al., Characterisation tools development for PEM electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(26): p. 14212-14221.
53. Rakousky, C., et al., Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power. *Journal of Power Sources*, 2017. 342: p. 38-47.
54. Wu, J., et al., Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International journal of hydrogen energy*, 2008. 33(6): p. 1735-1746.
55. Kuhnert, E., et al., Impact of intermittent operation on photovoltaic-PEM electrolyzer systems: A degradation study based on accelerated stress testing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 55: p. 683-695.

56. Khatib, F.N., et al., Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019. 111: p. 1-14.
57. Kim, S., K. Hyun, and Y. Kwon, Effects of voltage stress conditions on degradation of iridium-based catalysts occurring during high-frequency operation of PEM water electrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 2024. 496: p. 154288.
58. Siracusano, S., et al., Analysis of performance degradation during steady-state and load-thermal cycles of proton exchange membrane water electrolysis cells. *Journal of Power Sources*, 2020. 468: p. 228390.

TITULO	
Nombre Memorista:	
Modalidad	Profesor(es) Patrocinante(s)
Concepto	
Calificación	
Fecha	
	Ingeniero Supervisor
	Institución
Comisión (Nombre y Firma)	
RESUMEN	