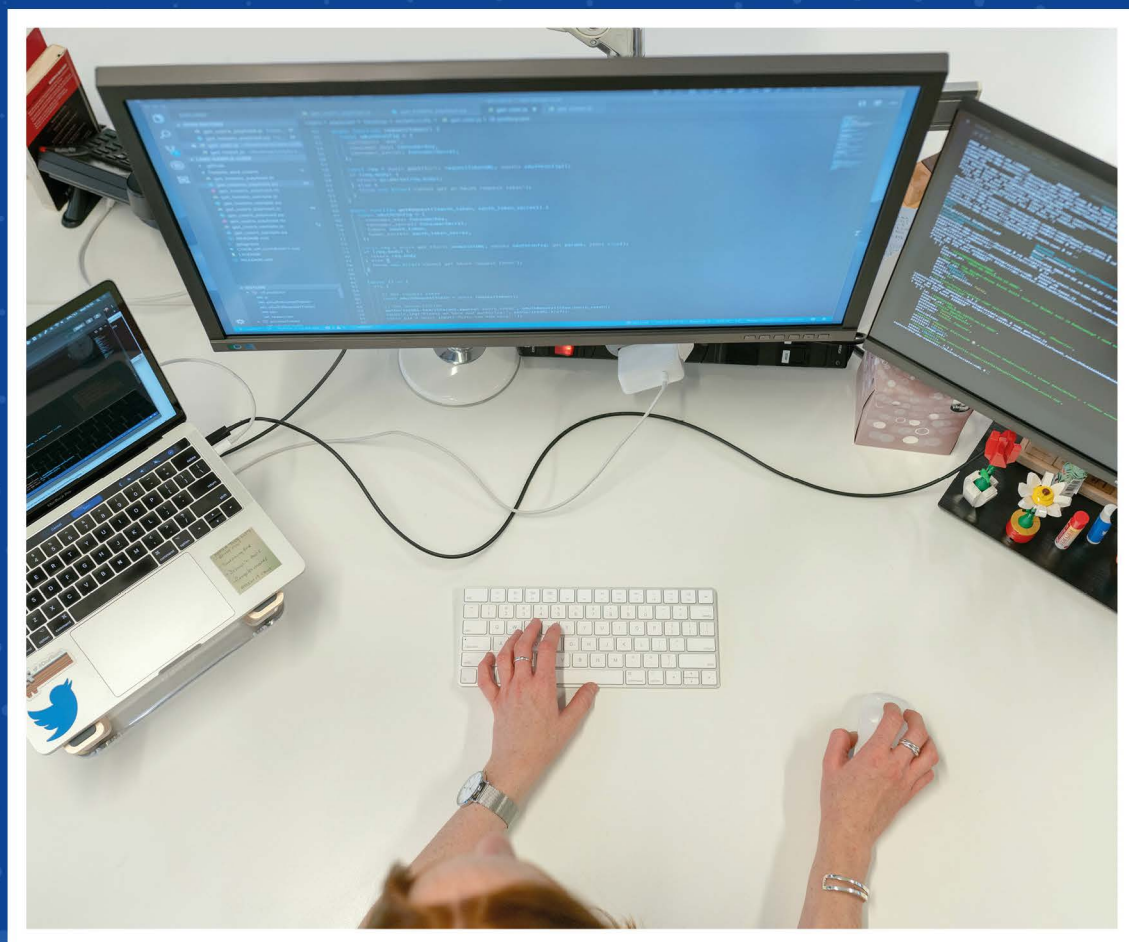


CELDA DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO: GUÍA PRÁCTICA PARA LA CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA CELDA DE ETANOL DIRECTO PASIVA



COLECCIÓN MATERIAL DOCENTE INGENIERÍAS



Diego Fernando Triviño Bolaños. Docente del programa de Ingeniería Industrial de Unicomofacauca en Santander de Quilichao. Ingeniero de Materiales de la Universidad del Valle y Doctor en Ingeniería de la misma universidad.

CELDA DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO: GUÍA PRÁCTICA PARA LA CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA CELDA DE ETANOL DIRECTO PASIVA

Diego Fernando Triviño Bolaños



Catalogación en la publicación – Biblioteca Nacional de Colombia

Triviño Bolaños, Diego Fernando

Celdas de combustible de alcohol directo: guía práctica para la construcción y evaluación de una celda de etanol directo pasiva / Diego Fernando Triviño Bolaños. ---1ª ed.--- Popayán: Sello editorial Unicomfacaucá, 2022.

p. 51

Contiene datos de los autores.

ISBN (Digital): 978-628-95397-7-6

Celdas de combustible de alcohol directo: guía práctica para la construcción y evaluación de una celda de etanol directo pasiva

© Corporación Universitaria Comfacaucá – Unicomfacaucá

© Autor: Diego Fernando Triviño Bolaños

Primera edición en español

Sello Editorial Unicomfacaucá, septiembre de 2022

ISBN Digital: 978-628-95397-7-6

Diseño Editorial: Sello Editorial Unicomfacaucá – Corporación Universitaria Comfacaucá - Unicomfacaucá

Corrección de Estilo: La Peregrina Estudio – larailustracion@gmail.com

Diagramación: La Peregrina Estudio – larailustracion@gmail.com

Editor General de Publicaciones: Julio Eduardo Mejía Manzano

Sello Editorial Unicomfacaucá

Calle 4ta # 8-30 Centro Histórico

Popayán, Colombia

Teléfono: 602 8386000 Ext. 118

www.unicomfacaucá.edu.co/investigacion/sello-editorial/



Licencia Atribución-NoComercial-SinDerivadas 2.5 Colombia (CC BY-NC-ND 2.5 CO)

