

Evaluación de fallas en MEAs comerciales Tion5-W para electrólisis PEM: Evidencia electroquímica, química y post mortem de contaminación metálica en el circuito hidráulico

G.Tejera, M. Suárez, J. Silva, M. Pistón, G. Rivera, R. Faccio, V. Díaz

Resumen

Este informe presenta el análisis de dos fallos ocurridos durante la operación de una celda de electrólisis PEM equipada con MEAs comerciales Tion5-W con catalizador anódico y catódico platinum black y carga $3\text{mg}/\text{cm}^2$. El sistema estudiado consiste en una celda de 25 cm^2 con placas de flujo de titanio, PTL de titanio y alimentación de agua ultrapura en recirculación por el lado anódico, operada a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y corriente constante.

El protocolo experimental utilizado incluye activación electroquímica, curvas de polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica, operación a corriente constante, análisis químico del agua de recirculación y caracterización física del ensamble. Sin embargo, durante la ejecución del protocolo se observaron fallas prematuras que obligaron a interrumpir los ensayos y analizar sus causas.

En ambos casos se observó un deterioro progresivo del desempeño, manifestado por aumento del voltaje de celda y de la temperatura de operación, seguido finalmente por una caída abrupta del potencial, compatible con la ocurrencia de un cortocircuito interno. Los análisis electroquímicos confirmaron la degradación del sistema, mientras que los estudios post mortem por EDXRF sobre MEA, placas de flujo y PTL evidenciaron la presencia anómala de cobre y zinc, con mayor severidad en la segunda experiencia.

Asimismo, el análisis químico del agua de recirculación confirmó la presencia de cobre y zinc luego de los eventos de falla. La composición elemental de fittings genéricos utilizados en el banco experimental mostró contenidos mayoritarios de cobre y zinc, junto con níquel, plomo y estaño, lo que permitió identificar estos componentes como una fuente probable de contaminación metálica.

Los resultados permitieron concluir que la causa más probable de la contaminación fue la lixiviación de metales provenientes de fittings de latón presentes en el circuito hidráulico. La deposición posterior de estas especies metálicas sobre la MEA habría favorecido la generación de depósitos conductores (especialmente en regiones de condiciones reductoras), sobrecalentamientos localizados y finalmente cortocircuitos internos dando lugar a la falla de la celda. En función de ello, se definió el reemplazo de estos componentes por fittings Swagelok de acero inoxidable 316, a fin de eliminar la fuente de contaminación y mejorar la confiabilidad operativa del sistema.

1. Introducción

La electrólisis de agua con membrana de intercambio protónico constituye una tecnología de alto interés para la producción de hidrógeno verde, debido a su elevada densidad de corriente, rápida respuesta dinámica y capacidad de generar productos de alta pureza. Sin embargo, la durabilidad de los ensambles membrana–electrodo continúa siendo uno de los aspectos críticos para su implementación a largo plazo. La degradación de la membrana, de los electrocatalizadores, de las capas porosas de transporte y de los componentes estructurales de la celda puede provocar aumentos progresivos de voltaje, pérdidas de eficiencia y, en casos severos, fallas catastróficas del dispositivo.

En este contexto, el estudio sistemático de la degradación de MEAs comerciales resulta necesario para identificar modos de falla, distinguir mecanismos reversibles e irreversibles y definir condiciones operativas más confiables. La combinación de técnicas electroquímicas, análisis químico del agua de recirculación y caracterización post mortem de los componentes permite construir una interpretación integral del desempeño de la celda y de los procesos que conducen a su deterioro

En este informe se presenta la puesta en marcha del protocolo experimental definido en gran medida durante el año 2025 para el trabajo conjunto entre el GIIE (Grupo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica) del IIQ (Instituto de Ingeniería Química) en conjunto con GATPREM (Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras) del DEC (Departamento Estrella Campos) y el área física del DETEMA (Departamento de Experimentación y Teoría de la Estructura de la Materia y sus Aplicaciones) de la UdelaR y el LabSHyL (Laboratorio de Sistemas de Hidrógeno y Litio) de la UNCA. El siguiente protocolo permite estudiar la degradación de una MEA comercial para electrólisis PEM desde una perspectiva integral, combinando indicadores de desempeño macroscópico, parámetros electroquímicos asociados a la resistencia y a la cinética aparente, y un marcador químico indirecto de degradación de membrana. La comparación entre los estados inicial, degradado y post-regenerado proporciona además información valiosa sobre el grado de irreversibilidad del deterioro observado y sobre la eficacia del tratamiento de regeneración implementado.

2. Materiales y sistema experimental

El sistema experimental empleado consiste en la celda de electrólisis comercial de tipo PEM marca Fuel Cells ETC y adquirida a través de Fuel Cell Store (SKU: 11139001) visible en la Figura 1, cuyo cuerpo está fabricado en acero inoxidable y

cuenta con un recubrimiento de oro, con el objetivo de minimizar fenómenos de corrosión.

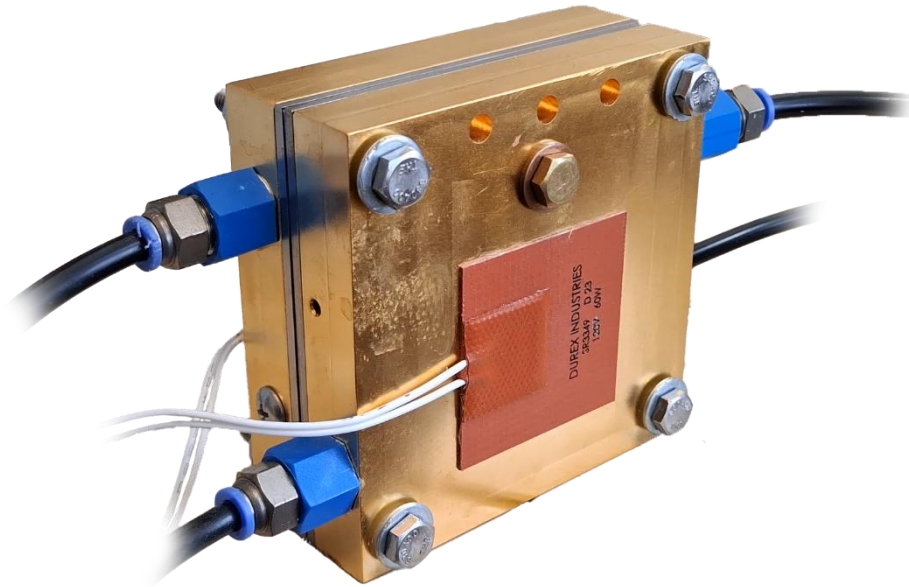


Figura 1 – Hardware experimental

Esta celda tiene un área geométrica de 25 cm^2 . Sus placas de flujo son de titanio y presentan un patrón de distribución tipo column pin. Este patrón consiste en una matriz de pines de sección cuadrada de $0,9 \text{ mm}$ de lado, con canales de flujo de $0,8 \text{ mm}$ de ancho entre ellos como se puede observar en la Figura 2.

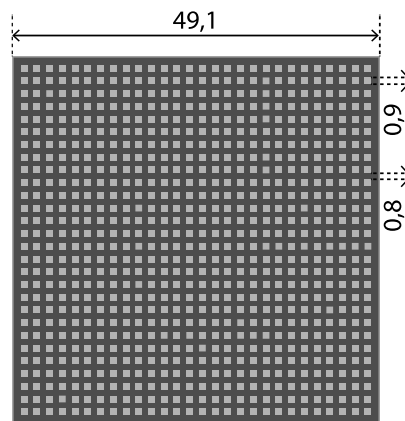


Figura 2 – Diagrama de placa de flujo con canales columna pin (medidas en mm).

El contacto eléctrico entre dichas placas y la capa catalítica se realiza mediante la capa porosa de transporte (PTL o GDL, por sus siglas en inglés) de fieltro de titanio, con una porosidad aproximada de 53–56 %. La MEA estudiada corresponde a una arquitectura de tipo CCM (catalyst-coated membrane), compuesta por una membrana Tion5-W (ionómero perfluorosulfonado), alternativa comercial a Nafion 115, y catalizador platinum black depositado en ambos electrodos con una carga de 3 mg/cm^2 . El ensamble mecánico de la celda se realiza mediante cuatro

tornillos, ajustados hasta alcanzar un torque de 40 in·lb, con el fin de garantizar repetibilidad en la compresión del sistema.

Los ensayos se llevan a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato Gamry Reference 3000 equipado con un Booster 30k, y la alimentación de agua se realiza mediante una bomba peristáltica Lead Fluid BT100L. El control de temperatura se efectúa mediante un controlador Novus 1050, regulando directamente la temperatura del hardware de la celda.

La electrólisis se opera a presión atmosférica y con alimentación de agua ultrapura Milli-Q (18,2 MΩ·cm) únicamente por el lado anódico. El circuito hidráulico funciona en régimen de recirculación total, con un reservorio de 500 mL que contiene tanto el agua de alimentación como el agua asociada al crossover hacia el compartimento catódico. El caudal de agua de operación es de 1,2 mL/min, valor equivalente a aproximadamente 10 veces el consumo estequiométrico faradaico, lo que asegura un exceso de agua durante el funcionamiento. La temperatura de operación se fija en 60 °C, sin embargo, dado que el control térmico se realiza a nivel de la celda, el reservorio no se encuentra termostatzado de forma independiente, por lo que su temperatura depende de las condiciones ambientales y de la disipación térmica por convección natural.

Tabla 1 – Resumen de condiciones operativas y parámetros experimentales.

	Parámetro	
Celda	Área activa	25cm ²
	Material	Acero con recubrimiento de oro
	Placas de flujo	Titanio, patrón column pin (pines: 0,9mm, canales: 0,8mm)
MEA	Tipo	CCM
	Membrana	Tion5-W
	Catalizador	Platinum black de cada lado (3mg·cm ⁻²)
PTL	Material	Fieltro de titanio
	Porosidad	53-56%
Ensamble	Torque	40 in.lb
Operación	Temperatura	60°C
	Presión	Atmosférica
	Tipo de agua	Milli-Q (18,2 MΩ·cm)
	Caudal	1,2 mL·min ⁻¹
	Volumen del reservorio	500mL

3. Protocolo experimental

El objetivo de este protocolo es evaluar la degradación de un ensamble membrana-electrodo (MEA) comercial utilizada en electrólisis de agua con membrana de intercambio protónico (PEM), a partir de múltiples períodos de operación continua a densidad de corriente constante, intercalados con etapas de caracterización electroquímica. Adicionalmente, luego de múltiples ciclos de degradación, se aplica un procedimiento de regeneración química sobre la misma MEA con el fin de analizar la eventual recuperación de su desempeño inicial. Como complemento al seguimiento electroquímico, se incorpora la cuantificación de fluoruro en el agua de alimentación recirculada, como indicador indirecto de degradación de la membrana polimérica. Este protocolo se basa en experiencias previas del grupo de trabajo.[1], [2]

Previo al inicio del ensayo de degradación, la MEA se somete a una activación química. Para ello, la MEA se sumerge durante 1 h en una solución 1 M de ácido sulfúrico mantenida a 80 °C. Experimentalmente, esta activación se lleva a cabo mediante un montaje de doble recipiente, en el que se utiliza un platillo cristizador externo de 2 L que contiene agua de laboratorio y actúa como baño térmico agitado, y un cristizador interno de 500 mL que contiene la solución ácida y dentro del cual se introduce la MEA. Ambos recipientes son llenados parcialmente de manera que el empuje hidrostático del baño y el peso del contenedor interno resulten balanceados manteniendo una apropiada sumersión para asegurar una buena transferencia de calor. La calefacción y la agitación se realizan mediante una plancha calefactora con agitador magnético. Finalizada esta etapa, la muestra se enjuaga rápidamente dos veces con agua ultrapura, utilizando en cada lavado un volumen similar al de la solución ácida y con agitación suave. Este tratamiento tiene por finalidad acondicionar iónicamente la membrana y favorecer la remoción de especies contaminantes adsorbidas o intercambiadas.

Independiente de la activación química, se realiza una primera caracterización del hardware de la celda sin MEA, con el propósito de estimar la contribución puramente óhmica del ensamble y de sus contactos eléctricos. En esta configuración, la celda contiene únicamente las placas de flujo, las PTL y un separador de silicona que obliga a que el contacto eléctrico entre los compartimentos anódico y catódico se produzca a través de las PTL. De esta manera, la resistencia medida representa esencialmente la resistencia del hardware y permite detectar posibles cambios asociados, por ejemplo, a oxidación superficial de placas o PTL. Esta caracterización se realiza por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a 60 °C, en el rango de 100 kHz a 1 kHz, con 10 puntos por década y una amplitud de perturbación de 5 mV, en condición de voltaje equivalente al potencial de circuito abierto.[3]

A continuación, una vez ensamblada la MEA en la celda, se aplica una activación electroquímica basada en escalones galvanostáticos sucesivos. El protocolo consiste en variar la corriente en escalones de 1 A desde 10 A hasta 19 A, para luego descender nuevamente hasta 10 A, manteniendo cada escalón durante 125 s.[4] Esta secuencia se repite durante cinco ciclos completos. Considerando el área geométrica de la celda, el máximo valor de corriente ensayado corresponde a una densidad de corriente de aproximadamente $0,76 \text{ A/cm}^2$. Esta activación electroquímica busca estabilizar el comportamiento de la MEA antes de iniciar las mediciones comparativas.

Finalizada la activación y con el fin de determinar el área activa anódica, se realiza una voltamperometría cíclica (CV) en configuración de dos electrodos, donde el ánodo se considera electrodo de trabajo y el cátodo actúa como contraelectrodo y referencia. La medición se lleva a cabo entre 0 y 1,4 V, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, durante cinco ciclos consecutivos [5]. La elección de esta ventana de potencial responde a la hipótesis de que, en ese rango se cubre la polarización del cátodo entre 0 y 0,4 y la polarización del ánodo entre 0,4 y 1,4. Si bien la ausencia de un electrodo de referencia impide una determinación estricta y completamente desacoplada del comportamiento anódico, esta metodología permite obtener una estimación comparativa de la carga asociada a cada electrodo y, en consecuencia, una aproximación relativa a su área electroquímicamente activa (ECSA). A efectos comparativos, el último ciclo puede considerarse el más representativo, por corresponder al estado más estable del sistema durante la medida.

Seguidamente se evalúa la resistencia del ensamble con MEA mediante EIS en condición de 0 V respecto al potencial de circuito abierto, es decir, en la práctica, imponiendo una perturbación alrededor de la condición $V\text{-OCP}=0$. La medida se realiza entre 100 kHz y 1 kHz, con 10 puntos por década y amplitud de 5 mV, a 60 °C. Esta caracterización brinda una estimación de la contribución resistiva total del sistema ensamblado, incluyendo tanto la resistencia de contactos como la asociada a la membrana hidratada y al resto del conjunto electroquímico. Previamente a la curva de polarización, la celda se estabiliza a 2,5 A durante 5 min, corriente equivalente a $0,1 \text{ A/cm}^2$, con el fin de homogenizar el estado operativo antes de la caracterización de desempeño [6].

La curva de polarización se obtiene mediante una secuencia de escalones galvanostáticos entre 0 y 19 A, tanto en sentido ascendente como descendente, utilizando incrementos de 0,1 A y una duración de 33 s por escalón.[6] En términos de velocidad equivalente, ello corresponde aproximadamente a $0,003 \text{ A/s}$. Dado que el barrido incluye subida y bajada, la duración total real del procedimiento resulta del orden de 3,5 h. Esta curva permite evaluar el comportamiento global de

la MEA y discriminar cambios en las regiones dominadas por activación, pérdidas óhmicas y transporte de masa a medida que avanza el envejecimiento.

La caracterización inicial se completa con medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica en tres condiciones operativas representativas: 1,5 A, 9 A y 18 A, equivalentes aproximadamente a 0,06, 0,36 y 0,72 A/cm², respectivamente. Estos tres valores fueron seleccionados para representar distintas regiones del funcionamiento de la celda, una zona de menor corriente más vinculada a la transferencia de carga, una condición intermedia y una condición de alta corriente donde las limitaciones de transporte de masa pueden adquirir mayor relevancia. En cada caso, la celda se estabiliza primero en modo galvanostático durante 120 s al valor de corriente fijado, luego se registra el último valor de potencial alcanzado. Finalmente, se adquiere el espectro de impedancia entre 100 kHz y 0,1 Hz, con 10 puntos por década y una amplitud de 5 mV. Si bien estrictamente los espectros deben reportarse al potencial estacionario alcanzado, desde el punto de vista operativo, pueden asociarse a la corriente utilizada para establecer ese estado.

Una vez completada la caracterización inicial, comienza el ensayo de degradación propiamente dicho. La MEA se opera durante 168 h en modo galvanostático a 19 A, lo que corresponde a una densidad de corriente de 0,76 A/cm², manteniendo constantes la temperatura de 60 °C, el caudal de agua y la presión. Durante este período se registran de forma continua tanto el voltaje de celda como la temperatura, con el fin de seguir la evolución temporal del desempeño. Finalizado este tramo, la celda se mantiene durante 12 h en condición de circuito abierto (OCP).[7] En consecuencia, cada bloque experimental semanal comprende en realidad 180 h entre operación galvanostática y reposo en OCP.

Al concluir cada una de las tres primeras semanas de degradación, la MEA se somete nuevamente al mismo bloque de caracterización descrito para el estado inicial, medición del área activa por CV, determinación de la resistencia del ensamble con MEA por EIS, estabilización a 2,5 A durante 5 min, obtención de la curva de polarización completa y adquisición de espectros de impedancia en las tres condiciones de corriente seleccionadas. Esta repetición sistemática permite construir una historia electroquímica del deterioro del ensamble y comparar, semana a semana, la evolución de la actividad aparente del ánodo, la resistencia global del sistema, la respuesta en polarización y la distribución de procesos observables en los diagramas de impedancia.

