

DESCRIPCION DEL FALLO EN EL SELLADO EN UNA PILA PEM DE 7 CELDAS

Attila Husar, Maria Serra, Cristian Kunusch*

Institut de Robòtica i Informàtica Industrial, Parc Tecnològic de Barcelona. Edifici U
C. Llorens i Artigas, 4-6, 2a planta, 08028 Barcelona, España

*Laboratorio de Electrónica Industrial Control e Instrumentación, Facultad de Ingeniería, UNLP. Argentina

RESUMEN: Este trabajo presenta los datos y la descripción del fallo de una pila PEM debido a la degradación de su sellado. La pila en cuestión es una pila ElectroChem compuesta de 7 celdas. El cambio inexplicable de ciertas variables como la temperatura, la presión y el voltaje indicó un posible fallo de la pila. La pila se monitorizó durante un periodo de seis horas durante el cual se recogieron datos y, posteriormente, se analizaron los resultados adquiridos concluyendo que el fallo de la pila se debió a una fuga cruzada en el sellado del cátodo en la celda #2. Del análisis del fallo en la pila estudiada se pueden deducir una serie de indicadores que pueden ser utilizadas en su monitorización para evitar daños mayores.

ABSTRACT: This article presents the data and the description of a fuel cell stack that failed due to gasket degradation. The fuel cell under study is a 7 cell ElectroChem stack. The unexplained change in several variables such as temperature, pressure and voltage indicated the possible failure of the stack. The stack was monitored over a six hour period in which data was collected and further analyzed to conclude that the fuel cell stack failed due to a crossover leak on the cathode side gasket of cell #2. In this analysis of the failure of a stack reviled series of indicators that can be utilized in supervision to avoid significant damage.

Palabras clave: Pila PEM, hidrógeno, sellado, fuga, fallo

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas PEM generalmente fallan por tres razones: fallo del sellado, fallo en la membrana, y/o fallo del catalizador. Este trabajo examina de manera tanto analítica como física el fallo del sellado en una pila de 7 celdas. La pila fue probada a diferentes presiones (1 a 5.5 bares), temperaturas (25 a 60°C), humedad relativa (0 a 100%), y corriente (0 a 5 amps). En el cátodo se usaron aire y oxígeno, y en el ánodo solo se usó hidrógeno puro. La pila utilizada es una pila ElectroChem de 7 celdas con una MEA de Nafion 115, una carga de catalizador de 1mg PT/cm² y papel de fibra de carbono tipo Toray utilizado como GDLs. El sellado consiste en un material de silicona de “precision grade” cortado especialmente para el diseño de la placa bipolar. La pila falló aproximadamente después de 20 horas de funcionamiento.

El diseño de la pila está basado en una configuración bipolar donde el cátodo de una celda está conectado eléctricamente con el ánodo de la celda adjunta mientras que el gas está conectado en paralelo a través de los campos de flujo de las placas como se muestra en la Fig. 1.

Los principales componentes de la pila son las MEAs, los sellados en el perímetro de la MEA con una capa de difusión de gas en el centro del ánodo y del cátodo de la MEA, y las placas bipolares de grafito.

El sellado generalmente previene dos tipos de fugas: externa e interna. Una fuga externa se

produce cuando el gas del ánodo o el del cátodo sale al exterior. Una fuga interna se produce cuando el gas de un lado de la membrana cruza al otro lado de la misma. Una fuga interna se puede producir de dos maneras: entre el sellado y la membrana en los puertos de entrada y salida, o pasando por la membrana en cuestión. Existe una determinada cantidad de fuga interna de hidrógeno y oxígeno a través de la membrana debido a la difusión en la misma si los sellados se encuentran en perfecto estado, y se puede estimar para cualquier pila basándose en el área activa, número de celdas y grosor de la membrana. El empeoramiento en el rendimiento de la celda causado por la difusión de hidrógeno solo debería ser visible con un voltaje de circuito abierto porque, a medida que aumenta la corriente la presión parcial de hidrógeno disminuye en la superficie del catalizador del ánodo lo cual reduce la capacidad de difusión [1].