Contenido

Resumen	9
Introducción	10
· Panorama mundial del consumo energético	10
· Desarrollo de las celdas de combustible como alternativa energética	11
· Clasificación general de las celdas de combustible	11
Fundamentación teórica	14
· Principio de funcionamiento de una DEFC.	14
· Características generales de la electrooxidación del etanol	14
· Celdas de combustible pasivas	15
· Estructura micro y macro porosa de la capa difusora de gas (GDL)	16
· Uso de catalizadores bimetálicos, como parte de la solución a los problemas de la cinética anódica	19
· El ensamble membrana-electrodos, características generales	20
· Detalles del método de ensamble membrana electrodo (MEA)	22
· Diseño modular de las celdas de combustible	25
· Número de celdas	26
· Modelamiento de celdas	29
· Microbombas	29
Fundamentación metodológica	32
· Procedimiento: adecuación de las placas bipolares de grafito colectoras de corriente	32
· Montaje de la minicelda de etanol directo	32
· Soluciones y reactivos: tratamiento de la membrana electrolítica Nafion® 115	33
· Tratamiento del tejido de carbono	33
· Procedimiento de preparación del ensamble membrana electrodo: deposición tinta catalítica	34
· Fabricación del ensamble membrana-electrodos (MEA)	34
· Evaluación electroquímica: determinación de curvas corriente-voltaje	35
· Ejemplo de diseño y análisis experimental usando Minitab	36
Fundamentación curricular y didáctica	44
Glosario	44
Referencias	45

RESUMEN

La alta carga de contaminación del aire por emisiones de CO_2 a nivel mundial ha motivado a los investigadores a desarrollar diferentes tecnologías de producción de energía amigable con el medio ambiente. Entre las alternativas se encuentran las celdas de combustible que permiten convertir de forma directa la energía química almacenada en los reactivos en energía eléctrica por vía electroquímica. En este contexto, la presente guía pretende proporcionar información actualizada relacionada con el principio de funcionamiento electroquímico, tipos de celdas de combustible, celdas pasivas, materiales y características de las celdas de combustible de alcohol directo a estudiantes de ingenierías, electroquímicos, y el público interesado en fuentes de energía más limpias. Una de las principales contribuciones de esta guía ha sido recopilar los resultados de muchos estudios experimentales reflejados en más de 20 figuras seleccionadas de artículos científicos y textos académicos.

La guía incluye una sección metodológica para construir un prototipo miniaturizado de celda de combustible de etanol directo pasiva. Esto incluye: la lista de materiales, procedimiento de preparación del ensamble membrana electrodo (MEA) en caliente, tratamiento de la membrana polimérica de intercambio iónico (Nafion 115), preparación de las tintas catalíticas de los electrodos anódicos y catódicos, método para obtener datos experimentales de las mediciones electroquímicas de la celda. Así mismo, se explica un análisis de varianza (ANOVA) paso a paso usando el software estadístico Minitab aplicado a los datos obtenidos de una medición experimental evaluando el efecto de tres factores de tratamiento sobre la variable de respuesta.

Palabras clave: celdas de combustible de etanol directo, celdas pasivas, electroquímica, membrana de intercambio protónico.

INTRODUCCIÓN

Panorama mundial del consumo energético

A nivel mundial el consumo de energía a principios de esta década fue de casi doce mil millones de toneladas equivalentes de petróleo (tep), el 87 % se genera mediante la quema de combustibles fósiles (petróleo 33,7 %, gas natural 23,6 % y carbón 29,7 %)(Corti & Gonzalez, 2014), que no son renovables y aumentan la emisión de CO₂ a la atmósfera, considerada como la principal causa antropogénica del calentamiento global (Ayad et al., 2020). La energía nuclear y la hidroeléctrica contribuyeron con casi el 12 %, mientras que las renovables representaron solo el 1,3 % de la demanda mundial de energía (Corti & Gonzalez, 2014). Sin embargo, hay países con una infraestructura energética cuya dependencia de los combustibles fósiles es mucho menor, como por ejemplo Brasil con un 35 % de energía hidroeléctrica (Corti & Gonzalez, 2014).

Alrededor de la mitad de la demanda mundial de energía está asociada a los países desarrollados que suscribieron en un principio la Convención de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE)(Corti & Gonzalez, 2014), entre ellos países como Estados Unidos, Canadá, Japón y la Comunidad Europea. Por otro lado, países como Rusia, China e India consumen una fracción importante de la otra mitad, donde el carbón es lo que más se usa en poblaciones densamente pobladas (Corti & Gonzalez, 2014).

Un porcentaje significativo, de alrededor del 40 % de los recursos de combustibles, se utiliza para la generación de energía, mientras que la industria y el transporte demandan alrededor del 30 % y 20 %, cada uno (Corti & Gonzalez, 2014). Las predicciones de la demanda de energía para los años futuros es un tema preocupante tanto para industrias relacionadas con el petróleo (Corti & Gonzalez, 2014; Shell, 2008) como para los estados. Las proyecciones de British Petroleum hasta 2030 (Corti & Gonzalez, 2014; Shell, 2008) se presentan en la Figura 1, donde el crecimiento de la demanda de energía es proporcional al crecimiento de la población y el producto interno bruto (PIB), sobre todo por la contribución de los países no miembros de la OCDE. Para 2030, 1.300 millones de personas más necesitarán energía; y se espera que el ingreso mundial se duplique (Corti & Gonzalez, 2014; Shell, 2008).