Luego de la tercera semana se procede al desensamble de la celda. En este punto se repite la medición de la resistencia del hardware sin MEA, con el mismo objetivo de cuantificar eventuales cambios en los contactos eléctricos o en los componentes estructurales del sistema independientemente del estado

electroquímico de la MEA. En forma paralela, se toma una muestra de 100 mL de agua del reservorio de recirculación, correspondiente al circuito anódico y al agua asociada al crossover, para su posterior determinación de fluoruro mediante un electrodo de ion selectivo. La cuantificación de fluoruro se utiliza como una medida indirecta de degradación de la membrana, bajo la hipótesis de que un mayor grado de degradación química del ionómero se traduce en una mayor liberación de especies fluoradas al medio acuoso.

Tras esta etapa se aplica un procedimiento de regeneración química sobre la misma MEA. El tratamiento consiste nuevamente en la inmersión de la muestra en una solución 1 M de ácido sulfúrico a 80 °C durante 1 h, seguido de dos enjuagues rápidos con agua ultrapura. La lógica de esta etapa es evaluar la posibilidad de recuperar, al menos parcialmente, el desempeño inicial del ensamble mediante la remoción de contaminantes o especies adsorbidas, considerando que materiales del tipo Nafion (y por extensión membranas perfluoradas análogas) pueden comportarse parcialmente como resinas de intercambio catiónico. Una vez regenerada, la MEA se reensambla en la celda y se repite el mismo conjunto de pruebas que en el estado inicial: activación electroquímica, CV, resistencia de ensamble con MEA, estabilización, curva de polarización y EIS a distintas condiciones de carga.

Finalmente, la MEA se somete a una cuarta etapa de degradación, que debe interpretarse específicamente como una fase de degradación post-regeneración y no como continuidad lineal del envejecimiento original. Esta etapa consiste en otro período de 168 h de operación galvanostática a 19 A, seguido de 12 h en OCP, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y alimentación de agua. Al término de este bloque se repite nuevamente toda la secuencia de caracterización electroquímica. Una vez concluida, se realiza una última medición de la resistencia del hardware sin MEA y se extrae una nueva muestra de 100 mL del agua del reservorio para el análisis final de fluoruro.

Cabe señalar que las experiencias reportadas en el presente informe difieren en algunos aspectos del protocolo presentado previamente, debido principalmente a las problemáticas operativas surgidas durante su ejecución.

4. Experiencia 1

4.1. Resultados preliminares

4.1.1. Activación electroquímica

En la Figura 3 se muestra el procedimiento de activación electroquímica.

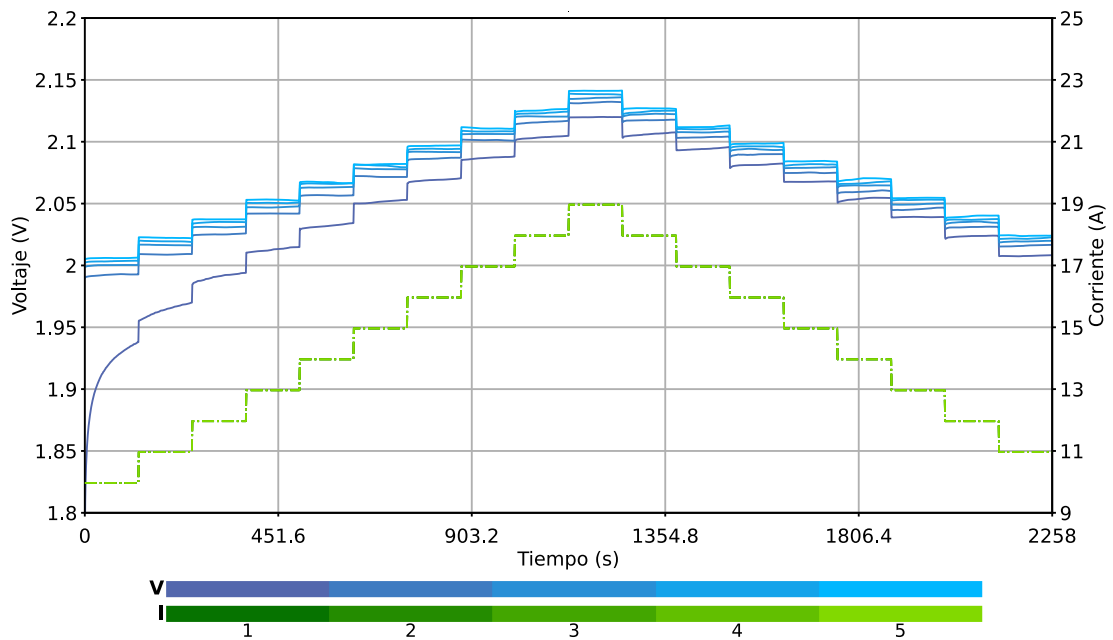


Figura 3 – Procedimiento de activación electroquímica. Evolución del voltaje y corriente en función del tiempo.

Se observa el perfil escalonado cíclico de incremento y decremento definido para la corriente, mientras que la respuesta de voltaje es un aumento transitorio dentro de cada escalón. Asimismo, a igual valor de corriente, el potencial tiende a ser mayor en ciclos sucesivos, de modo que tanto los valores mínimos como los máximos de voltaje se desplazan progresivamente hacia valores más altos. No obstante, este incremento se vuelve cada vez menor, lo que sugiere una tendencia del sistema hacia un estado de estabilización.[4]

4.1.2. EIS

La Figura 4 presenta los diagramas de Nyquist obtenidos a potencial de circuito abierto entre 1 kHz y 100 kHz para la celda en cuatro condiciones: sin MEA (solo PTL), con la MEA antes de la activación, con la MEA después de la activación y antes de la caracterización, y con la MEA luego de la caracterización.

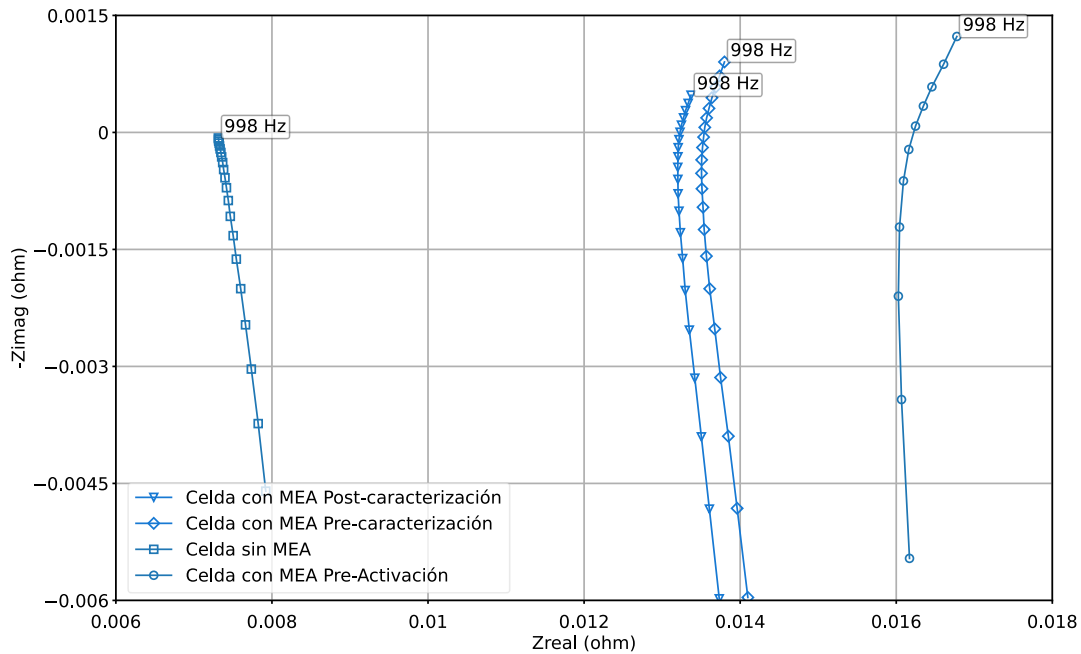


Figura 4 - Diagramas de Nyquist de la celda sin MEA y con MEA en distintas etapas del procedimiento experimental.

En ausencia de MEA, la respuesta observada corresponde principalmente a la contribución óhmica del hardware, obteniéndose una resistencia de $7,3 \text{ m}\Omega$, atribuida fundamentalmente a los contactos eléctricos y a las PTL. Luego del ensamblado de la MEA, la resistencia óhmica total aumenta hasta $16,2 \text{ m}\Omega$, valor que incluye tanto la contribución de la membrana hidratada como la del hardware previamente determinada. La diferencia entre ambos valores permite estimar la contribución óhmica asociada a la membrana. No obstante, esta estimación no debe interpretarse de forma estrictamente cuantitativa, ya que depende de la presión efectiva de ensamblado del hardware. Si bien los tornillos estructurales se ajustan a un torque predefinido, este no constituye una medida directa de la presión real ejercida sobre el ensamble.

Luego de la activación, la resistencia óhmica disminuye hasta $13,5 \text{ m}\Omega$, lo que se evidencia en el desplazamiento del diagrama hacia menores valores de impedancia real.

Este resultado indica que el procedimiento de activación mejora el contacto interno y/o el estado de hidratación del ensamble, reduciendo así la resistencia óhmica de la celda. Finalmente, la medición realizada después de la caracterización arroja un valor de $13,2 \text{ m}\Omega$, muy próximo al anterior, lo que sugiere que la mayor parte de la disminución de resistencia ocurre durante la activación y que posteriormente el sistema se mantiene prácticamente estable. Además, la forma casi vertical de los diagramas en los cuatro casos indica que, en estas condiciones y en el rango de

frecuencias analizado, predomina la contribución resistiva sobre otros procesos electroquímicos.

Cabe aclarar que la metodología adoptada, consistente en estabilizar el potencial mediante la aplicación galvanostática de un valor fijo de corriente como se puede ver en la Figura 5. Esto surge de la necesidad de caracterizar el funcionamiento de la celda en distintos estados de degradación bajo una determinada condición operativa.

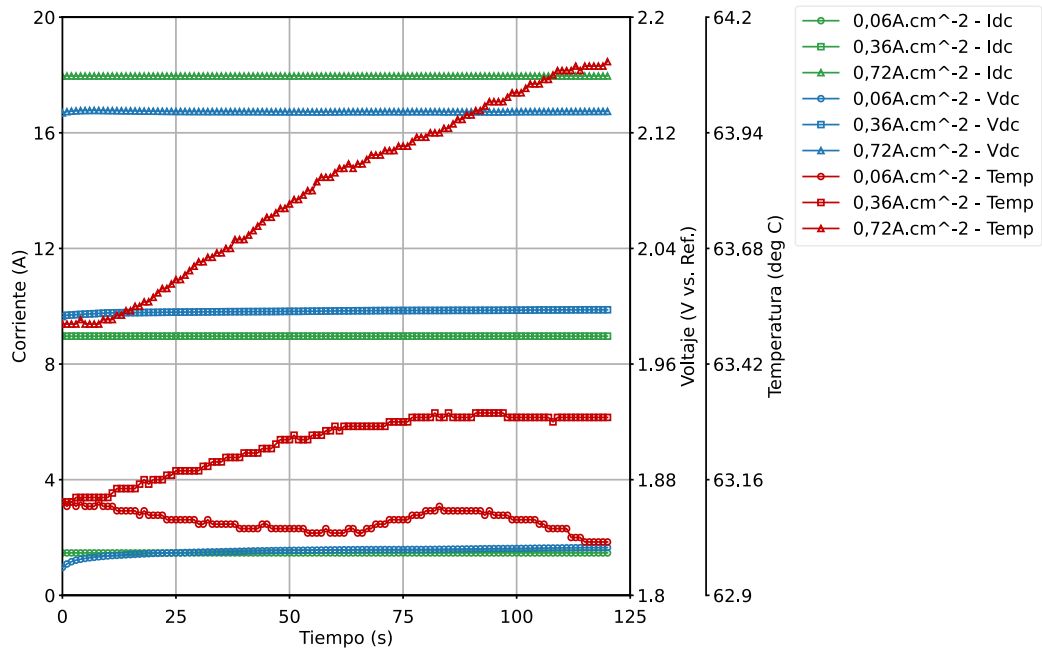


Figura 5 – Estabilización del voltaje previo a cada medida de impedancia

Si bien el potencial es la variable que determina las reacciones electroquímicas que ocurren en la celda así como también su velocidad, en este caso resulta más relevante evaluar el comportamiento del sistema frente a una cierta exigencia de producción, la cual es directamente proporcional a la corriente aplicada.

Tal como se puede observar en la Figura 6, el valor de densidad de corriente no coincide exactamente con el esperado en cada caso. No obstante, las alternativas para evaluar la respuesta de impedancia del sistema bajo una determinada condición operativa son limitadas. Por un lado, puede emplearse EIS galvanostática, aunque esta técnica requiere períodos de estabilización más prolongados y, por la naturaleza de la medición, presenta un desempeño menos favorable a bajas frecuencias. Por otro lado, puede utilizarse EIS híbrida, pero esta técnica no se encuentra disponible en todos los instrumentos de medida empleados. En consecuencia, se opta por realizar EIS potencioestática con una etapa previa de estabilización del potencial.

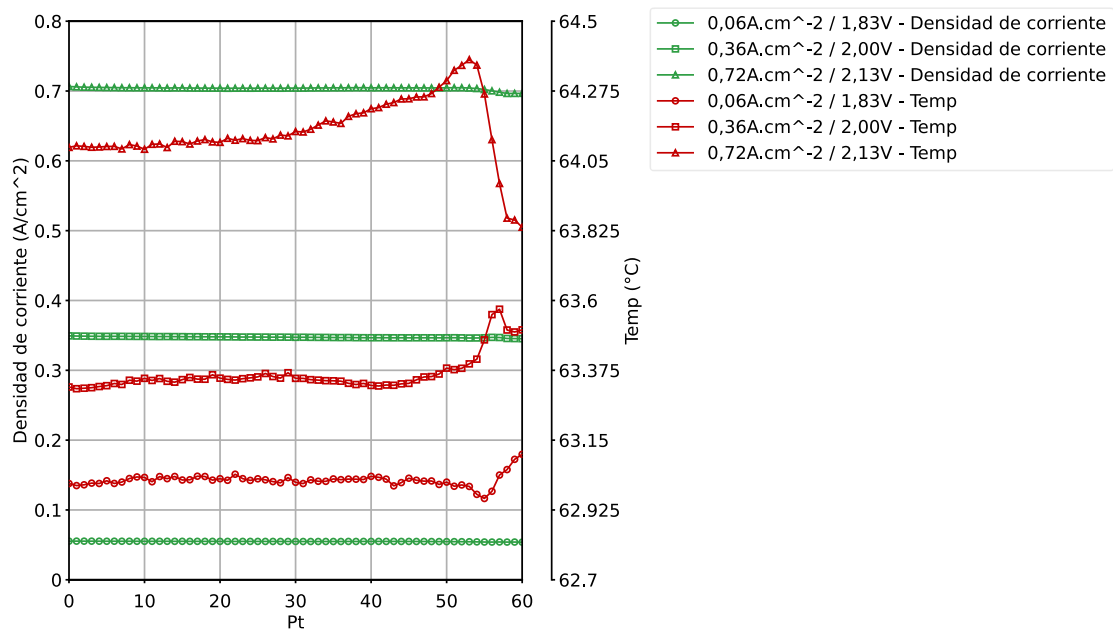


Figura 6 – Evolución de la densidad de corriente y temperatura para cada punto del espectro de impedancia a cada voltaje.

Como se puede observar en la Figura 7, a bajas densidades de corriente, el diagrama de Nyquist presenta un único arco principal, relativamente amplio y deprimido, sin evidencias marcadas de contribuciones difusivas a bajas frecuencias ni de comportamiento inductivo en la zona de altas frecuencias.

En la región de altas frecuencias, la intersección con el eje real se sitúa en torno a 12,4 mΩ, lo que corresponde a la resistencia óhmica de la celda. En cuanto a la resistencia de polarización, esta tiene un valor aproximado de 32,1-32,2 mΩ.

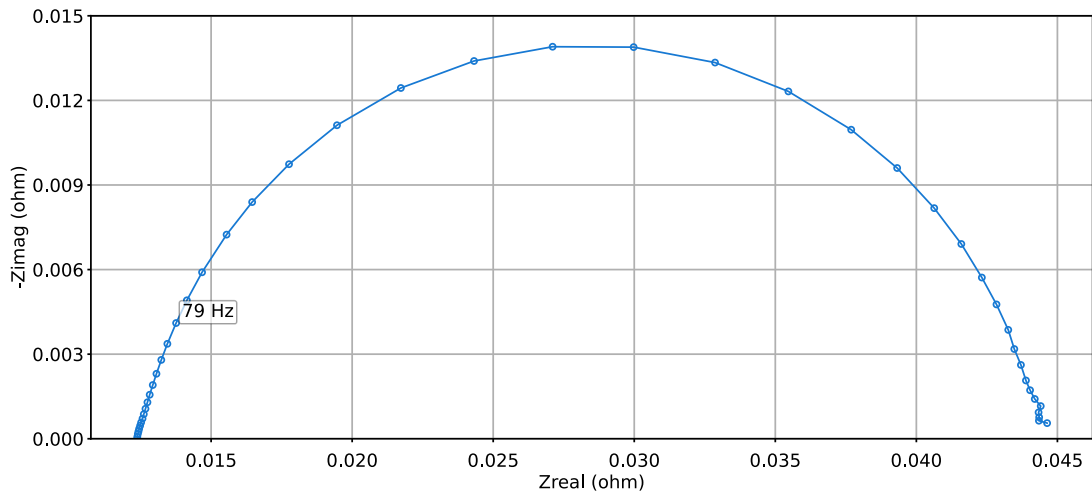


Figura 7 – Diagrama de Nyquist de medidas de EIS potencioestático a densidad de corriente aproximada de $0,06 \text{ A.cm}^{-2}$ (1,83V)

Este resultado indica que, en estas condiciones de operación, la respuesta de impedancia está dominada principalmente por la resistencia óhmica de la celda y por los procesos de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, mientras que las limitaciones asociadas al transporte de masa no parecen ser significativas. Asimismo, la depresión del arco respecto al comportamiento semicircular ideal sugiere una distribución de constantes de tiempo, compatible con una respuesta no ideal que podría representarse mediante un elemento de fase constante.