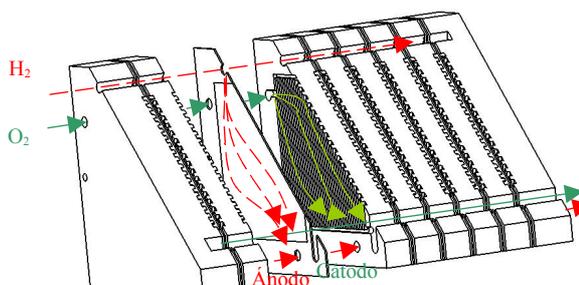


Fig. 1. Flujo de los gases en paralelo en una pila de combustible

Las condiciones operativas recomendadas por el fabricante para la pila son las siguientes: H₂/O₂, 1.02 estequiometría para el ánodo y el cátodo, temperatura de la pila de 60°C, sin humidificación, y una presión de gas de 4.50 bares (50 psig) tanto para el ánodo como para el cátodo [2]. Los datos recogidos en este trabajo fueron basados en estas condiciones.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Análisis de datos tomados el último día de funcionamiento

Por la mañana se llevó a cabo una prueba de estanqueidad externa en la pila usando nitrógeno en el ánodo y aire en el cátodo. Fue necesario hacer una prueba de estanqueidad puesto que en la puesta en marcha anterior la presión del ánodo no se pudo mantener. Sin embargo, no se descubrió ningún otro fallo. El procedimiento a seguir para llevar a cabo una prueba de caída de presión es el siguiente: se aplica un determinado flujo de gases a la pila, se presuriza el sistema a 4.5 bares, se cierran la entrada y la salida de la pila y se deja al sistema durante un determinado periodo de tiempo. Esta prueba se realizó en cuatro partes. La primera parte se llevó a cabo con presiones iguales de 4.5 bares tanto para el ánodo como para el cátodo. La segunda parte se realizó con una presión para el cátodo de 4.5 bares y una presión de ánodo reducida a 4.2 bares. La tercera parte de la prueba se hizo a la inversa. La presión del ánodo se incremento a 4.5 bares mientras que la del cátodo se redujo a 4.2 bares. Finalmente, en la última parte de la prueba se llevaron ambas presiones a su nivel original de 4.5 bares.

La prueba de caída de presión indicó la existencia de una fuga interna puesto que cierta cantidad de gas que se encontraba en el lado donde la presión era mayor estaba cruzando al lado de menor presión. La cantidad de gas exacta se desconoce puesto que no se llevó a cabo ninguna prueba de fugas internas debido a la falta de equipo preparado para ello. Tras llevar a cabo la prueba de fugas externas se decidió poner en marcha la pila puesto que la prueba no demostró la existencia de ninguna fuga externa. La temperatura de la pila fue el factor determinante a la hora de apagarla. La pila estaba funcionando con oxígeno e hidrógeno y sin humidificación. La temperatura de la pila llegó a los 90°C sin corriente ni calentadores de resistencia. El nivel de mayor temperatura se alcanzó en la mitad de la pila con un valor de 91°C y la presión de la pila no se mantuvo estacionaria. Ambos síntomas indicaron una fuga interna y la existencia de combustión. Por tanto, se procedió a purgar la pila con nitrógeno y se la declaró inoperable. Los datos

adquiridos durante estas últimas horas de pruebas con respecto a la presión y la temperatura se muestran en las Fig. 5 a 8.

Alrededor de las 15:55 horas las presiones de los gases estaban cayendo con lo que, a fin de recuperar la presión se incrementaron los flujos de gas. Sin embargo, fue un intento fallido y la presión continuó cayendo. La Fig. 7 examina el tiempo transcurrido entre las 16:00 y las 16:15 con respecto a la corriente y la temperatura de las celdas. A las 16:05 se interrumpió la carga de la pila y poco tiempo después, las temperaturas de la celda 3 a la celda 7 comenzaron a descender y las temperaturas de las celdas 0 a 3 empezaron a subir. Esto representó una nueva indicación de la existencia de combustión de las celdas 1 a 3.