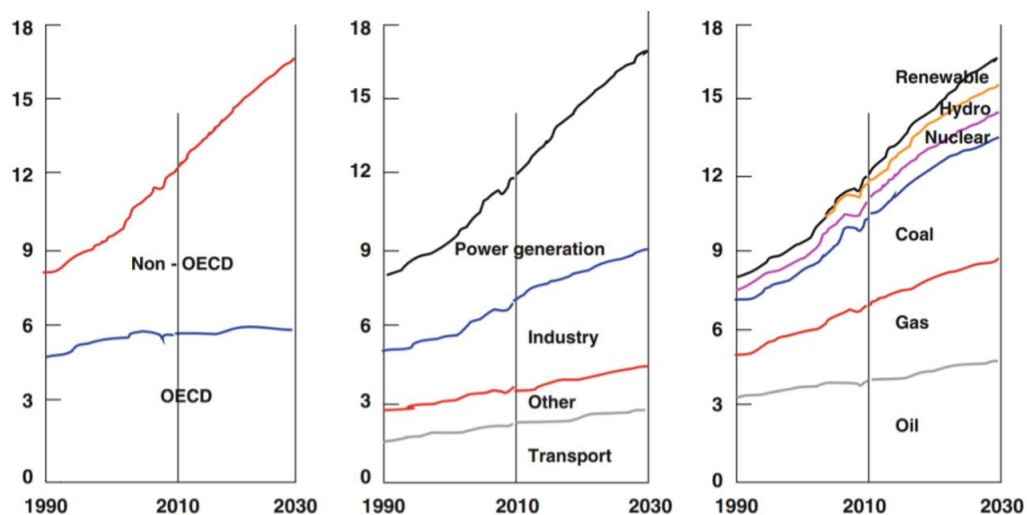


Figura 1
Demanda de energía
Fuente: Corti & Gonzalez (2014) y Shell (2008).

Nota. Demanda de energía en miles de millones de tep por región (izquierda), uso principal (centro) y combustible (derecha).

Desarrollo de las celdas de combustible como alternativa energética

En 1839, “el juez y científico británico, Sir William Grove, demostró que la unión electroquímica de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad espontáneamente” (Merchante, 2016, p. 14). Este descubrimiento significó el inicio de las celdas de combustible como alternativa energética (Corti & Gonzalez, 2014).

Después, muchos investigadores trataron de mejorar el sistema, aunque se logró desarrollar la primera celda de combustible, los resultados fueron marginales y muy costosos (Rogers *et al.*, 2011). En 1960, renació el interés “cuando el programa espacial de Estados Unidos utilizó celdas de combustible para producir electricidad dentro de las naves espaciales, en lugar de los riesgosos generadores nucleares” (Merchante, 2016, p. 14). Fueron estos sistemas los que proporcionaron electricidad y agua a las naves de los proyectos Gémini y Apolo (Corti & Gonzalez, 2014). Hoy en día continúan usándose en los lanzamientos espaciales. Una celda de combustible consiste en dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito. En celdas que operan a baja temperatura, en general se usa una membrana polimérica de intercambio protónico (Corti & Gonzalez, 2014).

Clasificación general de las celdas de combustible

Las celdas son conversores electroquímicos continuos de energía que permiten la obtención en forma directa de energía eléctrica a partir de la energía química, con eficiencias prácticas de entre 40-50 %, a diferencia de los dispositivos que operan con base en el ciclo de Carnot, con eficiencias prácticas cercanas al 22 % (Lutz *et al.*, 2002).

Las celdas de combustible se clasifican en dos clases: celdas de bajas temperaturas, que trabajan a menos de 100 °C y se activan de manera rápida (Triviño-Bolaños *et al.*, 2013). Las otras son de altas temperaturas y pueden trabajar con un rango amplio de combustibles, aunque a menudo requieren de aislamiento térmico. Cada tipo de celda tiene ventajas y desventajas, dependiendo de su aplicación (Tsiakaras, 2007).

En contraste con las baterías recargables que requieren periodos de horas para reponerse, una celda de combustible de etanol directo, puede entrar en operación en pocos minutos mediante la sustitución de un cartucho de combustible. Se fabrican en forma de módulos, y no tienen partes móviles (Barbir, 2013). Debido a esto, pueden ser fabricadas en serie, a un costo comparable al de las tecnologías existentes de conversión de energía, o incluso inferior. Su naturaleza modular puede generar más potencia añadiendo más celdas (Barbir, 2013).

Muchos estudios se han publicado en los últimos años sobre celdas de combustible que operaran a bajas temperaturas (25-100 °C) cuando emplean como electrolito una membrana polimérica (PEMFC) (Barbir, 2013). Esto se ha logrado investigando aspectos como la concentración ideal de combustible, nuevos materiales para la fabricación de membranas conductoras iónicas, métodos para la elaboración del conjunto membrana-electrodo (MEA), modelamiento de campos de flujo anódico y catódico, diseño de colectores de corriente y alimentación de combustible a través de medios porosos (Li *et al.*, 2011).

Entre los tipos de celda de combustible, la de hidrógeno tiene en la actualidad un grado elevado de desarrollo. Sin embargo, el hidrógeno molecular no se encuentra libre en nuestro planeta, para obtenerlo se requiere de un voluminoso y pesado sistema de reformado externo, y esto incrementa los costos de su producción (Triviño-Bolaños *et al.*, 2013). Para utilizar el hidrógeno como combustible a gran escala, es necesario primero producirlo en cantidad suficiente. El hidrógeno es, por lo tanto, un vector energético y no un recurso primario (Barbir, 2013).

Estos problemas estimulan a los científicos e investigadores a usar de manera directa el combustible líquido para la alimentación de la celda (Ekdharmasuit, *et al.*, 2013). Así se evitan las dificultades y riesgos asociados al manejo, almacenamiento, transporte y distribución de reactantes gaseosos como el hidrógeno (Barbir, 2013; Corti & Gonzalez, 2014).

Entre todos los posibles combustibles líquidos investigados como alternativa al hidrógeno, el metanol fue el favorito debido a su alta densidad energética comparada con la de otros combustibles líquidos (Z.-T. Wang *et al.*, 2009). Sin embargo, el metanol es tóxico para los humanos y en términos tecnológicos no se produce en grandes cantidades (Triviño-Bolaños *et al.*, 2013). Problemas como la lenta cinética anódica y el cruce del metanol a través de la membrana son todavía los desafíos para la comercialización de las celdas de metanol directo (DMFCs) (Sabaté *et al.*, 2008).