Como se puede ver en la Figura 8 a una densidad de corriente de $0,36 \text{ A.cm}^{-2}$, el diagrama de Nyquist presenta un único arco principal, bien definido y de menor diámetro que el observado a bajas densidades de corriente.

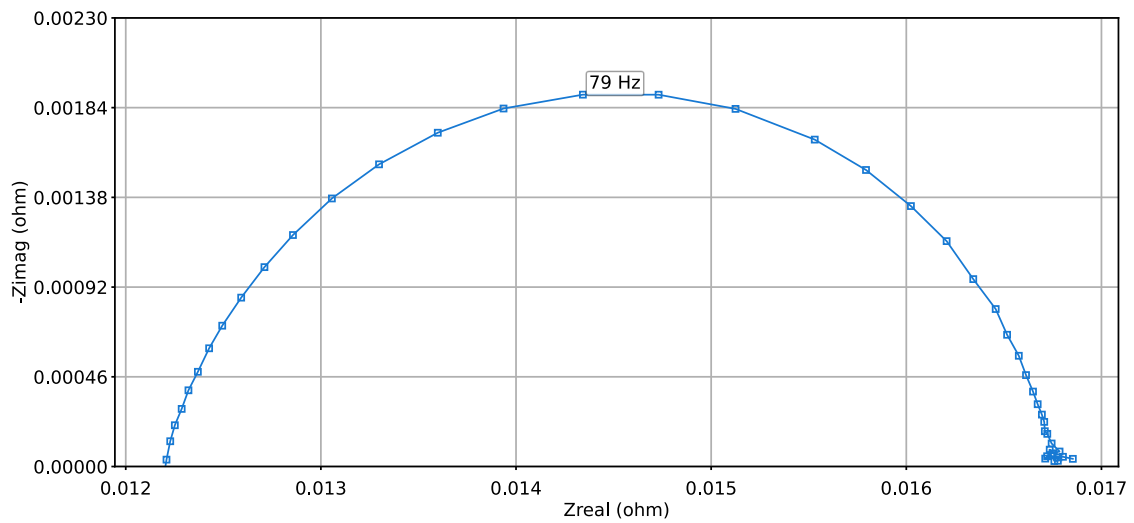


Figura 8 – Diagrama de Nyquist de medidas de EIS potencioestático a densidad de corriente aproximada de 0,36 A.cm⁻² (2.0V)

La intercepción en altas frecuencia se mantiene en torno a 12,2 mΩ, lo que indica que la contribución óhmica de la celda no cambia significativamente en estas condiciones. En cambio, la resistencia de polarización disminuye de manera apreciable, alcanzando un valor aproximado de 4,5–4,6 mΩ. Asimismo, no se observan contribuciones inductivas relevantes a altas frecuencias ni evidencias claras de limitaciones difusivas a bajas frecuencias.

Como se puede ver en la Figura 9 ,a una densidad de corriente de 0,72 A.cm⁻², el diagrama de Nyquist presenta un único arco principal de menor diámetro que el observado a 0,36 A.cm⁻² lo que evidencia una disminución adicional de la resistencia de polarización.

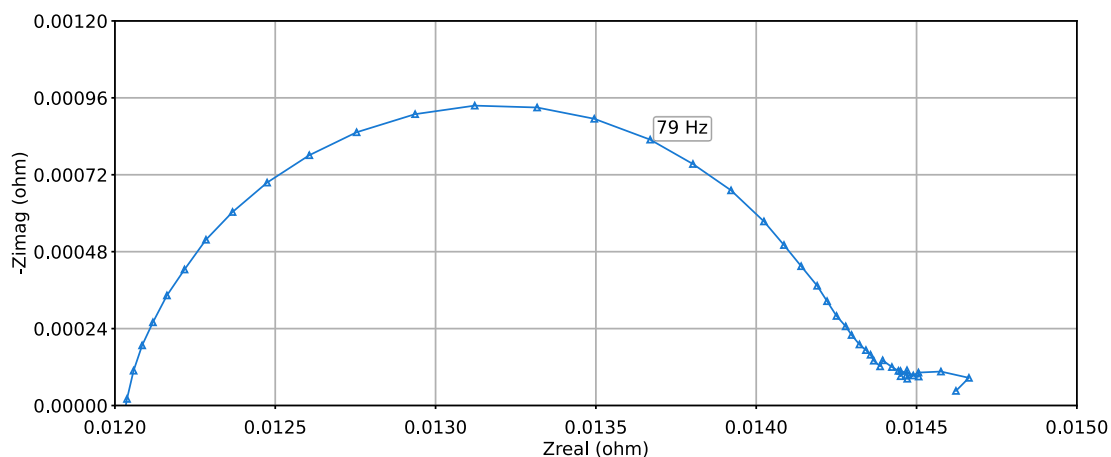


Figura 9 – Diagrama de Nyquist de medidas de EIS potenciostático a densidad de corriente aproximada de $0,72 \text{ A.cm}^{-2}$ (2,13V)

La intercepción con el eje real en altas frecuencias se mantiene prácticamente constante, en torno a $12 \text{ m}\Omega$, indicando que la contribución óhmica de la celda no cambia significativamente. Por su parte, la resistencia de polarización se reduce hasta aproximadamente $2.5\text{--}2.6 \text{ m}\Omega$. La frecuencia correspondiente al máximo del arco permanece cercana a 79 Hz , lo que sugiere que el proceso electroquímico dominante sigue siendo el mismo. No obstante, el espectro muestra una ligera desviación respecto al semicírculo ideal en la región de bajas frecuencias, lo que podría asociarse al inicio de contribuciones adicionales, aunque sin evidencia clara de limitaciones difusivas pronunciadas.

4.1.3. Curva de polarización

En la Figura 10 se presenta la curva de polarización ascendente y descendente con su respectivo perfil de temperatura.

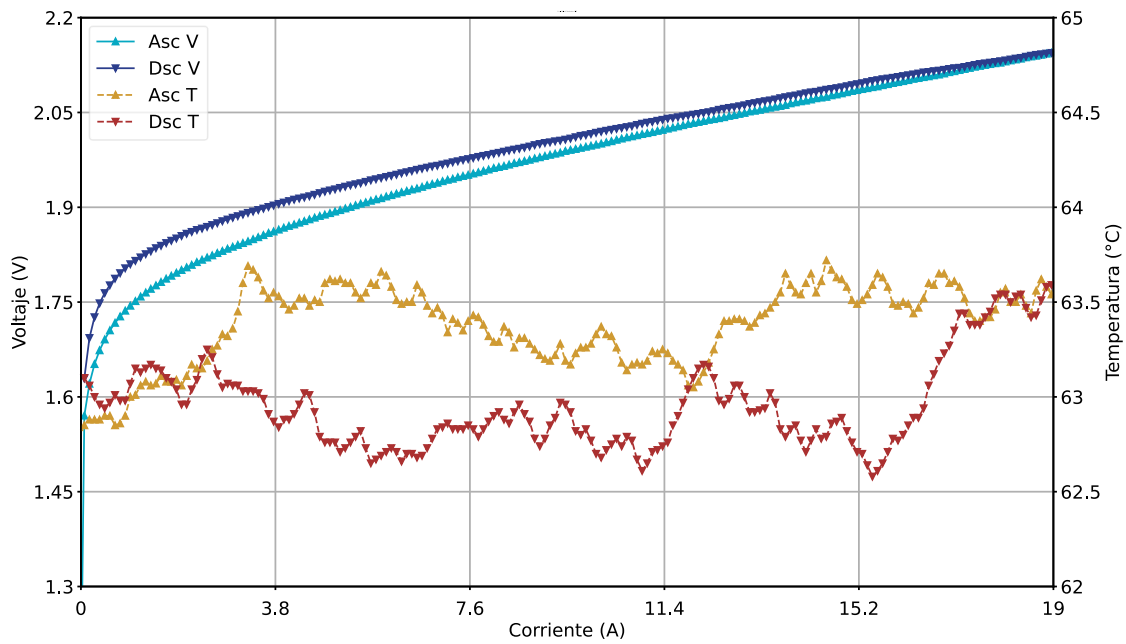


Figura 10 – Curva de polarización ascendente y descendente. Voltaje y temperatura en función de la corriente.

Se observa que la curva correspondiente al barrido descendente se encuentra por encima de la ascendente en todo rango de corriente, evidenciando un comportamiento de histéresis. Esta diferencia es más pronunciada a bajas corrientes y tiende a disminuir a medida que aumenta la corriente. Además, al considerar la temperatura en función de la corriente se aprecia que durante el barrido ascendente los valores son levemente superiores a los del descendente. Sin embargo, la diferencia entre ambos se mantiene por debajo de aproximadamente 1°C en todo el rango de operación.

4.1.4. Degradación y fallo 2/3/26

Durante la semana del 23/02/2026 se inició el procedimiento de envejecimiento acelerado de la muestra “MEA_1_01”. Durante la primera etapa de degradación se registraron resultados no previstos en el paso 9, correspondiente a la operación galvanostática de la celda PEM. Tal como se observa en la Figura 11, se evidenció un aumento simultáneo de la temperatura y del potencial de celda.

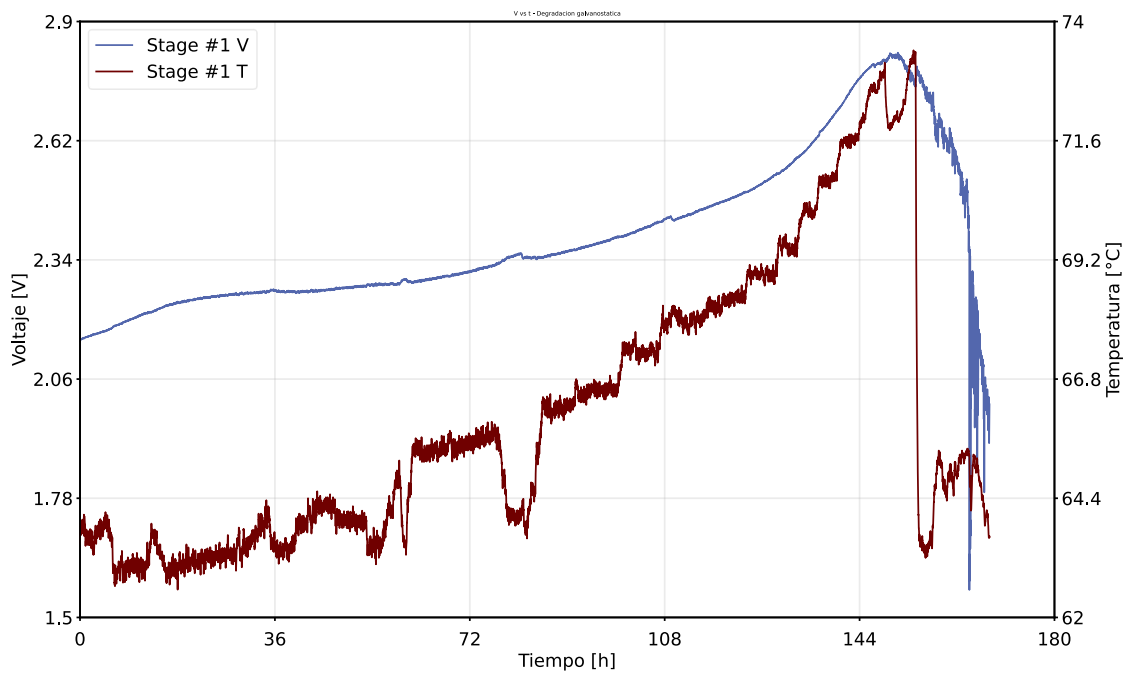


Figura 11 – Evolución de temperatura y voltaje en función del tiempo durante el periodo de operación galvanostática a 19A durante 168h.

Este comportamiento hizo necesaria la implementación de medidas de refrigeración (en particular la adición de 2 ventiladores de 5V de 45x45x10mm genéricos), los cuales no habían sido requeridas en ensayos anteriores. Esto podría atribuirse a que, hasta el momento, no se habían ensayado condiciones equivalentes de corriente y tiempo de operación. Luego de la disminución de la temperatura, se observó además una caída abrupta y no controlada del potencial de celda.

Frente a esta situación, se resolvió interrumpir el ensayo para analizar lo ocurrido. A partir de las fotografías que se presentan a continuación, se infiere de forma preliminar que el modo de falla más probable fue la ocurrencia de un cortocircuito, con el consecuente sobrecalentamiento localizado en la región donde tuvo lugar.

Se realizaron los siguientes análisis de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF) para confirmar hipótesis.

4.2.Resultados de EDXRF

La celda de electrólisis PEM se encuentra constituida como se muestra en la Figura 12. En particular se destacan la placa de distribución de flujo (PF) la capa difusora de gases (PTL) y el ensamble membrana electrodo (MEA).

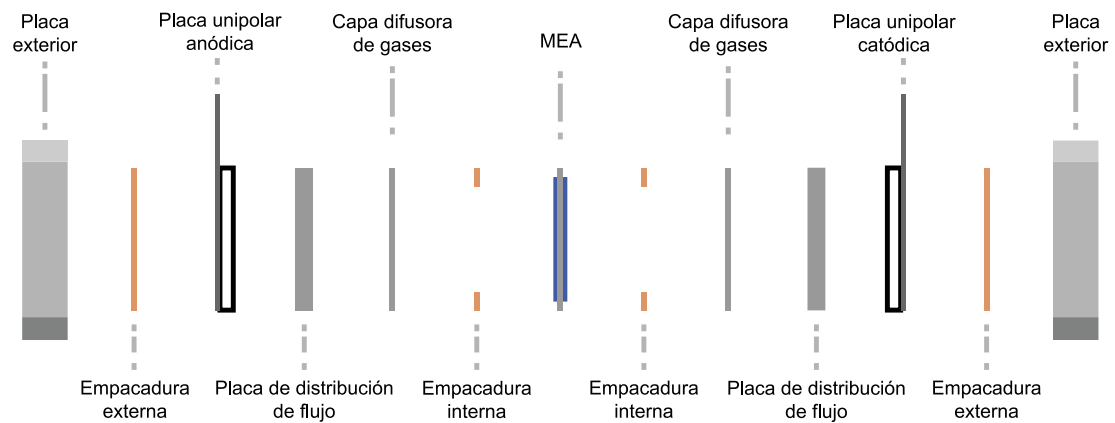


Figura 12 – Diagrama explosionado de una celda PEM genérica.

Dado que la muestra se analizó de forma localizada por EDXRF, a continuación, se expone una sección para cada muestra con sus respectivos resultados y puntos de ensayo (identificados de forma única).

4.2.1. Muestra MEA lado catódico

En el lado catódico de la MEA se muestrearon cuatro puntos como se indica en la Figura 13.

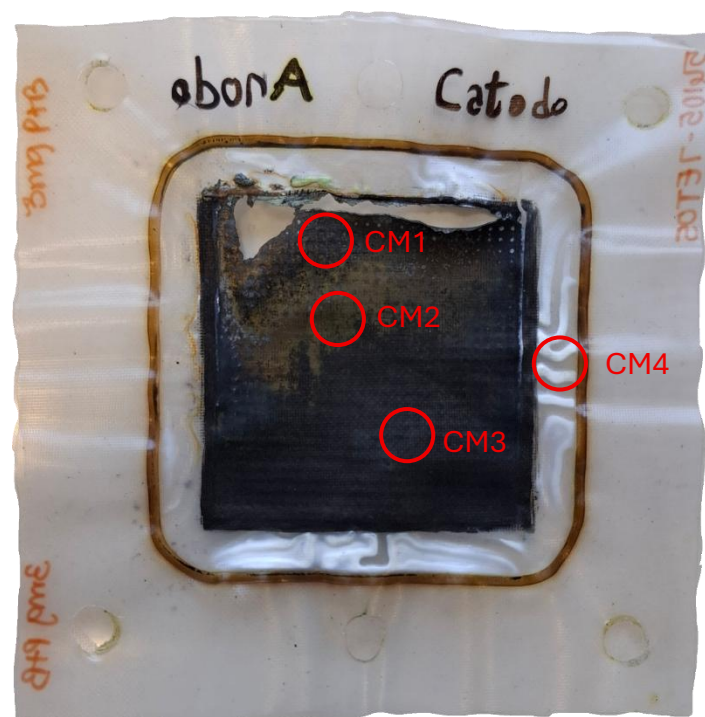


Figura 13 – Ensamble membrana electrodo – Lado catódico.

Tanto en esta muestra como en el resto, los puntos de muestreo fueron seleccionados a partir de la identificación visual de zonas heterogéneas, posiblemente originadas por la formación de depósitos de especies reducibles en solución como sugiere la Tabla 2. Este fenómeno resulta especialmente probable

en el lado catódico, dado que durante la operación el potencial de los colectores de corriente es altamente reductor.

Tabla 2 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en cada punto ensayado (CM1, CM2, CM3 y CM4).