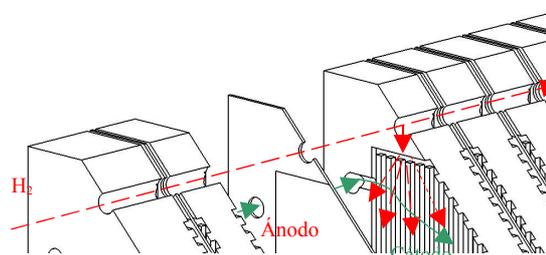


Fig. 2. El fallo en el sellado, cuando la presión de ánodo es más alta que la de cátodo.

Como se puede apreciar en la Fig. 8, el voltaje de la celda #2 mostró un comportamiento peculiar cuando la presión del ánodo era mayor que la del cátodo. Esto se explica en la Fig. 2 donde se observa cómo el hidrógeno entra en una de las celdas a través de un agujero en el sellado debido a la diferencia positiva de presión entre el ánodo y el cátodo.

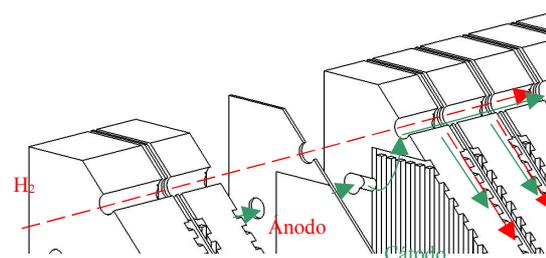


Fig. 3. El fallo en el sellado, cuando la presión de cátodo es más alta que la de ánodo.

La celda perdió unos 20 mV y se desestabilizó. Después, cuando se bajó la presión del ánodo a un nivel más bajo que la del cátodo, la celda se estabilizó. Esto indicó que hubo una fuga de hidrógeno en esta celda. Puede decirse entonces que, debido a una mayor difusividad del hidrógeno con respecto al oxígeno, el voltaje en la celda cayó y esto fue lo que la desestabilizó. Basándonos en la misma teoría, la menor difusividad del oxígeno afectó en menor manera al potencial de la celda

cuando la presión del oxígeno era mayor que la del hidrógeno.

Finalmente, a las 16:32 las temperaturas de todas las celdas empezaron a subir (sin estar conectadas a ninguna corriente o calentador). Esta subida de temperatura coincidió con la bajada de presiones. La presión del ánodo bajó a mayor velocidad que la del cátodo aunque aquella ya era más baja y el flujo mayor. Esto también indicó la presencia de combustión puesto que, hasta este punto, no se había encontrado ninguna fuga externa. Una vez que se puso la purga de nitrógeno en el ánodo y aire en el cátodo la presión se estabilizó y la temperatura comenzó a bajar. Llegados a este momento, se redujo la presión a atmosférica y la pila se declaró inoperable.

Análisis físico

A fin de verificar los motivos que condujeron al fallo de la pila se decidió analizarla físicamente procediendo a desmontarla. Una vez abierta, se comprobó que claramente había sido el sellado del cátodo de la celda #2 lo que había fallado, lo cual se muestra en la Fig. 4. La interfaz entre el sellado y el GDL se había vuelto de un color blanquecino lo cual indica la presencia de degradación.

Fue interesante descubrir como esta era la única celda que presentaba gotas de agua en la capa de difusión de gas y algunas de las gotas eran de color marrón lo cual indica contaminación posiblemente debida a la combustión de hidrógeno en el cátodo.

Cuando el sellado y la MEA se despegaron del ánodo de la placa bipolar se vio como el material de sellado situado alrededor de la entrada del ánodo hacia la GDL estaba muy degradado. También se observó cierta degradación alrededor del sellado de la entrada del cátodo.

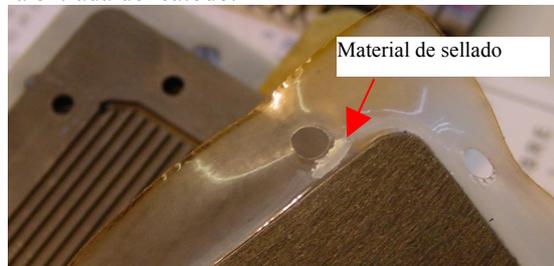


Fig. 4. Material de sellado pegado a la membrana

Finalmente, cuando se separó el sellado de la membrana por completo se descubrió que un trozo del material de sellado se había pegado a la membrana en la entrada del ánodo. Esto puede ser explicado por las altas temperaturas alcanzadas debido a la combustión la cual hizo que el material de sellado se desintegrara y se pegara a la membrana. Se observó como el sellado de la celda #1 también mostraba cierto nivel de degradación aunque no tan severo como la de la celda #2. La degradación se observa por la decoloración del material de sellado alrededor de los bordes de la GDL.