El etanol es considerado atractivo y promisorio (Souza *et al.*, 2018) por las siguientes razones: i) no es tóxico, ii) se dispone de la tecnología para su producción a gran escala, iii) es renovable, iv) posee alto poder de densidad energética y v) no contribuye a la contaminación de la atmósfera. El etanol resulta muy atractivo debido a que proporciona una densidad de energía volumétrica 2 (21 MJL⁻¹) que se acerca a la de la gasolina (31 MJL⁻¹).

Además, hay que añadir las facilidades de manejo y almacenamiento de los combustibles líquidos (metanol y etanol) comparados con combustibles gaseosos como el hidrógeno. El cual es explosivo en cantidades mayores a 4 % en el aire. En este contexto, Brasil produce 16,8 millones de kilolitros año⁻¹ (Bonesi *et al.*, 2010). En Colombia la producción no supera los 1,2 millones de litros día⁻¹ pero los valores se han incrementado por el uso del alcohol carburante.

Por lo anterior, se ha investigado el uso de la celda de combustible de etanol directo en aplicaciones de sistemas portátiles. Esto porque su tiempo de operación es mayor, no requiere de un voluminoso y pesado sistema de almacenamiento de combustible o un subsistema reformador y es más fácil de recargar que las baterías convencionales, además de operar a temperatura ambiente.

Teniendo esto en cuenta, la presente guía da a conocer información actualizada relacionada con: el principio de funcionamiento electroquímico de las celdas, tipos de celdas de combustible, celdas pasivas, celdas activas, materiales y características de las celdas de combustible de alcohol directo, características de la capa difusora de gas (GDL), tipos de catalizadores anódicos y catódicos, entre otra información importante relacionada con este campo de investigación. En el presente trabajo se recopilaron resultados de muchos estudios experimentales reflejados en poco más de 20 figuras seleccionadas de artículos científicos y textos académicos.

Así mismo, se incluye una sección metodológica para construir un prototipo miniaturizado de celda de combustible de etanol directo pasiva, incluyendo: la lista de materiales, procedimiento de preparación de ensamble membrana electrodo (MEA) en caliente, tratamiento de la membrana polimérica de intercambio iónico (Nafion 115), preparación de las tintas catalíticas de los electrodos anódicos y catódicos, método para obtener datos experimentales de las mediciones electroquímicas de la celda. También se explica un análisis de varianza (ANOVA) paso a paso usando el software estadístico Minitab aplicado a los datos obtenidos de una medición experimental real evaluando el efecto de tres factores de tratamiento sobre la variable de respuesta planteada en el diseño experimental.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Principio de funcionamiento de una DEFC.

En la Figura 2 se representa el principio de funcionamiento de una celda de etanol directo, el cual implica una ruta de electro-oxidación del etanol que depende de variables como: concentración de etanol, temperatura de operación de la celda, entre otras.

Se sugiere que en condiciones normales de operación (temperatura ambiente y baja concentración del combustible), es probable que el etanol sea oxidado en el ánodo produciendo dióxido de carbono, liberando en simultaneo protones y electrones (Wongyao et al., 2011). Los protones son transportados hacia el cátodo a través del electrolito y los electrones fluyen a través de un circuito externo llegando al cátodo. Allí el oxígeno reacciona con los protones y electrones transportados desde el ánodo para producir agua.

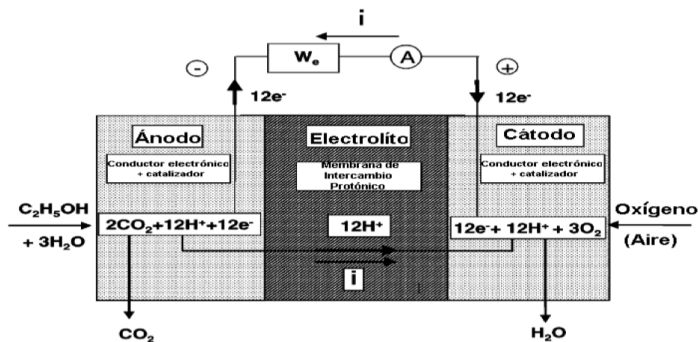


Figura 2
Principio de funcionamiento de una celda de etanol directo
Fuente: Elaboración propia.

Características generales de la electrooxidación del etanol

La electrooxidación completa del etanol produce 12 electrones por molécula (Zhou et al., 2005), mientras que en la reacción catódica el principal subproducto es el agua, tal como se representa en las siguientes ecuaciones de la Tabla 1 con sus respectivos potenciales anódicos (Zhou et al., 2005) y catódicos (Ekdharmasuit et al., 2013).

Reacción anódica	
$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	$E = -0,084 V \text{ vs. SHE}$
Reacción catódica	
$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	$E = 1,229 V \text{ vs. SHE}$
Reacción global	
$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	$E_{fem} = 1,145 V$

Tabla 1
Potenciales de celda y semicelda de una DEFC.
Fuente: Elaboración propia.

La electro-oxidación de etanol a dióxido de carbono requiere la ruptura del enlace C-C, además de la oxidación de especies intermedias que aparecen durante la reacción y contienen carbono como CO y -COH, las cuales, por su fuerte adsorción sobre la superficie envenenan el Pt (metal usualmente utilizado en ánodos) (Zhou *et al.*, 2005).

A pesar de las ventajas de las celdas de combustible que operan directo con alcoholes, en especial la celda de etanol, presenta varios problemas, que deben ser superados, para hacer que esta tecnología sea viable en términos comerciales. Las principales desventajas para estas celdas son: i) una lenta cinética en la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo (Xiong & Manthiram, 2005), ii) permeabilidad del alcohol a través de la membrana polimérica hasta el cátodo donde el combustible reacciona y iii) la lenta cinética anódica debida a la formación de intermediarios adsorbidos con fuerza y que envenenan el catalizador (Zhou *et al.*, 2005). De acuerdo con el primer ítem, es decir la lenta cinética catódica, se han hecho avances para encontrar un catalizador efectivo para la reducción de oxígeno. Para aplicaciones en celdas, el catalizador debe superar el sobrepotencial de activación cerca de 300-400 mV.