CM1	CM2	CM3	CM4
▪ Pt: 45,7%	▪ Pt: 66,3%	▪ Pt: 75,8%	▪ Ti: 26,8%
▪ Cu: 35,1%	▪ Cu: 23,8%	▪ Cu: 15,3%	▪ S: 24,7%
▪ S: 8,3%	▪ S: 3,3%	▪ S: 3,8%	▪ Zn: 21,3%

En la zona correspondiente al electrocatalizador se detectó la presencia de platino, lo cual resulta coherente con la composición del catalizador empleado, basado en platinum black. Asimismo, se identificó azufre, cuya presencia es esperable debido a que el electrolito polimérico está constituido por un ácido perfluorosulfónico que contiene este elemento.

También se detectó cobre, un elemento cuya presencia no sería esperable a priori. Como puede observarse, su concentración disminuye a medida que el punto de muestreo se aleja de la región donde ocurrió el cortocircuito, en concordancia con lo sugerido por la inspección visual.

Finalmente, en las manchas blancas observadas en la periferia del electrocatalizador se identificaron titanio, azufre y zinc. La presencia de azufre resulta esperable, tal como se mencionó anteriormente. El titanio podría provenir de las placas de flujo, dado que estas están fabricadas con dicho material. En cambio, el zinc constituye, al igual que el cobre, un elemento no esperado ni deseado. La detección conjunta de cobre y zinc podría ser compatible con la lixiviación de alguna pieza de latón presente en el circuito de agua.

4.2.2. Muestra MEA lado anódico

En el lado anódico de la MEA se muestrearon dos puntos como se indica en la Figura 14.

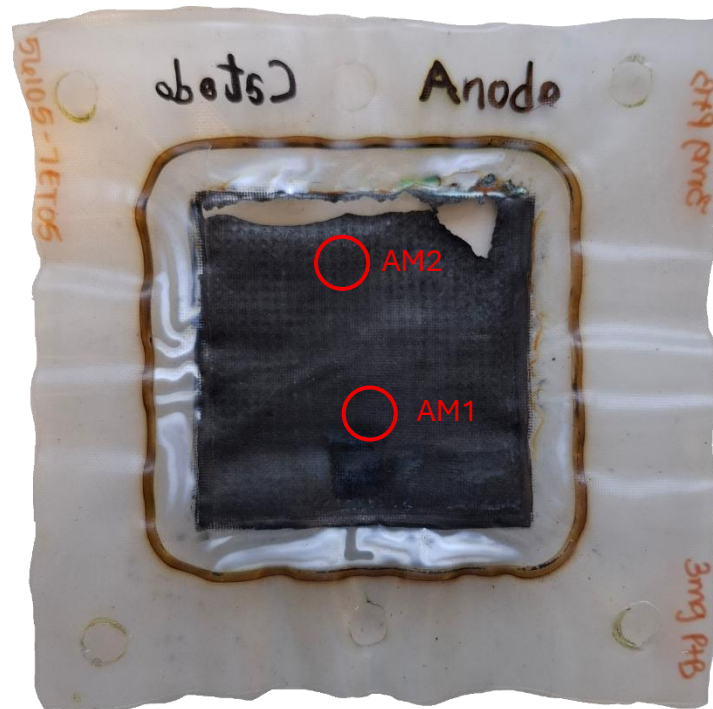


Figura 14 – Ensamble membrana electrodo – Lado anódico.

A simple vista no se observan alteraciones evidentes sobre la superficie; sin embargo, el análisis elemental presentado en la Tabla 3 sugiere que sí hubo modificaciones composicionales.

Tabla 3 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en cada punto ensayado (AM1 y AM2).

AM1	AM2
▪ Pt: 74,1%	▪ Pt: 71,6%
▪ Cu: 15,7%	▪ Cu: 24,0%
▪ Zn: 3,5%	▪ Zn: 2,2%

En ambos puntos analizados se detectó una elevada proporción de platino, lo cual es consistente con el electrocatalizador anódico utilizado, también basado en platinum black. Asimismo, se detectó la presencia de cobre en ambos puntos.

Dado que el análisis se realizó mediante EDXRF, técnica que puede penetrar decenas de μm (dependiendo de las características del material), es posible que parte de la señal detectada corresponda al material presente en la cara opuesta de la MEA. Esto resulta coherente con la distribución observada en los puntos analizados: el punto AM2, ubicado sobre la región opuesta al sector del lado catódico donde se registró mayor presencia de cobre, presenta un contenido de este elemento superior al medido en el punto AM1, situado en el centro de la muestra.

4.2.3. Muestra PF lado anódico

En el lado anódico de la placa de distribución de flujo (PF) se muestrearon cuatro puntos, tal como se indica en la Figura 15.

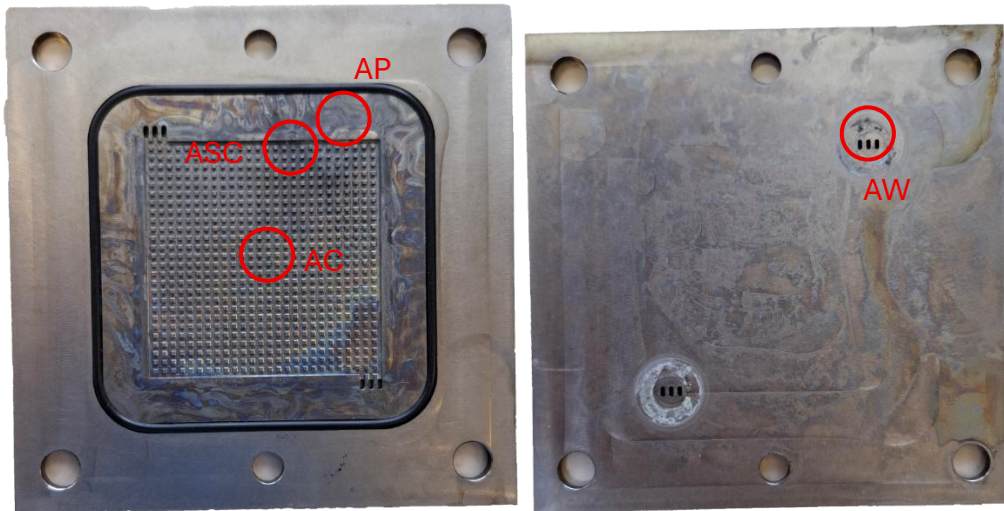


Figura 15 – Placa de flujo – Lado anódico

La oxidación de la superficie se evidencia por la capa de óxido visible a simple vista. A su vez, se observa un oscurecimiento en la zona del cortocircuito. Finalmente, se detecta la formación de depósitos negros y blanquecinos sobre las entradas y salidas de agua. En particular, esta última observación sugiere la presencia de depósitos no deseados, tal como indican los resultados de la Tabla 4.

Tabla 4 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en cada punto ensayado (ASC, AC, AP y AW).

ASC	AC	AP	AW
▪ Ti: 96,0%	▪ Ti: 95,8%	▪ Ti: 99,5%	▪ Ti: 95,0%
▪ Al: 2,9%	▪ Al: 3,4%	▪ P: 0,1%	▪ Ni: 2,4%
▪ P: 0,3%	▪ P: 0,3%	▪ Fe: 0,1%	▪ P: 2,1%

A partir de estos resultados, puede suponerse que el material de las PF está constituido por una aleación que contiene mayoritariamente titanio y aluminio en menor proporción. Asimismo, la disminución de la concentración de aluminio en las muestras ASC y AP, correspondientes al punto de cortocircuito y al perímetro de la PF, respectivamente, podría asociarse a una remoción superficial de este elemento inducida por el calentamiento local del material.

Por otra parte, en los puntos de contacto entre las placas de distribución de flujo y el cuerpo de la celda PEM se detectó la presencia de níquel. Este hallazgo, junto con la pérdida del recubrimiento superficial del cuerpo de la celda observada en la Figura 16, sustenta la hipótesis de una exposición del acero al circuito de agua,

considerando que el níquel es un elemento aleante típico de este tipo de materiales.



Figura 16 – Cuerpo de la celda de electrolisis PEM. Se muestra la entrada de agua con y sin su correspondiente o-ring.

4.2.4. Muestra PF lado catódico

En el lado catódico de la PF se muestrearon cuatro puntos como se indica en la Figura 17.



Figura 17 – Placa de flujo – Lado catódico

Se observa el mismo tipo de depósitos que en la placa anódica, así como también depósitos blancos sobre el perímetro del campo de flujo, cuya composición coincide con la hallada en la placa anódica, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en cada punto ensayado (CSC CC, CP y CW).

CSC	CC	CP	CW
▪ Ti: 99,3%	▪ Ti: 95,2%	▪ Ti: 99,8%	▪ Ti: 97,6%
▪ Zn: 0,3%	▪ Al: 3,4%	▪ Fe: 0,1%	▪ Ni: 1,3%
▪ Ni: 0,1%	▪ P: 0,5%	▪ Zn: 0,1%	▪ P: 0,6%

4.2.5. Muestra PTL lado anódico

En la capa difusora de gases del lado anódico se analizó exclusivamente la región central, tal como se muestra en la Figura 18, debido a que no se observaron heterogeneidades superficiales evidentes.

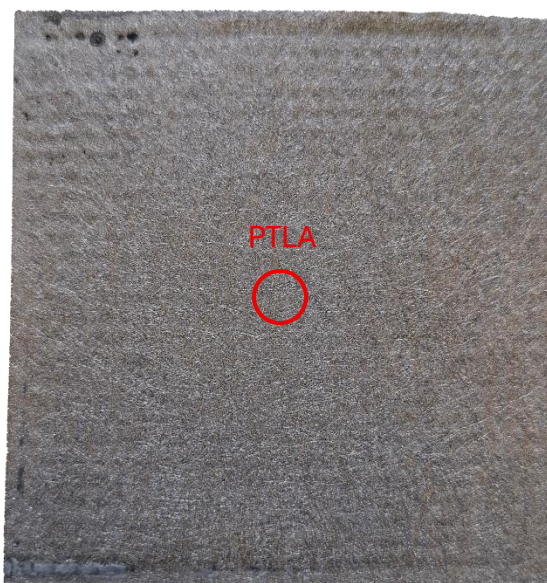


Figura 18 – Capa difusora de gases – Lado anódico

Esto es respaldado por los resultados del análisis elemental presentes en la Tabla 6.

Tabla 6 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en el punto PTLA.

PTLA
▪ Ti: 97,0%
▪ Al: 2,6%
▪ Pt: 0,1%

La composición obtenida para la PTL anódica resulta coherente con lo reportado en análisis previos, según los cuales el titanio utilizado corresponde a una aleación con aluminio. Por otra parte, la baja proporción de platino detectada podría explicarse por el contacto directo con el electrocatalizador.

4.2.6. Muestra PTL lado catódico

Sobre la capa difusora de gases del lado catódico se analizó la zona en la que se infiere la transferencia de material desde el electrocatalizador hacia la superficie de la PTL, tal como se muestra en la Figura 19.



Figura 19 – Capa difusora de gases – Lado catódico

Como se muestra en la Tabla 7, en esta muestra se detectó una fracción elevada de platino, claramente superior a la esperable para la composición original de la PTL, lo que resulta consistente con la transferencia de material electrocatalítico desde el cátodo.

Tabla 7 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en el punto PTLC.

PTLC
▪ Ti: 70,9%
▪ Pt: 27,0%
▪ Cu: 1,2%

Asimismo, se identificó la presencia de cobre, lo que sugiere la deposición adicional de este elemento sobre la superficie analizada.

5. Experiencia 2

5.1. Condiciones operativas

En esta segunda experiencia, realizada con una nueva MEA (MEA_2_01) de iguales características a la utilizada previamente (Tion5-W, $3\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ PtB/PtB), se modificaron algunas condiciones operativas respecto a la Experiencia 1, como se detalla a continuación.

En primer lugar, se reemplazaron los ventiladores de 5 V incorporados al final de la experiencia anterior por ventiladores de 24 V (9225D24MS), con el objetivo de mejorar la capacidad de refrigeración del sistema. Asimismo, se incorporó una fuente regulable (UNI-T UTP1306), con el objetivo de regular el flujo de aire de refrigeración. Se alcanzó el estado de operación deseado operándose los ventiladores a 10 V.

Por otra parte, con el fin de mejorar la disipación de calor y disminuir posibles efectos asociados a la formación de burbujas, se incrementó el caudal de agua de alimentación. Se trabajó con un caudal de $55,97 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, lo que corresponde a un exceso de aproximadamente 500 veces respecto al consumo faradaico [8].

Adicionalmente, se aumentó el volumen del reservorio de agua de 500 mL a 6 L. Esta modificación introduce una mayor inercia térmica del sistema, que si bien favorece la estabilidad de la temperatura durante la operación también incrementa los periodos de tiempo necesarios para la estabilización del estado estacionario. A su vez, dado que se opera con recirculación total, un mayor volumen contribuye a diluir la acumulación de posibles impurezas presentes en el agua lo cual en principio prolonga la exposición de la celda a bajas concentraciones de contaminantes, pero dificulta la medida de fluoruro liberado por los procesos de degradación.

5.2. Resultados preliminares

5.2.1. Activación electroquímica

En la Figura 20 se muestra el procedimiento de activación electroquímica.

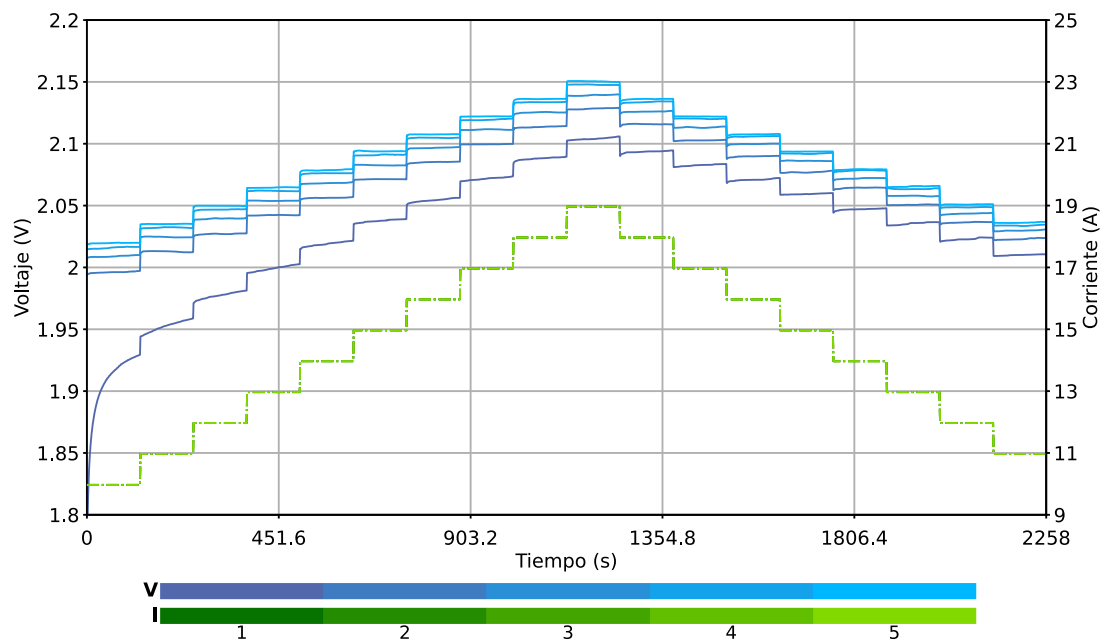


Figura 20 – Procedimiento de activación electroquímica (Experiencia 2). Evolución del voltaje y corriente en función del tiempo.

Este procede tal como el anterior.

5.2.2. EIS

Las mediciones de HFR muestran un aumento progresivo de la componente real de la impedancia a medida que la celda avanza a través de las distintas etapas experimentales. El cambio más pronunciado se observa después del procedimiento de degradación, donde la respuesta se desplaza marcadamente hacia valores más altos de Z_{real} , lo que indica un incremento sustancial de la resistencia aparente de la celda. Después de la segunda caracterización, la resistencia disminuye con respecto al estado degradado, lo que sugiere una recuperación parcial de la celda, aunque la respuesta sigue siendo significativamente más resistiva que en la condición inicial de la Etapa 1.

Además, la forma de la respuesta en alta frecuencia cambia entre etapas, evolucionando desde un carácter predominantemente inductivo en las mediciones iniciales hacia un arco más capacitivo después de la degradación. Esto indica que

las diferencias observadas no solo están asociadas a cambios en la resistencia óhmica, sino también a modificaciones en la respuesta dinámica de la celda.

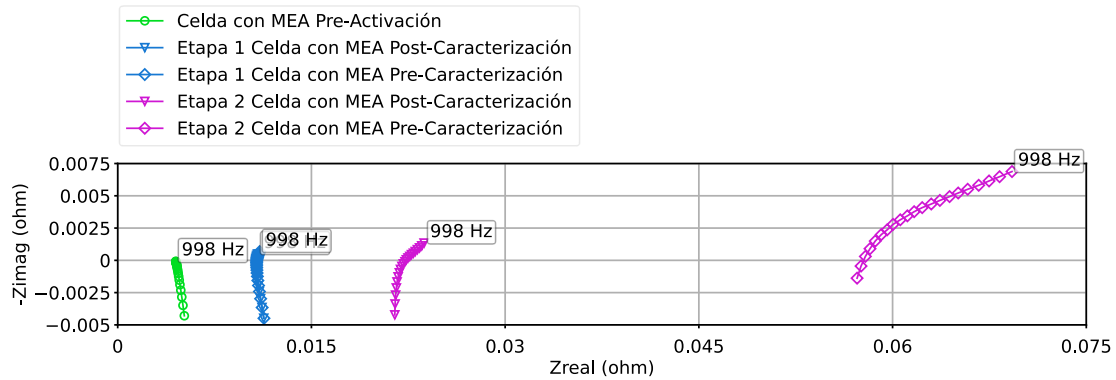


Figura 21 – Diagramas de Nyquist de la celda con MEA en distintas etapas del procedimiento experimental.