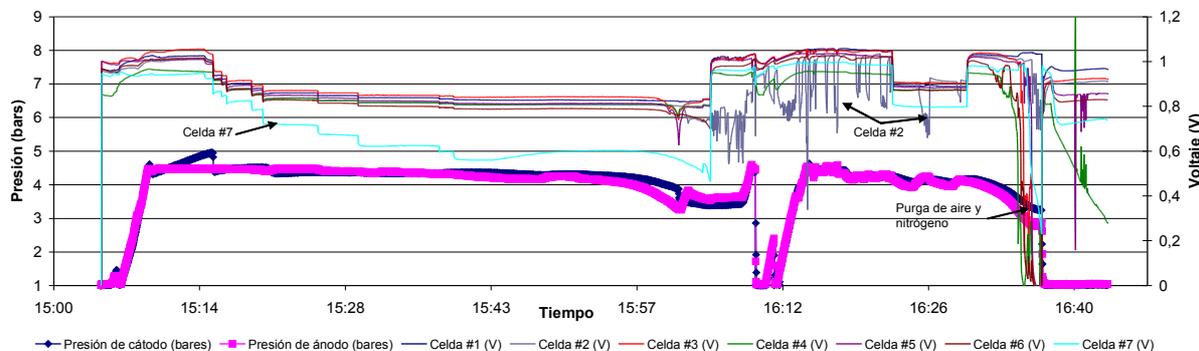


Fig. 5 Presión absoluta para el ánodo y cátodo en el eje “y” primario y voltaje de la celda en el eje secundario

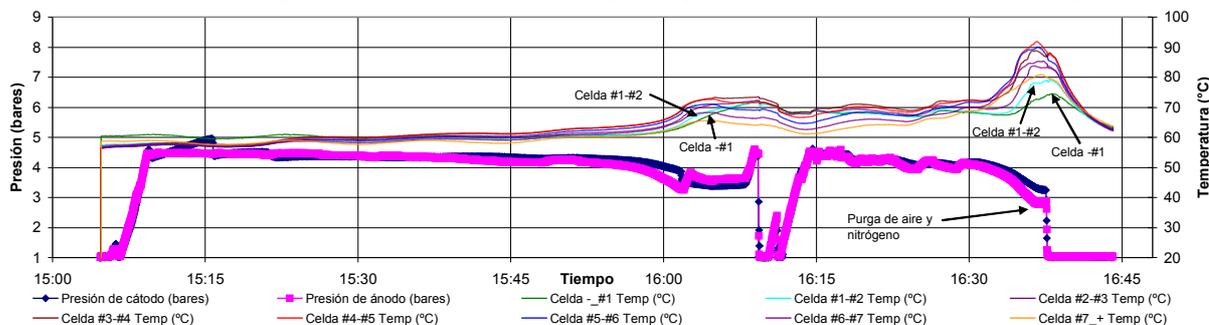


Fig. 6 Presión absoluta para el ánodo y cátodo en el eje “y” primario y temperatura entre celdas en el eje secundario