De este modo, los catalizadores usados utilizan metales de transición combinados con el platino soportados en carbono como plata, oro, cobalto, entre otros (Barbir, 2013). Respecto a la cinética anódica, se han desarrollado diferentes tipos de materiales electrocatalíticos basados en platino (Zhou *et al.*, 2005), siendo este el único metal que produce resultados satisfactorios. A pesar de que el platino es el metal más usado para la confección de electrocatalizadores, su uso aislado resulta poco eficiente, y son necesarios altos potenciales para alcanzar densidades de corriente apreciables durante la electrooxidación de compuestos orgánicos como el etanol (Colmati *et al.*, 2006).

Esto se debe al bloqueo de sitios activos por especies químicas que se adsorben con fuerza en la superficie del catalizador, sobre todo el CO, el cual se encuentra como intermediario en la oxidación de alcoholes además de la necesidad de la ruptura del enlace C-C. Diversos estudios (Tsiakaras, 2007), dirigidos sobre todo a la identificación de intermediarios adsorbidos sobre el electrodo y la elucidación de los mecanismos de reacción, sugieren que la oxidación de etanol puede envolver por lo menos cinco etapas, como se muestra en la Figura 3 (Zhou *et al.*, 2005).

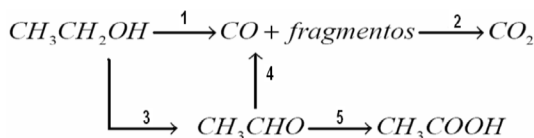


Figura 3

Mecanismo propuesto para la oxidación del etanol sobre platino

Fuente: elaborado a partir de (Oliveira *et al.*, 2011).

Las etapas (1)-(2) y (3)-(4)-(2), representan las rutas capaces de generar 12 electrones. Ambas envuelven el rompimiento del enlace C-C de las moléculas de etanol o acetaldehído, para formar CO adsorbido y fragmentos de tipo CH_x . Después, estos fragmentos deben ser oxidados a CO. La oxidación final de CO a CO_2 requiere la transferencia adicional de un oxígeno monoatómico al CO, lo cual es una tarea difícil (Zhou *et al.*, 2005).

Esta oxidación se ve favorecida cuando sucede sobre el platino combinado con otros metales, como rutenio (Fujiwara *et al.*, 1999). La etapa 3 ilustra la oxidación directa de etanol a acetaldehído a través de la transferencia de 2 electrones. El acetaldehído a su vez puede ser oxidado a ácido acético a través de la etapa 5 donde dos electrones más son transferidos. El ácido acético representa un producto final, una vez que su oxidación es más difícil. Entonces las rutas que involucran las etapas 3 y 5 producen apenas 4 electrones, inferiores al número de electrones de la oxidación completa de etanol a CO_2 . En consecuencia esta ruta de oxidación directa produce una baja densidad energética.

Celdas de combustible pasivas

La selección adecuada y método de preparación de los materiales para fabricar el medio de difusión poroso (MD) con el diseño interno ideal necesita de una mayor comprensión de cómo esta afecta el flujo en las celdas de alcohol directo. Entre las alternativas para describir el comportamiento y la forma de transferencia de masa en las celdas de combustible, están los modelamientos matemáticos.

Uno de los enfoques en el modelamiento de las PEMFC, consiste en la construcción de modelos de fenómenos transporte y de electroquímica detallados los cuales tienen lugar en el interior de la celda, permitiendo realizar un análisis minucioso y posterior mejoramiento de los parámetros de operación de celdas de etanol directo con alimentación semi pasiva (Yu *et al.*, 2005).

Respecto al sistema de alimentación del combustible líquido, la mayoría de celdas necesitan de un subsistema activo que mantenga un desempeño constante, como: la bomba, los sensores, los controles electrónicos y demás mecanismos que incrementan de manera significativa su complejidad, el espacio ocupado del sistema, el consumo de energía extra, la reducción de la eficiencia y el aumento del costo.

Aunque se ha tratado de controlar el accionamiento de bombeo de los dispositivos de micro fluidos en el rango de unidades micras o sub-micras mediante diversos métodos (electrostática, piezoeléctrico, etc.), el consumo de energía (100 V, 70 mW; 100-600 mA), el costo y tamaño de estos dispositivos sigue siendo alto para aplicaciones portátiles en celdas de combustible (Baglio *et al.*, 2010). Por ello, en los últimos años se ha propuesto desarrollar un sistema de alimentación de combustible líquido semi pasivo aprovechando las propiedades electromagnéticas, de bajo consumo de energía y alta eficiencia (Baglio *et al.*, 2010).

Entre los estudios de sistemas pasivos que emplean metanol como combustible se tienen los siguientes: Ye & Zhao (2005), desarrollaron un sistema de suministro de combustible pasivo, auto bombeando el combustible líquido mediante burbujas de CO_2 (generadas a partir de las reacciones electroquímicas) en un único campo de flujo serpentino. Al combinar los resultados teóricos y experimentales, encontraron que el sistema de alimentación pasivo de metanol fue capaz de lograr un rendimiento comparable al de un sistema de bombeo activo de metanol 0,5 - 4,0 M.

En el trabajo de grado de Triviño Bolaños (2009), se desarrolló la construcción de una minicelda de combustible de etanol directo que opera de manera pasiva, utilizando electrodos de 0,25 cm^2 , alimentada por capilaridad, logrando descartar el uso de cualquier equipo auxiliar, alcanzando una potencia de 424 μWcm^{-2} .

Autores como Sun et al. (2011) investigaron un sistema pasivo de alimentación de combustible en un módulo de microceldas de metanol directo (DMFC), construyeron placas bipolares de polímeros metalizados (Figura 4). Así mismo, evaluaron el sistema en diferentes concentraciones de metanol. Los resultados muestran una densidad de potencia máxima de $7,4 \text{ mWcm}^{-2}$, con una solución de metanol 3 molar, omitiendo dispositivos auxiliares para circular el combustible en la celda.