A una densidad de corriente de $0,06 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la respuesta de Etapa 1 presenta un arco principal bien definido, relativamente amplio y deprimido, compatible con un comportamiento dominado por la resistencia óhmica y por un proceso interfacial principal. En cambio, en Etapa 2 el espectro cambia de forma marcada donde la intercepción a altas frecuencia se desplaza hacia valores mayores de Zreal y, además, la curva no cierra dentro del rango de frecuencias analizado, sino que se prolonga hacia valores mucho más altos de Zreal y Zimag. Este comportamiento indica un incremento muy importante de la impedancia total y la aparición de contribuciones adicionales a bajas frecuencias, incompatibles con la representación mediante un único arco simple. En consecuencia, para esta condición la celda en Etapa 2 exhibe una respuesta fuertemente deteriorada respecto de Etapa 1, en concordancia con el mayor voltaje de operación registrado.

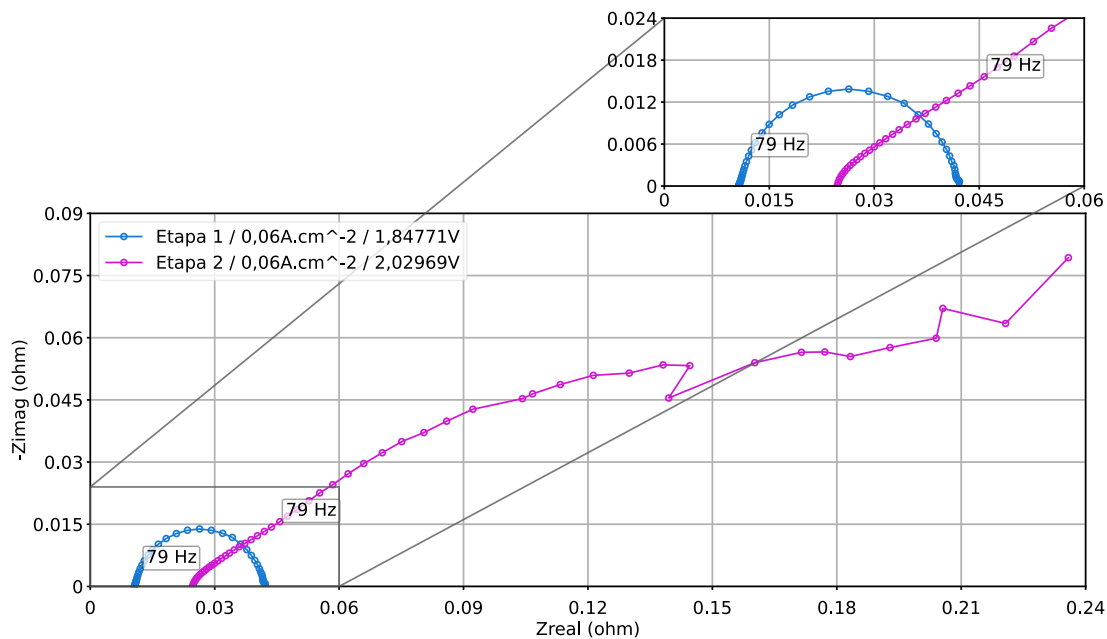


Figura 22 – Diagrama de Nyquist de medidas de EIS potenciostático a densidad de corriente aproximada de $0,06 \text{ A.cm}^{-2}$ para la etapa inicial y posterior a una semana de degradación.

A $0,32 \text{ A.cm}^{-2}$, el espectro de la Etapa 1 muestra un arco de pequeño diámetro, limpio y bien definido, sin evidencia clara de limitaciones adicionales en el extremo de bajas frecuencias, lo que sugiere que la respuesta está dominada por la contribución óhmica y por un único proceso interfacial principal. Sin embargo, en Etapa 2 vuelve a observarse una modificación sustancial del espectro: aunque la intercepción de alta frecuencia no cambia drásticamente, la curva se desarrolla en forma de una trayectoria ascendente y extendida hacia mayores valores de Z_{real} , sin alcanzar un cierre claro sobre el eje real. Esto indica que la resistencia de polarización aumenta de manera muy significativa y que aparecen procesos lentos adicionales, posiblemente asociados a una mayor heterogeneidad del sistema o a limitaciones de transporte y/o degradación interfacial.

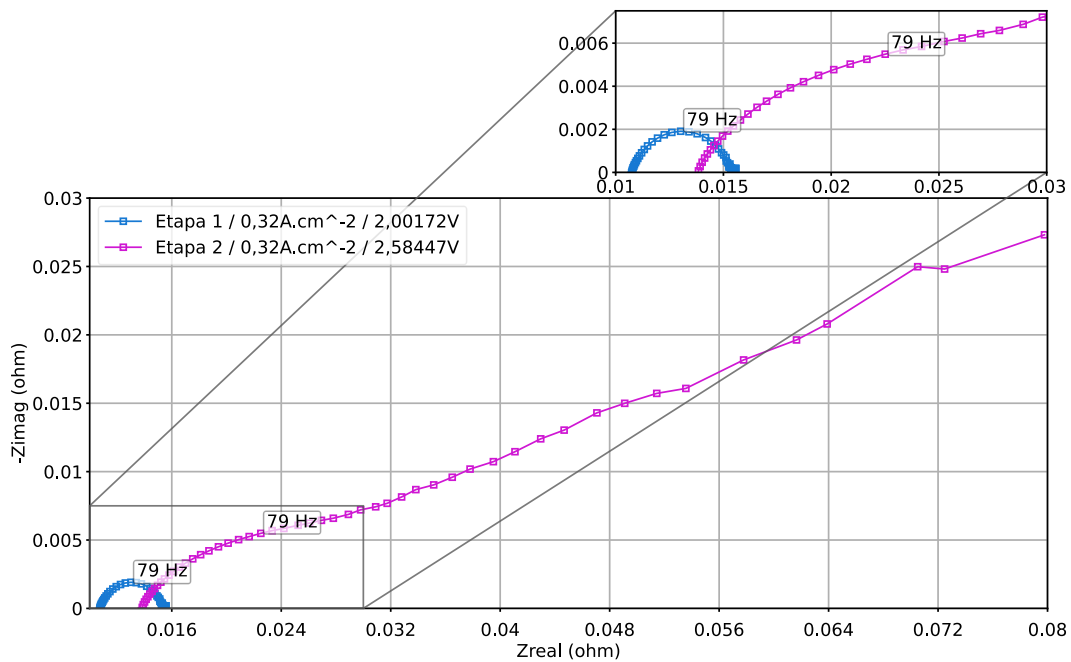


Figura 23 – Diagrama de Nyquist de medidas de EIS potencioestático a densidad de corriente aproximada de 0,32 A.cm⁻² para la etapa inicial y posterior a una semana de degradación.

A una densidad de corriente de 0,72 A.cm⁻², el espectro de Etapa 1 continúa mostrando una impedancia relativamente baja, aunque ya no presenta un arco único ideal: además del máximo principal, se observa una ligera distorsión en la región de bajas frecuencias, lo que sugiere la aparición incipiente de una segunda contribución o de una distribución más amplia de constantes de tiempo. En la Etapa 2, esta tendencia se vuelve mucho más evidente, ya que el espectro se ensancha y se prolonga de manera continua hacia mayores valores de Zreal, sin definir una intercepción de baja frecuencia dentro del intervalo medido. La presencia de esta cola extendida indica que, a esta densidad de corriente, la celda desarrolla procesos adicionales de respuesta lenta, compatibles con una intensificación de fenómenos de transporte, no idealidades interfaciales o efectos asociados al deterioro del ensamble.

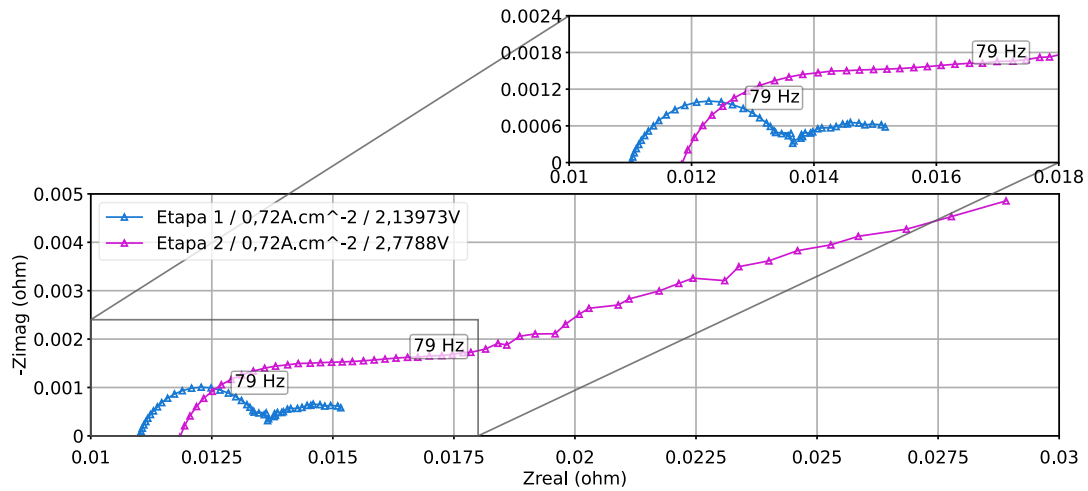


Figura 24 – Diagrama de Nyquist de medidas de EIS potenciostático a densidad de corriente aproximada de $0,72 \text{ A.cm}^{-2}$ para la etapa inicial y posterior a una semana de degradación.

5.2.3. Curva de polarización

En la Figura 25 se presenta la curva de polarización correspondiente a la segunda experiencia, incluyendo los barridos ascendentes y descendentes, así como la evolución de la temperatura en función de la corriente.

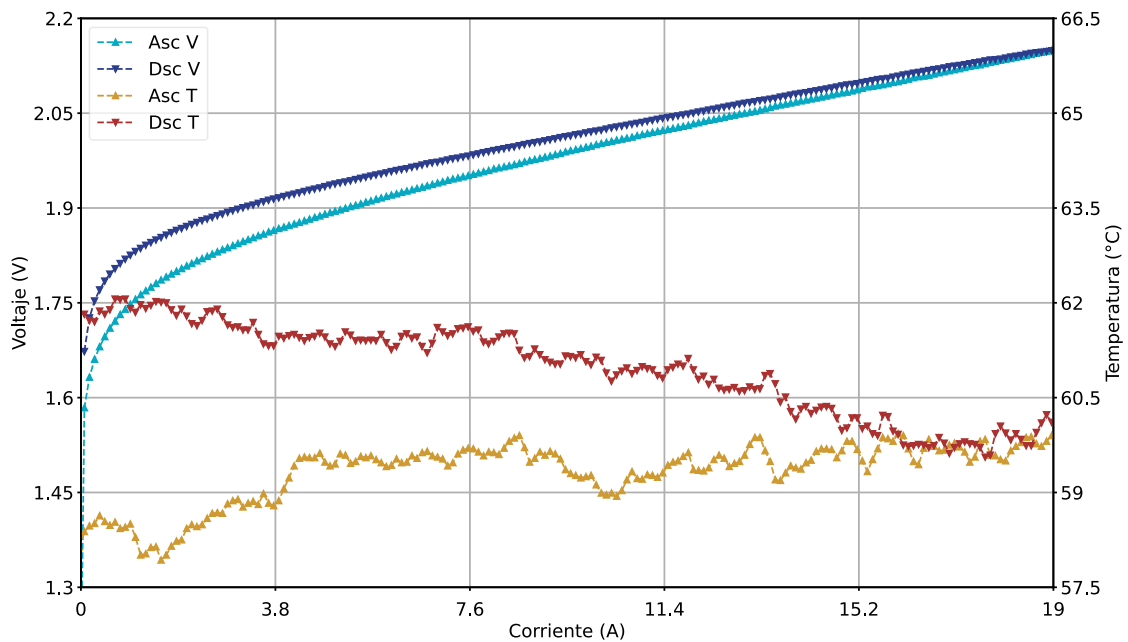


Figura 25 – Curva de polarización ascendente y descendente (Experiencia 2). Voltaje y temperatura en función de la corriente.

En dicha figura, nuevamente se observa que, para un mismo valor de corriente los valores de voltaje del barrido ascendente se sitúan por debajo de los del descendente. Al igual que en la experiencia anterior, esta diferencia es más marcada en el rango de bajas corrientes y tiende a disminuir al aumentar la corriente. En cuanto a la temperatura, esta muestra un comportamiento diferente a lo observado anteriormente, los valores en el barrido descendente resultan superiores a los del ascendente. Asimismo, se aprecia un incremento continuo de la temperatura a lo largo del ensayo, aumentando durante el barrido ascendente y manteniéndose elevada durante el posterior barrido descendente.

5.2.4. Degradación

Primera etapa

La evolución del voltaje de la celda y la temperatura durante la primera etapa de la Experiencia 2 se muestra en la Figura 26.

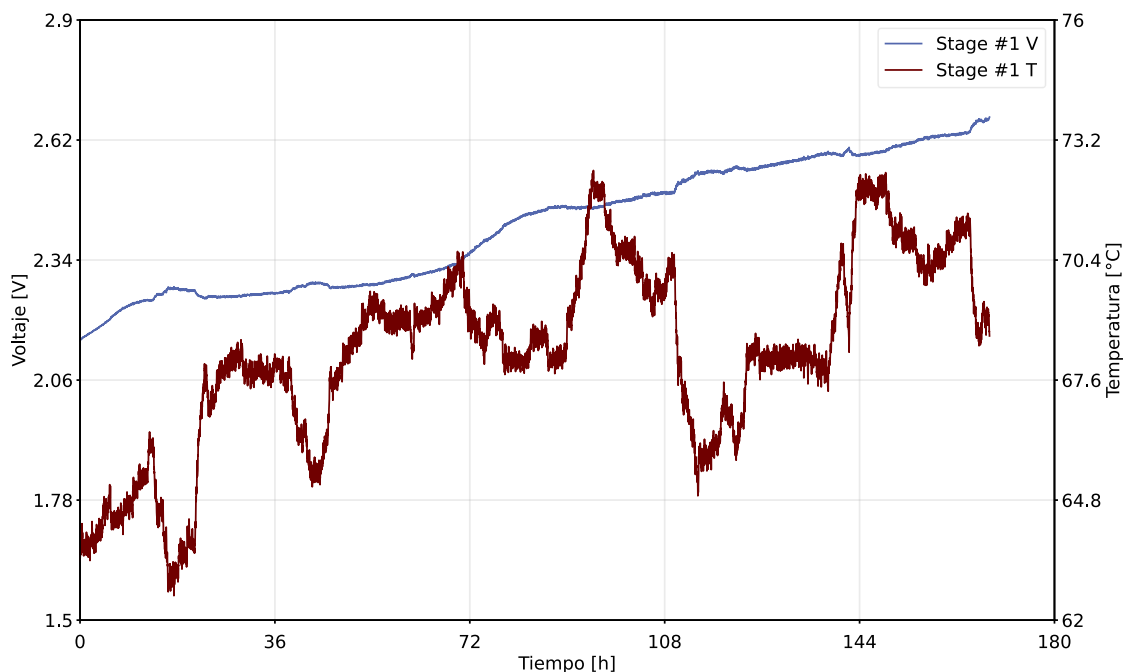


Figura 26 – Evolución de temperatura y voltaje en función del tiempo durante el periodo de operación galvanostática a 19A durante 168h para la etapa 1 de la segunda experiencia.

Durante esta etapa, se observa un incremento progresivo del potencial de la celda a lo largo del tiempo. En particular, el voltaje aumenta desde 2,15 V al inicio del ensayo hasta 2,67 V al cabo de la primera semana de operación continua. Este comportamiento indica un deterioro gradual del desempeño electroquímico de la MEA bajo condiciones de corriente constante, asociado a un incremento de los sobrepotenciales de la celda. A diferencia de lo observado en la Experiencia 1, donde se registraron variaciones abruptas asociadas a la falla, en este caso la evolución del voltaje es continua, sin evidenciar inestabilidades. A partir de un ajuste lineal de la evolución del voltaje en función del tiempo, considerando todo el

rango de operación, se estimó una tasa de degradación promedio de aproximadamente 2.950 $\mu\text{V/h}$.

En paralelo, la evolución de la temperatura presenta variaciones a lo largo del tiempo, con incrementos y descensos graduales en distintos puntos del ensayo (observables en escalas de varias horas). En contraste con la Experiencia 1, donde se registró una disminución abrupta de la temperatura vinculada a la incorporación de los ventiladores, en este caso no se aprecian cambios bruscos. No obstante, sobre estas fluctuaciones se distingue una tendencia general creciente de la temperatura con el tiempo.

En conjunto, ambos comportamientos muestran una evolución gradual y acoplada del voltaje y la temperatura a lo largo de la primera etapa de degradación acelerada. A diferencia de la experiencia previa, en la cual se produjo una falla durante la primera semana de operación, en este caso la celda se mantuvo operativa durante todo el período analizado lo que sugiere que las modificaciones implementadas contribuyeron a una operación más estable. Sin embargo, se observa una acumulación de calor que no es completamente compensada por los mecanismos de disipación adoptados.

Segunda etapa

La Figura 27 muestra el comportamiento del voltaje y la temperatura a lo largo de la segunda etapa de la Experiencia 2.