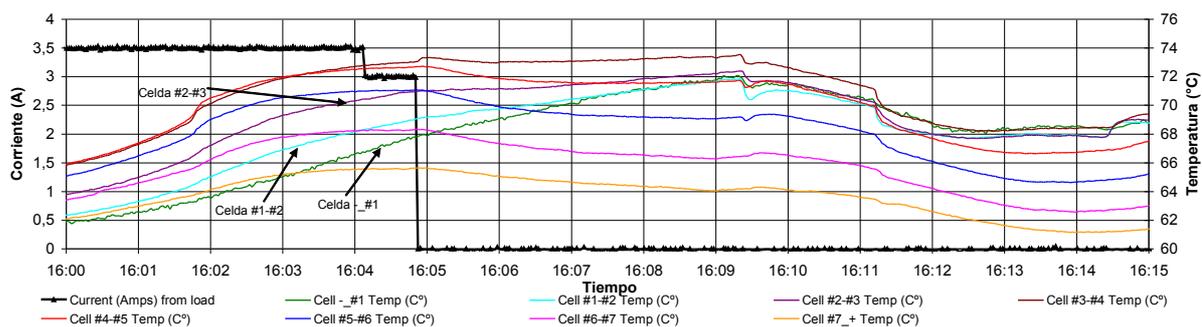


Fig. 7 Corriente en el eje “y” primario y temperatura entre celdas en el eje secundario

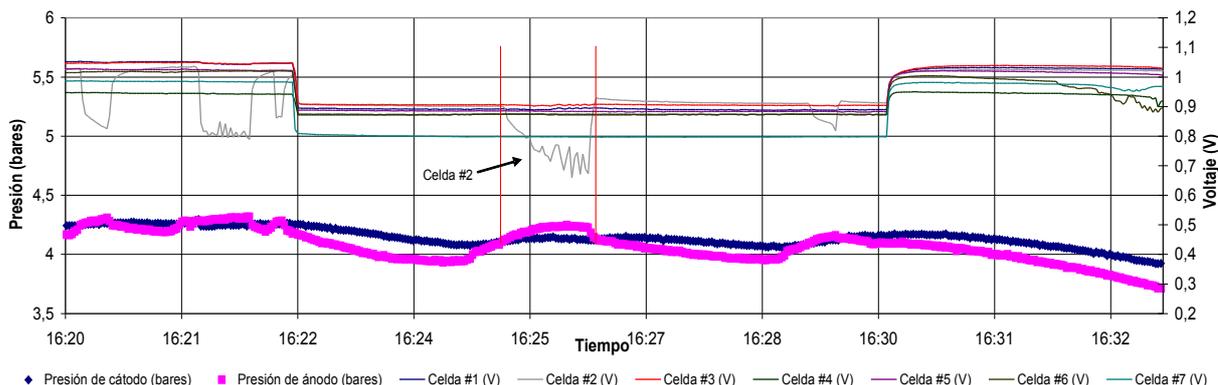


Fig. 8 Presión absoluta de ánodo y de cátodo en el eje “y” primario y voltaje de las celdas en el eje secundario

3. CONCLUSIONES

El fallo de la pila ElectroChem de 7 celdas se debió a una fuga cruzada en el sellado del cátodo en la celda #2. Los principales indicadores del fallo fueron: la subida inexplicable de la temperatura de la celda, presiones insostenibles, y el cambio de voltaje en la celda #2 con respecto a la presión tanto del ánodo como del cátodo. El fallo del sellado ocurrió de manera gradual aunque posiblemente se inició debido a ciclos térmicos los cuales aflojaron el ensamblaje de la pila. Una vez iniciada, la fuga dañó el sellado aún más al exponerlo a las altas temperaturas resultantes de la combustión de hidrógeno y oxígeno puro. La combustión fue iniciada por el catalizador de platino situado en la membrana. Finalmente, la fuga se hizo tan grande que permitió el paso de una cantidad suficiente de hidrógeno al cátodo como para calentar considerablemente la pila.

Del análisis del fallo en la pila estudiada se pueden deducir una serie de indicadores que pueden ser utilizadas en su monitorización para evitar daños mayores. Estos indicadores son los siguientes:

- Aumento en las temperaturas de la pila
- Disminución continua de las presiones
- Comportamiento irregular del voltaje de la celda #2

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto CICYT DPI2004-06871-C02-01, del MEC español.

Bibliografía

- [1] Barbir, F., PEM Fuel Cells Theory and Practice (Elsevier Academic Press USA, 2005).
- [2] ElectroChem Inc website: <http://www.fuelcell.com/pdfs/FuelCellStack.pdf> (accessed May 2006)
- [2] Larminie, J. and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Second ed. (John Wiley & Sons, Chichester, England, 2003)