La mayoría de sistemas pasivos en la actualidad emplean como combustible el metanol para aplicaciones de mediana potencia (Azam et al., 2019). El etanol se considera atractivo y promisorio, porque se produce a escala industrial, es más económico que otros alcoholes como el metanol, no es tóxico y posee una alta densidad de energía (8 kWhkg^{-1}) en comparación con la de los hidrocarburos y la gasolina ($10\text{-}11 \text{ kWhkg}^{-1}$) (Sen Gupta, Mahapatra, & Datta, 2004).

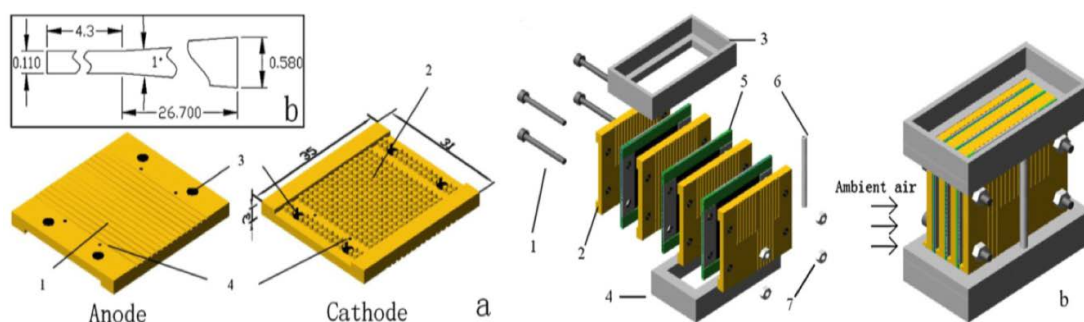


Figura 4
Esquema de las placas bipolares
Fuente: Sun et al. (2011, p. 7535).

Nota: esquema de las placas bipolares. 1(a) campos de flujo anódico, 2a campos de flujo catódico, 3(a) agujeros para los tornillos, 4(a) vías de entrada de reactivos y b esquema del montaje de la DMFC pasiva

Además, no existen reportes de módulos de celdas semipasivas de etanol directo que empleen actuadores electromagnéticos para mejorar el sistema de alimentación para aplicaciones portátiles de baja potencia.

Estructura micro y macro porosa de la capa difusora de gas (GDL)

Tanto la capa de difusión porosa (GDL) como la capa microporosa (MPL) tienen estructuras complejas y heterogéneas con tamaños de poros que van desde unas pocas micras hasta decenas de micras (Barbir, 2013; Corti & Gonzalez, 2014). Los sustratos porosos hidrofóbicos son impregnados con una capa no uniforme de un agente hidrofóbico conocido como Teflon® (politetrafluoroetileno o PTFE) para alcanzar la humectabilidad deseada para la remoción de productos de reacción como el agua (Ramasaamy et al., 2008).

Debido a la naturaleza heterogénea de la capa de Teflon®, las estructuras de los poros internos del medio de difusión exhiben una característica de humectabilidad mixta con diferentes fracciones de poros hidrofóbicos e hidrofílicos (Gurau et al., 2007) como se observa en la Figura 5.

En el caso de DMFC, la presencia de una MPL anódica podría reducir el flujo del crossover del metanol a altas concentraciones (cruce del combustible líquido desde el ánodo a través de la membrana de conducción protónica), y acelerar el transporte bifásico debido a la mayor distribución de microporos de la MPL, que resulta en la mejora de la velocidad cinética, como también indican otros autores (Mosquera & Lizcanoalbuena, 2009). Sin embargo, algunos estudios han señalado que la existencia de una MPL en el ánodo incrementa la resistencia a la transferencia de masa en la capa catalítica del ánodo, lo que lleva a la reducción del rendimiento de la DMFC (Wu *et al.*, 2009).

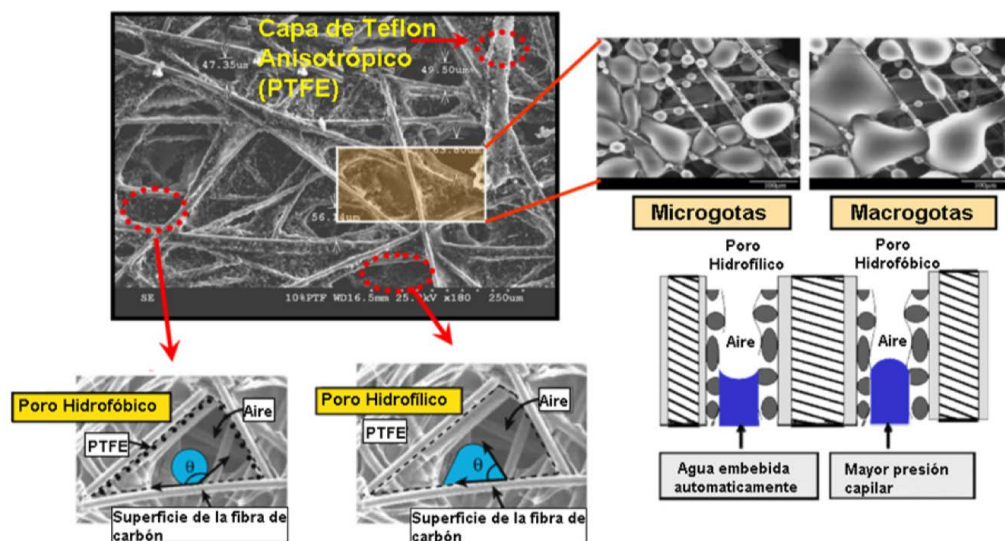


Figura 5

Imágenes de electrón secundario

Fuente: elaborado a partir de Gurau *et al.* (2007).

Nota: imágenes de electrón secundario que muestran las características duales del poro de un medio de difusión de una celda de combustible y esquema del comportamiento del agua líquida en un medio de difusión poroso hidrofóbico e hidrofílico.