Al comienzo de esta etapa se registra un voltaje de celda elevado, cercano a 2,8 V, observándose una rápida disminución durante las primeras horas de operación hasta llegar a un valor alrededor de los 2,5 V. Posteriormente, se observa una tendencia creciente del potencial, aunque con una pendiente menor que la registrada en la primera semana de degradación. Aproximadamente a partir de las 60 – 70 h, la señal de voltaje comienza a mostrar un ruido apreciable y creciente, con oscilaciones cada vez más pronunciadas. Finalmente, se evidencia una caída abrupta del potencial, indicando la ocurrencia de una nueva falla, probablemente asociada a un cortocircuito interno.

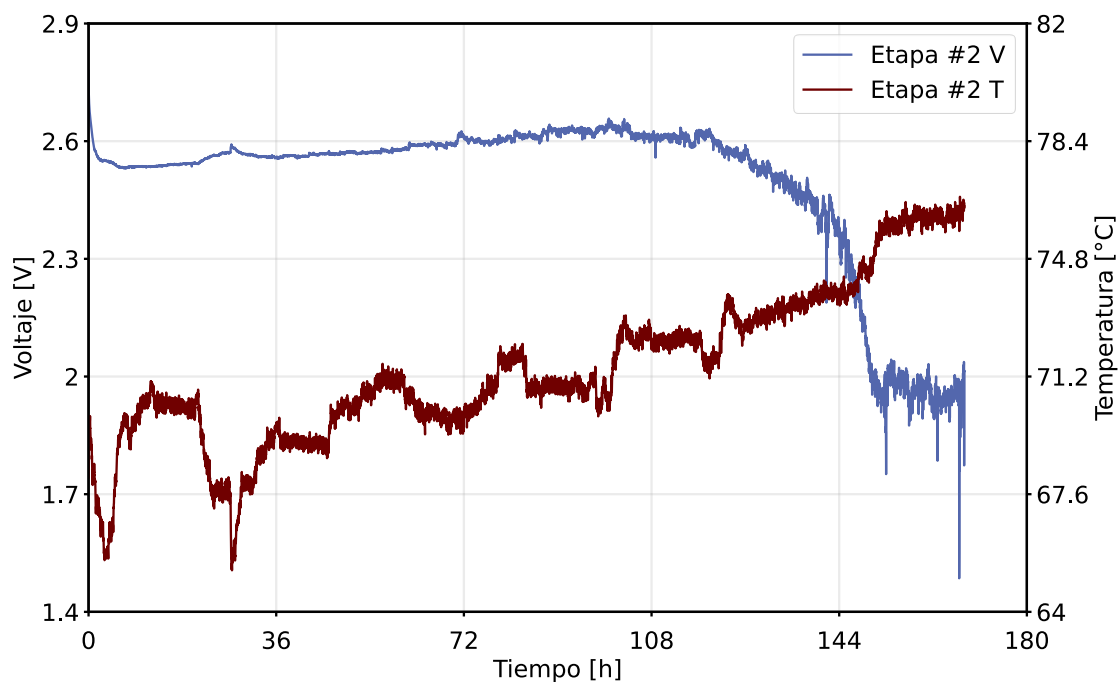


Figura 27 – Evolución de temperatura y voltaje en función del tiempo durante el periodo de operación galvanostática a 19A durante 168h para la etapa 2 de la segunda experiencia.

En cuanto a la temperatura, esta muestra una tendencia ascendente durante toda la etapa, alcanzando valores del orden de 76°C. Este aumento es particularmente relevante, ya que sugiere una acumulación progresiva de calor en la celda, lo que podría estar acelerando los mecanismos de degradación. A su vez, el incremento de temperatura puede inducir estrés térmico en la MEA debido a gradientes locales de temperatura, favoreciendo la formación de microfisuras y comprometiendo la integridad estructural de la membrana.

5.3.Resultados de EDXRF

5.3.1. Muestra MEA lado catódico

Se analizó el lado catódico de la MEA en cuatro puntos seleccionados, tal como se muestra en la Figura 28.

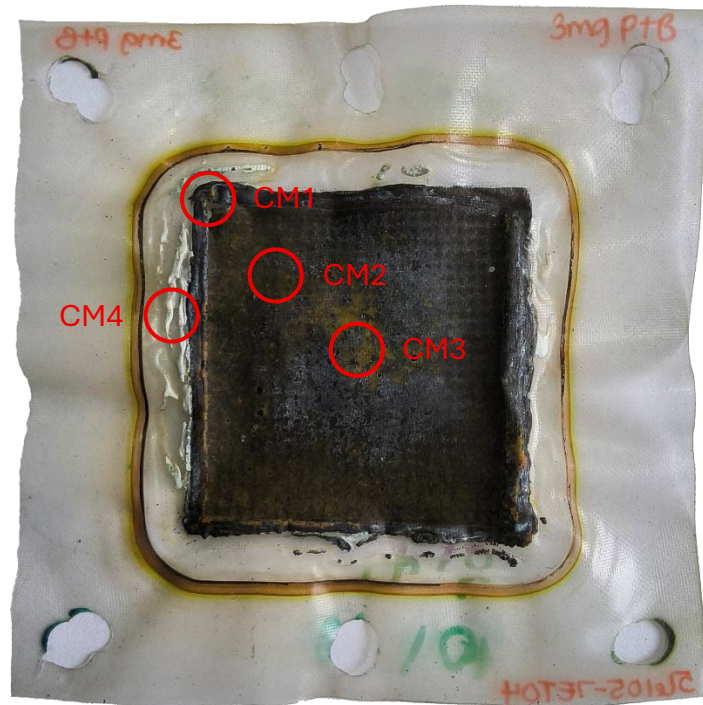


Figura 28– Ensamble membrana electrodo – Lado catódico.

En la Tabla 8 se presentan los tres elementos mayoritarios detectados en cada punto analizado (CM1, CM2, CM3 y CM4).

Tabla 8– Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en cada punto ensayado (CM1, CM2, CM3 y CM4).

CM1	CM2	CM3	CM4
▪ Cu: 51,7%	▪ Cu: 59,4%	▪ Pt: 49,3%	▪ Zn: 56,9%
▪ Pt: 32,9%	▪ Pt: 26,4%	▪ Cu: 36,4%	▪ S: 38,3%
▪ Zn: 7,8 %	▪ Zn: 8,3%	▪ Zn: 8,9%	▪ Ni: 2,4%

En comparación con la primera experiencia, se observa un incremento significativo del contenido de cobre y zinc en todos los puntos analizados. Mientras que en la experiencia anterior la concentración máxima de cobre en los puntos analizados alcanzaba aproximadamente 35 %, en este caso se registraron valores de hasta 59,4 % (punto CM2), lo que sugiere una deposición metálica más intensa sobre la superficie catódica. Por otra parte, en el punto CM4, correspondiente al perímetro de la muestra, el contenido de zinc alcanza aproximadamente 56,9 %. Estos resultados indican que, en la segunda experiencia, la contaminación por cobre y zinc fue más severa que en la primera.

A partir de estos resultados, se identificaron los fittings como una posible fuente de contaminación. Para las conexiones de agua y gases del banco experimental se utilizaron fittings genéricos como el que se muestra en la Figura 29. Si bien estos componentes se encuentran catalogados comercialmente como “bronce

cromado”, un análisis preliminar por XRF indicó que en realidad están fabricados en latón niquelado.



Figura 29 – Fitting genérico utilizado en el banco de pruebas.

El análisis XRF realizado sobre uno de los fittings arrojó los resultados que se presentan en la Tabla 9, los cuales respaldan la hipótesis de que estos componentes constituyen la fuente de la contaminación observada.

Tabla 9 – Resultados de análisis XRF sobre el fitting de ingreso de agua al banco de pruebas.

	%	Error
Cu	52.487	0.183
Zn	35.881	0.167
Ni	6.786	0.061
Pb	2.95	0.066
Sn	0.799	0.023
Fe	0.793	0.026
Ti	0.098	0.039
Si	0.082	0.023
Mn	0.035	0.011
Sb	0.032	0.009

Si bien se trata de una pieza genérica, este análisis preliminar sugiere que corresponde a un fitting de latón plomado tipo CW614N (CuZn39Pb3) con recubrimiento de níquel, lo que resulta consistente, en principio, con lo observado en los múltiples puntos de la muestra en los que se detectaron estos elementos.

5.3.2. Muestra MEA lado anódico

En el lado anódico de la MEA se muestrearon nuevamente dos puntos, tal como se muestra en la Figura 30.

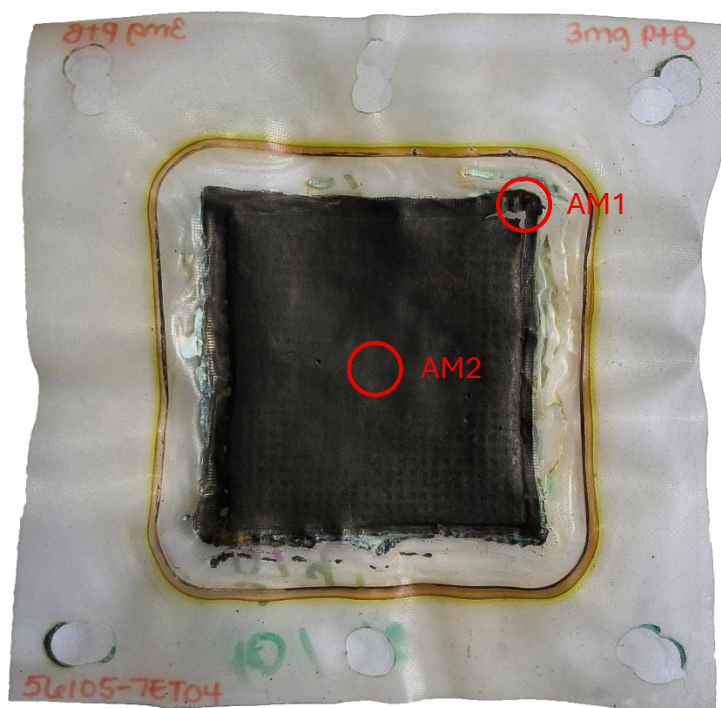


Figura 30- Ensamble membrana electrodo – Lado anódico.

Como se muestra en la Tabla 10, en ambos puntos analizados se detectó una elevada proporción de platino, coherente con la composición del electrocatalizador anódico basado en *platinum black*. Sin embargo, también se observa una presencia significativa de cobre y zinc en ambos puntos.

Tabla 10 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en cada punto ensayado (AM1 y AM2).

AM1	AM2
▪ Pt: 57,7%	▪ Pt: 62,7%
▪ Cu: 29,7%	▪ Cu: 21,1%
▪ Zn: 8,2%	▪ Zn: 9,5%

5.3.3. Muestra PF lado anódico

Para la placa de flujo del lado anódico se seleccionaron cinco puntos de análisis distribuidos en distintas zonas de la muestra, como se observa en la Figura 31, incluyendo el centro, la zona donde se presume que ocurrió un cortocircuito (donde se observa un oscurecimiento), el perímetro y la entrada y salida de agua.

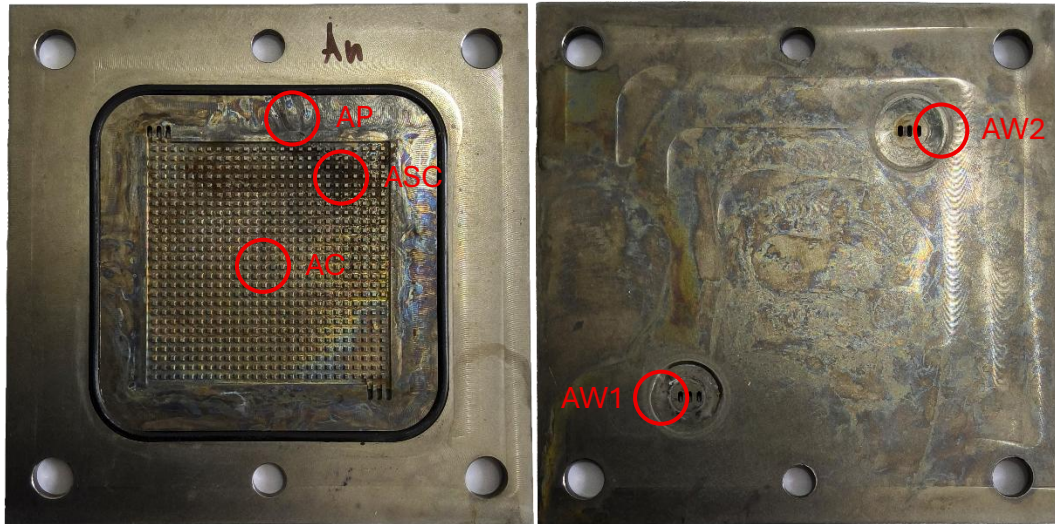


Figura 31 – Placa de flujo – Lado anódico

Tal como se resume en Tabla 11, en todos los puntos analizados el titanio continúa siendo el elemento mayoritario, lo cual resulta consistente con el material base de la placa de flujo. A su vez, se detecta aluminio en varios puntos, lo que sigue respaldando la hipótesis de que la placa se compone de una aleación de titanio con pequeñas proporciones de aluminio. Por otra parte, la detección de zinc en el punto AP (4,9%) sugiere la formación de depósitos en el perímetro, en concordancia con lo observado en la MEA.

Tabla 11 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en cada punto ensayado (ASC, AC, AP, AW1 y AW2).

ASC	AC	AP	AW1	AW2
▪ Ti: 94,1%	▪ Ti: 95,7%	▪ Ti: 93,7%	▪ Ti: 97,7%	▪ Ti: 94,8%
▪ Al: 3,1%	▪ Al: 2,7%	▪ Zn: 4,9%	▪ P: 1,0%	▪ Ni: 1,8%
▪ Pb: 0,93%	▪ Fe: 0,4%	▪ S: 0,7%	▪ Ni: 0,9%	▪ Al: 1,7%

5.3.4. Muestra PF lado catódico

En la placa de flujo del lado catódico se muestrearon los cuatro puntos indicados en la Figura 32.



Figura 32 – Placa de flujo – Lado catódico

Como se observa en la Tabla 12, los puntos CSC, CC y CP presentan una composición compatible con la del material base, con presencia adicional de zinc. Particularmente este metal se presenta en mayor medida en el punto CP que corresponde a la periferia de la placa de flujo.

Por otra parte, en el punto CW el titanio se mantiene como elemento mayoritario, aunque se detecta asimismo contaminación por níquel.

Tabla 12 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en cada punto ensayado (CSC CC, CP y CW).

CSC	CC	CP	CW
▪ Ti: 95,0%	▪ Ti: 95,0%	▪ Ti: 90,5%	▪ Ti: 97,5%
▪ Al: 3,0%	▪ Al: 3,1%	▪ Zn: 7,2%	▪ Ni: 1,3%
▪ Zn: 0,9%	▪ Zn: 1,0%	▪ S: 1,0%	▪ P: 0,8%

5.3.5. Muestra PTL lado anódico

Durante el análisis, se observaron zonas oscurecidas en la capa de difusión anódica, cuya distribución parece coincidir con la ubicación de algo más de una decena de los pines de la placa de flujo como se observa en la Figura 33.



Figura 33 – Capa difusora de gases – Lado anódico

Si bien la presencia de estas zonas oscurecidas sugiere la transferencia de material electrocatalítico hacia la superficie de la PTL, no se realizaron análisis específicos para comprobar esta hipótesis, debido a las limitaciones impuestas tanto por el tamaño de estas regiones como por las técnicas experimentales disponibles. Asimismo, al observar la MEA retroiluminada (Figura 34), es posible identificar a simple vista puntos en los que la membrana se encuentra perforada. Estos puntos presentan una clara correspondencia con las zonas oscurecidas observadas en la PTL.



Figura 34 – Ensamble membrana-electrodo retroiluminado – Lado anódico

Finalmente, el punto muestreado presenta la composición esperada para el fieltro de titanio que compone la PTL sin cantidades significativas de impurezas como se puede ver en la Tabla 13.

Tabla 13 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en el punto PTLA.

PTLA
▪ Ti: 97,0%
▪ Al: 2,6%
▪ Fe: 0,1%

5.3.6. Muestra PTL lado catódico

Sobre la PTL catódica se analizó la zona en la que se infiere la transferencia de material electrocatalizador perteneciente a la MEA, tal como se muestra en la Figura 35.



Figura 35 – Capa difusora de gases – Lado catódico

La suposición parece ser acertada dada la detección de platino sobre el punto muestreado tal como se observa en la Tabla 14 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en el punto PTLC. Tabla 14.

Tabla 14 – Elementos mayoritarios (los tres más abundantes) en el punto PTLC.

PTLC
▪ Ti: 70,3%
▪ Pt: 18,5%
▪ Zn: 10,5%

También se observa la presencia de Zinc sobre la superficie sugiriendo la presencia de este metal en agua y su posterior deposición.

5.4. Resultados análisis de agua

Luego de los eventos de falla observados, se analizaron muestras del agua de recirculación con el objetivo de identificar la presencia de especies solubles no deseadas. Este análisis se incorporó como complemento a la caracterización post mortem por EDXRF, con el fin de evaluar si los elementos detectados sobre la MEA y otros componentes de la celda también estaban presentes en el medio acuoso.

Las determinaciones analíticas se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma inducido por microondas Agilent 4210 con una antorcha estándar, nebulizador inerte OneNeb2 y una cámara de nebulización ciclónica de vidrio. El instrumento funciona con nitrógeno obtenido mediante un generador de nitrógeno Agilent 4107, conectado a un compresor de aire Dürr Technik. Las condiciones de operación del plasma fueron flujo de gas 20 L min⁻¹ y el flujo de gas auxiliar 1,5 L min⁻¹. Los parámetros instrumentales se resumen en la Tabla 15. El flujo de nebulización y la posición de lecturas fueron optimizados utilizando una solución de 5 mg L⁻¹ de Ca, Cu, Fe y Zn. Las señales analíticas se obtuvieron a 393,366; 324,754; 371.993 y 213.857 nm, para Ca, Cu, Fe y Zn respectivamente.

Tabla 15 – Parámetros Instrumentales

Parámetro Instrumental	
Frecuencia de microondas (MHz)	2450
Potencia aplicada al plasma (kW)	1,0
Tiempo de estabilización (s)	10
Corrección de fondo	Auto
Tiempo de lectura (s)	3
Replicados	3
Número de pixeles	3
Velocidad bomba MP AES (rpm)	15
Sistema de introducción de muestra	
Tiempo de toma de muestra (s)	15

Tabla 16 – Resumen de resultados. ND: No detectado, LOD (Ca)=0,02 mg/L, LOD (Cu)=0,003 mg/L, LOD (Fe)=0,007 mg/L, LOD (Zn)= 0,008 mg/L.

	mg/L			
	Ca	Cu	Fe	Zn
Agua (Blanco)	ND	ND	ND	ND
MEA_1_01	ND	(3,719 ± 0,022)	(0,0668 ± 0,0072)	(8,237 ± 0,026)
MEA_2_01	ND	(0,749 ± 0,057)	ND	(3,6859 ± 0,0033)

La presencia de cobre y zinc en el agua de recirculación luego de ambos eventos de falla confirma que el circuito hidráulico estuvo expuesto a contaminación metálica durante la operación (Tabla 16). Estos resultados son consistentes con los análisis por EDXRF, que mostraron la presencia de Cu y Zn sobre la MEA, las placas de flujo y las PTL.

La concentración de cobre y zinc fue mayor en la muestra correspondiente al 02/03/2026 que en la muestra del 29/03/2026 pero esta diferencia no implica necesariamente una contaminación menos severa. En la Experiencia 2 se utilizó un

reservorio de 6 L, frente a los 500 mL empleados en la Experiencia 1, por lo tanto, una misma cantidad total de contaminante liberado al circuito, produciría una concentración mucho menor en la segunda experiencia debido al efecto de dilución.

Además, las diferencias en la duración del periodo de operación entre experiencias pudieron dar lugar a distintos grados de deposición de especies metálicas liberadas al agua sobre la MEA u otros componentes de la celda. Esta hipótesis permitiría explicar por qué, pese a presentar menores concentraciones metálicas en el agua que la Experiencia 1, la Experiencia 2 mostró en los análisis post mortem una contaminación superficial más intensa sobre la MEA catódica. Por tanto, la concentración medida en el agua no necesariamente refleja la contaminación total movilizadora en el sistema, sino únicamente la fracción que permaneció en fase acuosa.

El fluoruro en agua se determinó mediante un electrodo selectivo a ion Fluoruro (ISE de estado sólido). Para esta determinación se preparó una curva de calibración a partir de una disolución stock de fluoruro comercial (Merck-CetriPUR NaF 1000 mg/L) mediante diluciones apropiadas con agua ultrapura (concentraciones en el rango de 0-20 mg /L - 5% m/m de Tissab II como tampón de fuerza iónica total (TISAB) para controlar el pH y la fuerza iónica y evitar interferencias). La relación entre el potencial medido (mV) y el logaritmo de la concentración de fluoruro sigue la ecuación de Nernst, obteniéndose una recta de calibración con alta linealidad ($R^2 \approx 0,999$) y una pendiente cercana al valor teórico ($\approx -56,45$ mV), lo que indica buen comportamiento del electrodo. A partir de esta recta ($y = -56,45x + 122,16$), se interpola la concentración de fluoruro en las muestras y un blanco de agua ultrapura. Se toman 45 mL de la muestra (o blanco) y se lleva a 50 mL con Tissab II.

Tissab II comercial: En su formulación típica, el TISAB II contiene ácido acético/acetato como sistema tampón, cloruro de sodio para mantener la fuerza iónica constante y un agente complejante como CDTA (ácido ciclohexilendiaminotetraacético) para evitar interferencias como el aluminio o Fe(III), pH final 5-5,5.

Para la muestra de agua del experimento 1 el resultado fue 11,4 ppm (volumen total 500ml) y 1,2 ppm para la experiencia 2 (volumen total 6lt).

5.5. XRD

5.5.1 Difractómetro

Rigaku MiniFlex 600-C, Cu (40 kV / 15 mA), Bragg-Brentano θ -2 θ , detector D/tex Ultra2 1D, paso 0.01°, rango 3-90°, $\lambda_{K\alpha 1} = 1.54059$ Å.

5.5.2 Resultados Rietveld

5.5.2.1 Fases refinadas

Muestra	Fase	a (Å)	V (Å ³)	wt (%)	D (nm)	RF (%)
MEA_1_01_anodo-5	Pt fcc	3.9274(2)	60.580(9)	100	9.92	1.14
MEA_1_01_anodo-5	(sin fase)* ^{2ª}	—	—	0	—	—
MEA_1_01_catodo-	Pt fcc	3.9121(2)	59.872(9)	100	9.24	1.33
MEA_2_01_anodo	Pt fcc	3.9133(2)	59.927(9)	99.8(1)	11.6	2.18
MEA_2_01_anodo	Cu ₂ O cuprite*	4.2696	77.83	0.2(1)	—	28.92
MEA_2_01_catodo-	Cu ₂ O cuprite (mayor)	4.2726(3)	78.00(1)	93.3(2)	—	15.07

(*) Modelo = Pt_fcc + Cu₂O_cuprite + Cu_metal. Las fases minoritarias se refinaron solo en escala; celda y átomos fijos en valor de referencia salvo la fase mayoritaria. La columna "a" de las filas minoritarias muestra el valor de referencia.

5.5.2.2 Comparación pre vs post (Pt black)

Muestra		a_Pt (Å)	D_Pt (nm)	Rwp (%)	Notas
MEA_1_01 POST	ánodo	3.9274(2)	9.9	4.95	Pt visto por penetración
MEA_1_01 POST	cátodo	3.9121(2)	9.2	4.47	Pt black normal
MEA_2_01 POST	ánodo	3.9133(2)	11.6	4.73	Pt visto por penetración
MEA_2_01 POST	cátodo	Cu ₂ O domin.	—	7.30	Cu ₂ O 93 %, ver §5.5

Los parámetros Pt post-op están dentro del rango del Pt black fresco del proyecto (a = 3.92 ± 0.014 Å, D = 7.7-12.1 nm). No hay evidencia de evolución estructural del Pt durante operación.

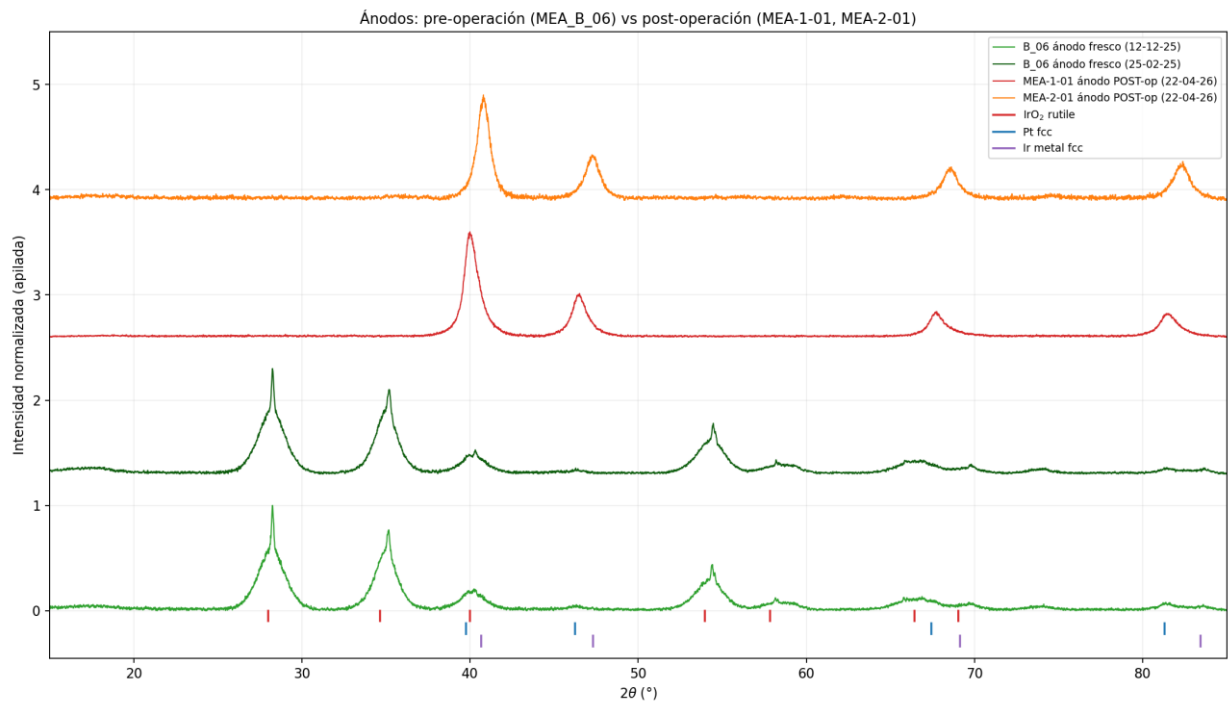
5.5.3 Interpretación cualitativa por componente

5.5.3.1 Ánodos: Pt black

Ambos ánodos refinan a Pt black puro: MEA_1_01 Pt fcc monofásico (100 wt%) y MEA_2_01 Pt fcc 99.8 wt% + trazo Cu₂O 0.2 wt%.

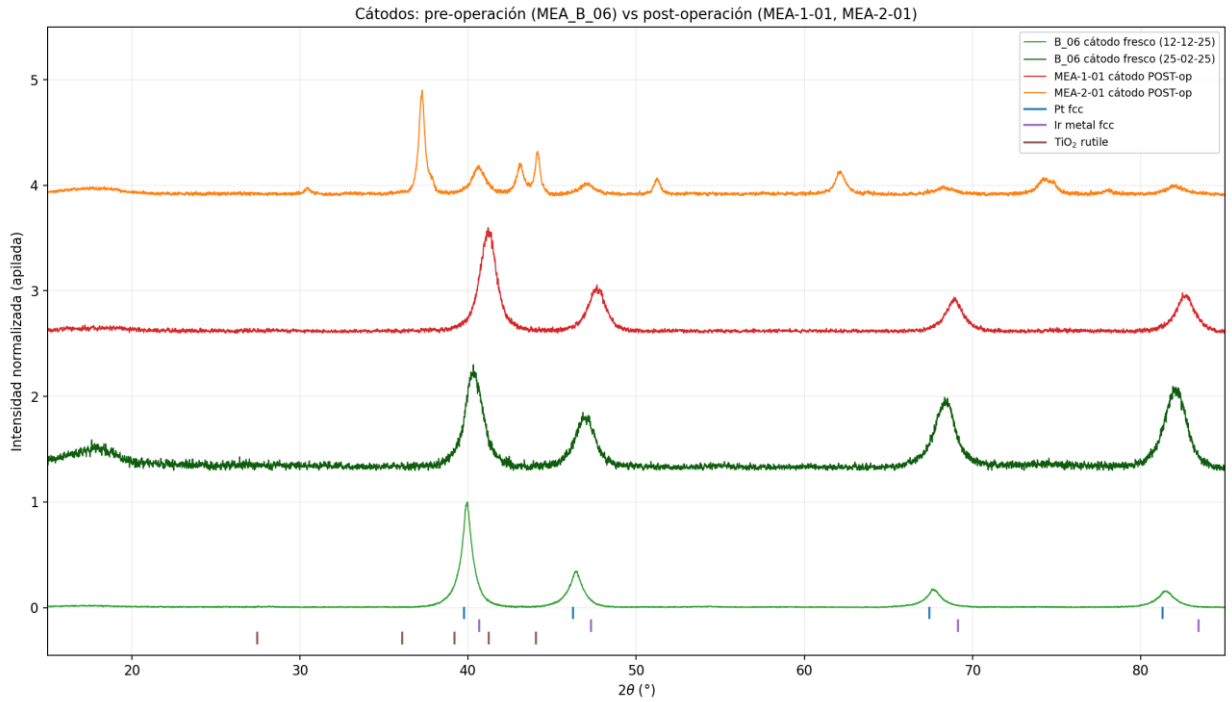
El parámetro de celda y el tamaño de cristalita del Pt black post-op ($a \approx 3.913\text{-}3.927$ Å, $D \approx 9\text{-}12$ nm) están dentro del rango del Pt black fresco del proyecto, sin evidencia de evolución estructural del Pt durante la operación. El Sample Shift se refinó de forma independiente y absorbe el desplazamiento vertical de la membrana blanda.

El trazo de 0.2 wt% Cu₂O en el ánodo de MEA_2_01 está al nivel de ruido del modelo.



5.5.3.2 Cátodo MEA_1_01, Pt black

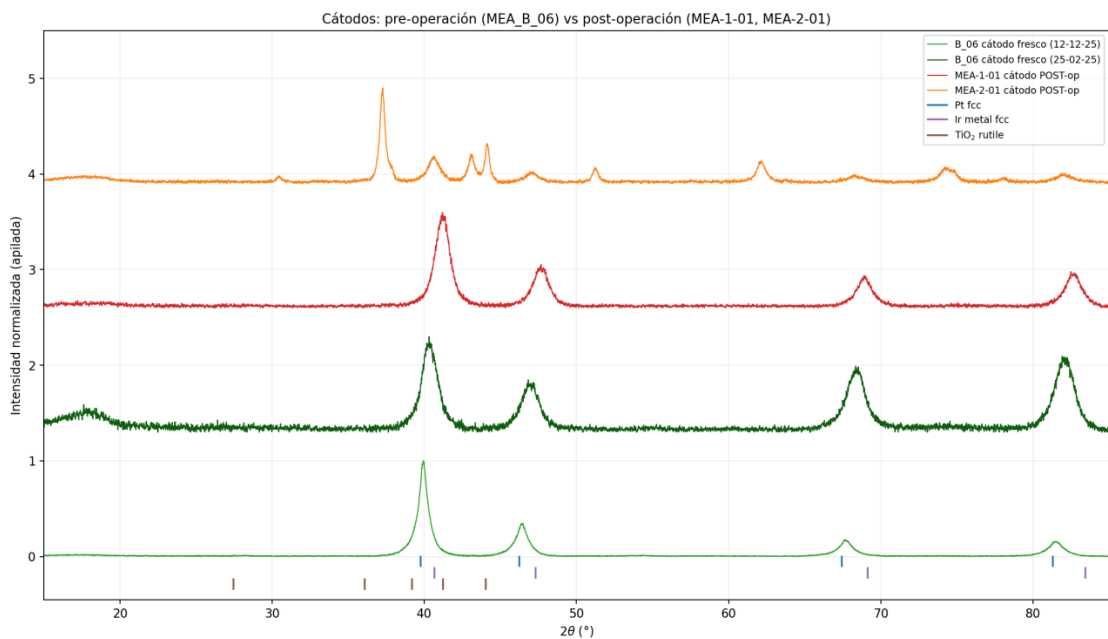
Refinamiento monofásico Pt, $R_{wp} = 4.47\%$, $GoF = 2.13$, $a_{Pt} = 3.9121(2)$ Å, $D = 9.2$ nm. Sin fases adicionales detectables. Compatible con Pt black sin degradación química, en línea con la fenomenología fresca del B-series.



Figura,- Difractogramas pre y post-operación, indicando las reflexiones de fases de referencia para determinación cualitativa de fases.

5.5.3.3 Cátodo MEA_2_01

El refinamiento ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu} + \text{Pt}$) cuantifica Cu_2O 93.3 wt% + Cu metal 4.1 wt%. La presencia de Cu_2O y Cu metal confirma contaminación con cobre, probablemente por arrastre de un contacto eléctrico, placa bipolar o conexión del stack durante operación.



Figura,- Difractogramas pre y post-operación, indicando las reflexiones de fases de referencia para determinación cualitativa de fases.

Los estudios por DRX confirmaron cristalográficamente la contaminación metálica. En el lado catódico de la segunda MEA, el refinamiento Rietveld identificó cuprita (Cu_2O , grupo espacial Pn-3m, $a = 4.2726(3) \text{ \AA}$) como fase mayoritaria (93,3 % en peso), acompañada de cobre metálico (4,1 %) y Pt residual (2,7 %), evidencia directa de un depósito masivo de cobre formado en condiciones reductoras y coherente con el $\approx 59 \%$ de Cu medido por EDXRF. El zinc no generó reflexiones cristalinas detectables pese a su elevada señal por EDXRF, lo que indica depósitos amorfos o de baja cristalinidad. Las capas catalíticas restantes presentaron Pt fcc nanocristalino (Pt-black, tamaño de cristalita ≈ 8 a 10 nm por Scherrer) sin fases de cobre.

6. Discusión

Las dos experiencias analizadas se realizaron utilizando MEAs de iguales características nominales. En ambos casos se empleó una membrana Tion5-W con electrocatalizador de platinum black en ánodo y cátodo, con la misma carga nominal y perteneciente a la misma tanda de producción. Por lo tanto, las diferencias observadas entre ambas experiencias no pueden atribuirse, en primera instancia, a cambios deliberados en la composición de la MEA, sino principalmente a las condiciones operativas implementadas y a la evolución del sistema durante el ensayo.

La principal diferencia entre las experiencias correspondió a las modificaciones introducidas en el circuito de agua y en la refrigeración del banco experimental. En la experiencia realizada con la MEA_2_01 se aumentó el caudal de agua de $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $55,97 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, es decir, más de 46 veces respecto a la experiencia inicial. Asimismo, se incrementó el volumen del reservorio de 500 mL a 6 L y se incorporó un sistema de ventilación de mayor capacidad, operado mediante una fuente regulable. Estas modificaciones tuvieron como objetivo mejorar la remoción de calor, reducir la acumulación local de gases y aumentar la estabilidad operativa durante los períodos prolongados de operación galvanostática.