Algunas diferencias en el comportamiento del transporte de masa entre las DEFC y DMFC, se encuentran en estudios preliminares (Song *et al.*, 2005), donde se afirma que el etanol tiene menos efectos negativos en el desempeño de celdas de combustible líquido por el crossover comparado con el metanol. Así mismo, las cantidades de gas CO_2 producido por la reacción de oxidación del etanol y el metanol fueron diferentes. La selectividad de CO_2 en DEFC ha sido informado en cerca de menos del 15 % (rendimiento Faradaico) para PtRu (Li & Zhao, 2016) y PtSn (Ekdharmsuit *et al.*, 2013). Mientras que la formación de CO_2 en DMFC empleando PtRu como catalizador anódico se ha encontrado como producto principal (Wang *et al.*, 2008). La mayor velocidad de producción estuvo en el rango de $1,0\text{E} + 3$ a $1,0\text{E} + 4$ veces más que las de los otros productos de reacción (Barbir, 2013).

En celdas de etanol directo, se cree que la transferencia en MPL hidrofílica es inhibida por la hinchazón del ionómero de Nafion®. El incremento de volumen del Nafion® en el etanol según reportes es de cerca del 181 % (Affoune, *et al.*, 2005). A diferencia de la DMFC, el hinchamiento y expansión del ionómero de Nafion® en la DEFC afectaría solo el transporte en fase líquida, porque solo una pequeña cantidad de gas se produce en la DEFC, sobre todo si se emplea como catalizador anódico el PtSn/C (R. F. B. De Souza *et al.*, 2011). Como resultado, se espera que el comportamiento en el transporte de masa en los electrodos en DEFC difiera de los de DMFC, por tanto diseño de la MPL anódica en DEFC no debe ser el mismo (Corti & Gonzalez, 2014).

Hace unos años, Ekdharmasuit *et al.* (2013), evaluaron tres estructuras anódicas, una sin MPL, otra con MPL hidrofílica, y la última con una MPL hidrofóbica en celdas de etanol directo. Los resultados confirman que el voltaje de la celda con el MEA sin MPL anódico era más estable en el tiempo que las otras configuraciones, ya que el CO₂ se había eliminado más fácil. Los autores llegaron a la conclusión de que la influencia cinética parecía ser más importante que el efecto de cruce etanol en la DEFC, debido a que el MEA sin MPL anódico presentó el mejor rendimiento a pesar de tener el más alto de cruce de etanol.

Uso de catalizadores bimetálicos, como parte de la solución a los problemas de la cinética anódica

Para tornar el Pt más tolerante al CO, superficies bimetálicas de Pt con Ru, Sn, Rh y Os (catalizadores anódicos) en diferentes composiciones para la oxidación de etanol (Fujiwara *et al.*, 1999) han sido estudiadas por diferentes investigadores. Los electrodos de platino modificados con metales como estaño (Varela & de Lima, 2008) y rutenio han mostrado ser efectivos para la oxidación de CO, mientras que con el rodio se facilita la ruptura del enlace C-C (Corti & Gonzalez, 2014). Estos hechos pueden ser explicados por la presencia de un efecto sinérgico, este comportamiento se debe tal vez a que en estos potenciales el segundo metal se encuentra cubierto por especies que contienen oxígeno, requerido para la oxidación del CO a CO₂ (Barbir, 2013).

Con respecto al mecanismo de oxidación de etanol sobre PtRu/C, se ha observado (Colmati *et al.*, 2006) que la formación de especies quimiadsorbidas de dos carbonos son inhibidas parcialmente por la presencia de Ru. Esto favorece el camino de la oxidación a través de las especies adsorbidas débiles, y por consiguiente la selectividad para la producción del etanol fue encontrada superior sobre PtRu comparada con el Pt puro.

Así mismo, se ha estudiado (Fujiwara *et al.*, 1999) el efecto de la temperatura en la electrooxidación del etanol en Pt y PtRu soportado en carbono por voltametría cíclica (CV). Los resultados mostraron una mayor actividad catalítica para la reacción sobre PtRu. La adición del rutenio incrementó la actividad de oxidación de etanol, tal vez debido a la fuerte adsorción del OH. La oxidación de etanol sobre PtRu/C mostró energías de activación de oxidación mayores que sobre el Pt/C.

Otros autores (Fujiwara *et al.*, 1999; Q. Wang *et al.*, 2008) han encontrado que un bajo contenido de Ru presenta una actividad pobre del catalizador Pt-Ru (4:1). Por medidas del voltametría cíclicas, también se encontró que la actividad para la oxidación de etanol en PtRu/C, se incrementa con el aumento de contenido de rutenio en el catalizador en el intervalo de % de Ru entre 50 y 75 % (Fujiwara *et al.*, 1999).

El ensamble membrana-electrodos, características generales

Respecto a la estructura física relacionada con el ensamble membrana-electrodo, se sabe que su proceso de manufactura es una parte importante del proceso (Lamy *et al.*, 2011). A pesar de que hay pocos reportes sobre la investigación del ensamble membrana electrodo para DEFC, se ha demostrado que un porcentaje alto de las pérdidas de una celda en términos de energía se debe a un incorrecto ensamble membrana electrodo (Gülzow *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2009).

El ensamble membrana-electrodo incluye las siguientes partes: ánodo, membrana y cátodo. Sobre los electrodos ánodo y cátodo está depositada una capa difusora que provee la estructura mecánica básica, esta sirve como canal de transporte de los reactantes, además tiene la función de conducir la corriente hacia los colectores. En la reacción electroquímica, el material utilizado es de carbón, específicamente carbón Vulcan XC-72 (Cabot) con un área superficial de $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Triviño-bolaños *et al.*, 2013). Estos materiales han despertado gran interés científico, ya que se busca un mejor entendimiento de la relación entre la actividad del catalizador y los parámetros como tamaño, morfología de las partículas, morfología del polvo catalizador y la influencia de la interacción metal-soporte en la reacción.