En términos macroscópicos, estos cambios permitieron extender el tiempo de operación antes de la falla catastrófica. Mientras que la MEA_1_01 presentó una falla durante la primera etapa de degradación, la MEA_2_01 completó una primera semana de operación continua y falló recién durante la segunda etapa. Este resultado sugiere que el aumento del caudal, el mayor volumen de reservorio y la mejora en la ventilación contribuyeron a una operación más estable. Sin embargo,

dichas modificaciones no fueron suficientes para evitar el deterioro progresivo del ensamble ni la ocurrencia final de una falla compatible con un cortocircuito interno.

En ambos casos, la operación galvanostática estuvo acompañada por un incremento del voltaje de celda, lo que evidencia una pérdida progresiva de desempeño electroquímico bajo corriente constante. Este aumento del potencial indica que, para sostener la misma demanda de corriente, la celda requirió sobrepotenciales cada vez mayores. En paralelo, se observó una tendencia creciente de la temperatura, seguida finalmente por una caída abrupta del potencial. Esta secuencia resulta consistente con un proceso de degradación acumulativa que culmina en la formación de un camino conductor interno o en un daño localizado severo de la membrana.

Los análisis post mortem por EDXRF mostraron la presencia anómala de cobre, zinc y otros metales sobre los componentes de la celda, especialmente sobre las MEAs. En ambas experiencias se detectaron Cu y Zn en zonas donde estos elementos no forman parte de la composición esperada del ensamble. La contaminación fue particularmente severa en la MEA_2_01, sobre todo en el lado catódico, donde se registraron proporciones relativas de cobre y zinc de hasta aproximadamente 59 % y 57 %, respectivamente. Esta mayor acumulación superficial, pese a las mejoras operativas implementadas, constituye una evidencia relevante de que el sistema continuó expuesto a una fuente externa de contaminación metálica.

Aunque el aumento del volumen del reservorio tiende a disminuir las concentraciones medidas en solución por efecto de dilución, la operación prolongada favorece el transporte continuo de especies metálicas hacia la celda y su acumulación progresiva sobre la MEA. La mayor severidad de los depósitos observados en la MEA_2_01 puede explicarse por el mayor tiempo de operación previo al evento de falla. En este sentido, la concentración de metales en el agua no debe interpretarse como una medida directa de la contaminación total movilizada en el sistema, ya que una fracción significativa de las especies liberadas puede haber sido retenida o depositada sobre los componentes internos de la celda.

Esta interpretación es coherente con los resultados del análisis químico del agua de recirculación. Las muestras tomadas luego de ambos eventos de falla mostraron presencia de cobre y zinc, mientras que estos elementos no fueron detectados en el blanco de agua. Las concentraciones medidas fueron mayores en la muestra correspondiente a la MEA_1_01, sin embargo, esta comparación debe realizarse considerando que en la primera experiencia se utilizó un reservorio con un volumen total aproximadamente 12 veces mayor en la segunda. Por lo tanto, una misma cantidad total de contaminante liberado al circuito produciría una concentración considerablemente menor en la segunda experiencia. La presencia de Cu y Zn en

ambas muestras confirma, no obstante, que la contaminación metálica no fue un evento aislado ni exclusivo de una única corrida experimental.

La fuente más probable de contaminación corresponde a los fittings genéricos instalados en el circuito hidráulico. Aunque estos componentes estaban catalogados comercialmente como “bronce cromado”, el análisis XRF realizado sobre uno de ellos mostró una composición mayoritaria de cobre y zinc, con presencia adicional de níquel, plomo y estaño. Esta composición es compatible con un latón plomado con recubrimiento superficial de níquel, y resulta consistente con los elementos detectados posteriormente sobre la MEA, las placas de flujo, las PTL y el agua de recirculación.

El uso de agua ultrapura en recirculación puede favorecer la lixiviación y concentración de especies metálicas desde componentes de composición inadecuada, especialmente cuando existen recubrimientos superficiales imperfectos, zonas expuestas por desgaste o materiales base susceptibles a corrosión o disolución parcial. En el contexto de una celda PEM, estas especies pueden ser transportadas hacia el interior de la celda y entrar en contacto con la MEA. Su deposición podría verse favorecida especialmente en el compartimento catódico, donde el potencial es particularmente reductor. Esto permite explicar la mayor presencia relativa de depósitos metálicos observada sobre el lado catódico de la MEA, así como la detección simultánea de Cu y Zn en el agua y en distintos componentes del sistema.

6.1. Secuencia propuesta de falla

A partir de los resultados electroquímicos, los análisis post mortem por EDXRF y la determinación de metales en el agua de recirculación, se propone que la falla observada responde a un mecanismo progresivo de contaminación metálica, deposición localizada y daño térmico/electroquímico de la membrana. La secuencia planteada no debe interpretarse como una sucesión estrictamente lineal de eventos independientes, sino como un conjunto de procesos acoplados que pudieron retroalimentarse durante la operación galvanostática prolongada.

En primer lugar, el agua ultrapura en recirculación habría entrado en contacto con fittings genéricos de latón plomado con recubrimiento superficial de níquel. Debido a la baja conductividad iónica del agua ultrapura y a su tendencia a disolver especies desde materiales incompatibles o superficies parcialmente expuestas, estos componentes pudieron actuar como fuente de liberación de cobre, zinc, níquel, plomo y otros metales en menor proporción. Esta hipótesis es consistente con la composición determinada por XRF en el fitting analizado y con la presencia posterior de Cu y Zn en el agua de recirculación.

Una vez liberadas al circuito hidráulico, las especies metálicas fueron transportadas hacia la celda PEM por el flujo de agua recirculante. De esta forma, pudieron alcanzar las placas de flujo, las capas porosas de transporte y la MEA. La detección de cobre y zinc tanto en el agua como sobre diferentes componentes internos de la celda indica que la contaminación no permaneció únicamente en fase acuosa, sino que también fue retenida o depositada en superficies sólidas durante la operación.

Bajo condiciones electroquímicas reductoras, la deposición de estas especies pudo verse favorecida sobre la MEA, particularmente en el lado catódico. Este compartimento presenta un entorno más reductor, por lo que los iones metálicos transportados por el sistema podrían reducirse y formar depósitos metálicos o especies poco solubles sobre la superficie del electrodo, en la interfaz catalizador–membrana o en zonas próximas a la PTL. La mayor proporción relativa de Cu y Zn detectada en el lado catódico de las MEAs respalda esta interpretación.

La acumulación localizada de depósitos metálicos puede generar heterogeneidades en la distribución de corriente y modificar las propiedades eléctricas y de transporte en regiones específicas del ensamble. En particular, la presencia de especies metálicas conductoras puede favorecer caminos de conducción electrónica parcial, zonas de mayor densidad de corriente local o contactos no deseados entre componentes. Estas regiones actuarían como puntos críticos dentro de la MEA, aumentando la probabilidad de degradación localizada.

Como consecuencia, las zonas contaminadas podrían experimentar sobrecalentamientos locales. Este efecto puede intensificarse si coincide con regiones de menor contacto líquido, acumulación de burbujas, peor remoción de calor o distribución no uniforme del flujo. En esas condiciones, el aumento local de temperatura no necesariamente se reflejaría de forma directa en la temperatura global medida, pero sí podría inducir daño localizado en la membrana y en las capas catalíticas.

El daño térmico y electroquímico acumulado sobre la membrana pudo producir pérdida de integridad mecánica, adelgazamiento local, microfisuras o perforaciones. La presencia de puntos visibles de daño y zonas compatibles con transferencia de material entre MEA y PTL sugiere que, al menos en algunas regiones, el deterioro alcanzó un grado suficiente como para comprometer la función separadora de la membrana.

Finalmente, una vez comprometida la integridad de la MEA, pudo formarse un camino conductor interno entre ambos electrodos. Este cortocircuito interno explicaría la caída abrupta del potencial observada experimentalmente durante los eventos de falla. En este marco, el aumento progresivo del voltaje previo a la falla se interpreta como evidencia del deterioro acumulativo del desempeño

electroquímico, mientras que la caída repentina del potencial corresponde al evento terminal asociado al daño localizado irreversible de la membrana.

6.2. Rol de las burbujas y de la distribución de flujo

La inspección visual de las MEAs luego de los eventos de falla sugiere que el daño fue más significativo en la región superior de la celda. Esta zona coincide con el área donde resulta más probable la acumulación de los gases generados durante la electrólisis.

La presencia local de burbujas puede reducir el contacto líquido con la MEA, dificultar la hidratación de la membrana y disminuir la eficiencia de remoción de calor. Como consecuencia, pueden generarse zonas de mayor resistencia local, distribución no uniforme de corriente y sobrecalentamiento localizado. Estos efectos serían especialmente relevantes en regiones donde la geometría del flujo favorezca la retención de gas.

En las experiencias analizadas, este fenómeno probablemente actuó en conjunto con la contaminación metálica observada. Los depósitos de Cu y Zn pudieron generar heterogeneidades eléctricas e interfaciales, mientras que la acumulación de gas pudo intensificar localmente el aumento de temperatura y resistencia. Esta interacción entre contaminación metálica, generación de burbujas, distribución de flujo y transferencia de calor podría explicar la localización preferencial del daño y la evolución hacia una falla compatible con cortocircuito interno.

7. Acciones correctivas y recomendaciones

7.1. Reemplazo de componentes incompatibles

La acción correctiva principal consiste en reemplazar todos los componentes del circuito hidráulico que contengan cobre, zinc, plomo, níquel expuesto o aleaciones de composición comercial incierta. En particular, deben retirarse los fittings genéricos de latón niquelados que estén en contacto directo con el agua ultrapura o con las corrientes de salida de la celda.

Estos componentes deberían sustituirse por materiales compatibles con agua ultrapura, operación a temperatura moderada y condiciones electroquímicas exigentes. En este sentido, se recomienda avanzar con el uso de fittings Swagelok de acero inoxidable 316 o equivalentes.

Además del reemplazo de fittings, se recomienda revisar todos los elementos del circuito que puedan estar en contacto con el agua, incluyendo conectores, adaptadores, válvulas, reservorios, mangueras y accesorios auxiliares. El objetivo debe ser asegurar que no permanezcan puntos potenciales de lixiviación metálica en el sistema.

7.2.Limpieza y acondicionamiento del circuito

Antes de realizar nuevos ensayos de degradación, el circuito hidráulico debe ser limpiado y acondicionado para remover posibles residuos metálicos remanentes. Este procedimiento debería realizarse luego del reemplazo de los componentes incompatibles y antes de instalar una nueva MEA en la celda.

Se recomienda desmontar los componentes críticos, lavar el circuito con agua ultrapura y realizar una recirculación prolongada sin MEA instalada. El primer volumen de lavado debería descartarse, ya que puede arrastrar contaminantes acumulados en tuberías, conexiones o superficies internas. Posteriormente, debería tomarse una muestra del agua recirculada para determinar la presencia de Cu, Zn, Ni, Fe y Pb.

Si se detectan concentraciones significativas de estos elementos, el lavado debe repetirse hasta alcanzar valores compatibles con la operación del ensayo. De esta forma, se reduce el riesgo de iniciar una nueva experiencia con contaminación residual proveniente de corridas anteriores.

7.3.Controles analíticos previos y posteriores

Para futuros ensayos se recomienda incorporar controles analíticos sistemáticos del agua de recirculación. Estos controles permitirían distinguir entre contaminación presente desde el inicio, lixiviación progresiva desde el circuito hidráulico y liberación de especies asociada a eventos de degradación o falla.

Como mínimo, se sugiere analizar el agua de alimentación inicial, el agua recirculada sin operación electroquímica, el agua luego de la activación, el agua al finalizar cada bloque de degradación y el agua luego de una eventual falla o interrupción del ensayo. Los elementos mínimos a controlar deberían ser Ca, Cu, Zn, Ni, Fe y Pb, manteniendo en paralelo la determinación de fluoruro como indicador indirecto de degradación de la membrana.

Este esquema de muestreo permitiría construir una evolución temporal de la contaminación del sistema y relacionarla con los cambios observados en el desempeño electroquímico. Además, facilitaría la identificación temprana de problemas antes de alcanzar condiciones de daño irreversible.

7.4.Mejoras en diagnóstico post mortem

También se recomienda estandarizar el análisis post mortem de futuras MEAs y componentes de celda. Para ello, debería registrarse fotográficamente cada componente antes y después del desensamble, manteniendo la orientación exacta de la MEA respecto a las entradas, salidas y posición superior/inferior de la celda.

El análisis por EDXRF debería realizarse siguiendo una grilla de puntos predefinida, complementada con puntos adicionales en zonas visualmente alteradas. Este criterio permitiría distinguir entre contaminación generalizada, depósitos localizados y transferencia mecánica de material durante el desensamble.

Asimismo, en caso de detectarse nuevamente contaminación metálica, debería ampliarse el análisis a otros elementos del banco experimental, incluyendo tuberías, reservorio, fittings retirados y agua retenida en distintas zonas del circuito. Esta información permitiría identificar con mayor precisión la fuente de contaminación y evaluar la eficacia de las acciones correctivas implementadas.

8. Conclusiones

En este informe se analizaron dos eventos de falla ocurridos durante la operación prolongada de una celda de electrólisis PEM equipada con MEAs comerciales de iguales características nominales. En ambos casos se observó un aumento progresivo del voltaje durante la operación galvanostática a 19 A, acompañado por una tendencia creciente de la temperatura y seguido por una caída abrupta del potencial. Este comportamiento es compatible con un deterioro acumulativo del sistema que culmina en un cortocircuito interno asociado al daño localizado de la membrana.

Las modificaciones implementadas en la segunda experiencia, principalmente el aumento del caudal de agua, el mayor volumen de reservorio y la mejora del sistema de ventilación, permitieron extender el tiempo de operación antes de la falla. Mientras que la MEA_1_01 falló durante la primera etapa de degradación, la MEA_2_01 completó una primera semana de operación y falló durante la segunda.

Los análisis electroquímicos mostraron un deterioro del desempeño de la celda, reflejado en el aumento del voltaje de operación y en cambios en la respuesta de impedancia. A su vez, los análisis post mortem por EDXRF evidenciaron la presencia anómala de cobre y zinc sobre la MEA y otros componentes internos.

El análisis del agua de recirculación confirmó la presencia de cobre y zinc luego de ambos eventos de falla, mientras que estos elementos no fueron detectados en el agua de alimentación original. La fuente más probable de esta contaminación corresponde a los fittings genéricos del circuito hidráulico, catalogados comercialmente como “bronce cromado”, pero cuya composición resultó compatible con un latón plomado con recubrimiento superficial de níquel.

A partir de estos resultados, se propone que el agua ultrapura en recirculación favoreció la lixiviación de especies metálicas desde componentes no compatibles con el circuito. Estas especies fueron transportadas hacia la celda y pudieron depositarse preferentemente sobre la MEA, en particular en el lado catódico. La

acumulación de depósitos metálicos, combinada con posibles zonas de acumulación de gas y menor remoción de calor, pudo favorecer heterogeneidades locales de corriente, formación de puntos calientes y daño progresivo de la membrana hasta producir el cortocircuito interno observado.

Como acción correctiva principal, se recomienda eliminar del circuito hidráulico todos los componentes de latón, bronce, niquelados, cromados o de composición incierta que estén en contacto con agua ultrapura, reemplazándolos por materiales compatibles como acero inoxidable 316, titanio o polímeros adecuados. Además, antes de continuar con nuevos ensayos prolongados, se recomienda limpiar y acondicionar el circuito, verificar la ausencia de contaminación metálica residual y establecer controles analíticos periódicos del agua de recirculación.

9. Bibliografía

- [1] G. Tejera, R. Rojas, E. Teliz, y V. Diaz, «PEM electrolysis: Degradation study of N1110 assemblies for the production of green hydrogen», *Electrochimica Acta*, vol. 500, p. 144716, oct. 2024, doi: 10.1016/j.electacta.2024.144716.
- [2] G. Tejera, E. Teliz, R. Faccio, L. Fernández-Werner, y V. Diaz, «Degradation pathways in PEM water electrolyzers: Insights from Nafion™ N115 membranes with Pt black and Ir–Ru oxide catalysts», *Fuel*, vol. 410, p. 137919, abr. 2026, doi: 10.1016/j.fuel.2025.137919.
- [3] T. Malkow, G. Tsotridis, A. Pilenga, y European Commission, Eds., *EU harmonised test procedure: electrochemical impedance spectroscopy for water electrolysis cells*. Luxembourg: Publications Office, 2018. doi: 10.2760/8984.
- [4] Mohsen, «Optimization of control strategies of degradation management for power-to-power systems», PhD thesis, Politecnico di Torino, Torino, Italy, 202d. C.
- [5] T. Malkow, G. Tsotridis, G. De Marco, y European Commission, Eds., *EU harmonised cyclic voltammetry test method for low-temperature water electrolysis single cells*. Luxembourg: Publications Office, 2018. doi: 10.2760/140687.
- [6] T. Malkow, A. Pilenga, G. Tsotridis, y G. De Marco, *EU harmonised polarisation curve test method for low-temperature water electrolysis*. en EUR, no. 29182. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2018. doi: 10.2760/179509.
- [7] A. Weiß, A. Siebel, M. Bernt, T.-H. Shen, V. Tileli, y H. A. Gasteiger, «Impact of Intermittent Operation on Lifetime and Performance of a PEM Water Electrolyzer», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n.º 8, pp. F487-F497, 2019, doi: 10.1149/2.0421908jes.
- [8] European Commission. Joint Research Centre., *EU harmonized protocols for testing of low temperature water electrolysis*. LU: Publications Office, 2021. doi: 10.2760/58880.