El otro componente del ensamble membrana-electrodos es la membrana polimérica conductora iónica, que actúa como el electrolito separador de los electrodos ánodo y cátodo que se adhieren a ella por diferentes métodos de prensado. Para la preparación de la MEA hay dos rutas alternativas: i) método de presión en caliente de los electrodos sobre la membrana electrolítica de Nafion® y ii) método de deposición directa del catalizador sobre la membrana polimérica electrolítica (Lamy *et al.*, 2011; Zhang & Wang, 2006).

En el caso anterior, el polvo catalítico mezclado con Nafion® es esparcido primero sobre la capa difusora para formar los electrodos y después fijarlos a cada lado de la membrana electrolítica mediante el proceso de prensado en caliente, como se muestra en la Figura 6.

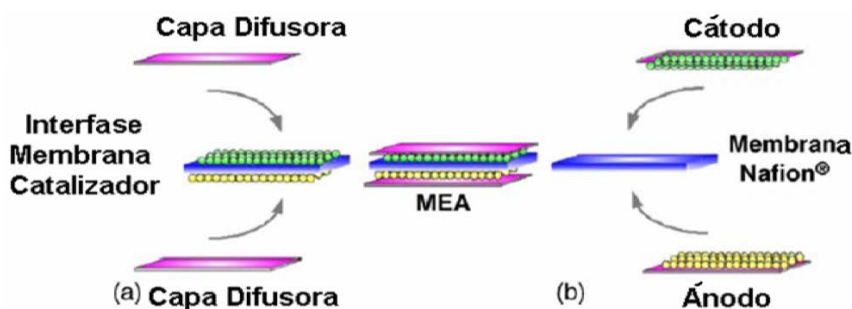


Figura 6

Esquema representativo de dos rutas alternativas utilizadas para la preparación del ensamble membrana electrodo (MEA)
Fuente: elaboración propia.

Nota: esquema representativo de dos rutas alternativas utilizadas para la preparación del ensamble membrana electrodo (MEA): a) deposición directa del catalizador sobre la membrana y b) prensado en caliente.

Mientras en el último caso, los catalizadores son fijados directo sobre la membrana electrolítica para formar la interfase catalizador-membrana por el proceso de rociado o pintado. Después de esto la membrana puede ser obtenida por presión en caliente.

Para la preparación óptima del MEA es necesario desarrollar una adecuada proporción en la triple fase conformada por el reactante, el electrodo y el electrolito, siendo esta proporción uno de los requisitos principales asociado con el diseño y desempeño mejorado de la MEA.

Además, considerando que el etanol es un combustible líquido, la estructura del electrodo anódico debe ser muy porosa y capaz de ser humedecida por las soluciones líquidas de etanol, y al mismo tiempo debe proveer el camino para liberar de manera efectiva el dióxido de carbono evolucionado en el ánodo (Corti & Gonzalez, 2014; Mao *et al.*, 2008). En aplicaciones tecnológicas, el material catalítico es soportado, conveniente, tanto para estabilizar las nanopartículas del metal evitando la unión de las partículas metálicas (Barbir, 2013), y la sinterización de las mismas en tiempos de operación prolongados.

Por otro lado, la solución líquida de etanol en el ánodo podría crear el problema de la pronta delaminación de la capa del catalizador fuera de la membrana electrolítica sólida polimérica (SPE), es decir “delaminación electródica”, debido al hinchamiento entre SPE y el electrodo. Esto disminuye la conductividad electrónica e iónica, en consecuencia conduce a un incremento de la resistencia interna de la celda y una caída en el desempeño de la misma (Corti & Gonzalez, 2014).

Otras investigaciones han encontrado que el MEA preparado por el método de deposición sobre la membrana (Zhang & Wang, 2006), muestra un mejor desempeño de la DEFC y una estabilidad mejorada con respecto al método convencional de preparación, debido al buen contacto entre la capa del catalizador con la membrana electrolítica polimérica y la utilización superior de catalizador. Se sugiere que la pérdida de eficiencia del DEFC durante la prueba de tiempo de vida, podría ser sobre todo atribuida a: (a) la delaminación de la capa catalítica de la membrana electrolítica debido a la diferencia del grado de hinchamiento de la membrana con la solución acuosa de etanol (Aravamudhan, *et al.*, 2005) y la capa catalítica, (b) la aglomeración de los electrocatalizadores, (c) El deterioro del catalizador anódico, y (d) el cruzamiento del etanol desde el ánodo al cátodo a través del electrolito.

Se encontró que la velocidad de cruzamiento del etanol es positiva dependiente de la temperatura de la celda y la concentración de la solución acuosa de etanol (Ekdharasuit *et al.*, 2013). La permeación del etanol a través de la membrana es menor quizá debido a su tamaño molecular más grande, aunque la membrana de Nafion® muestra un grado superior de hinchamiento en soluciones acuosas de etanol con respecto a la solución del metanol con la misma concentración (Song *et al.*, 2005).

Se encontró también que la permeación del etanol al cátodo muestra un efecto menos marcado en la respuesta electroquímica de la celda comparado con el caso de usar metanol (Wongyao *et al.*, 2011), debido a su cinética de oxidación electroquímica más lenta sobre el cátodo de Pt/C que concuerda con los resultados informados por otros autores (Mosquera & Lizcanoalbuena, 2009). Utilizando voltametría, encontraron que el cruce del etanol también puede afectarse por el procedimiento de fabricación del ensamble membrana-electrodos.

Detalles del método de ensamble membrana electrodo (MEA)

Algunos autores (Hahn *et al.*, 2004) han estudiado las características asociadas a un correcto ensamble membrana electrodo. Entre los factores más importantes para tener en cuenta a la hora de realizar el ensamble membrana electrodo están la temperatura de ensamble, la presión de ensamble y el tiempo de ensamble (Triviño-Bolaños *et al.*, 2013). En general, la elección de los niveles de los factores presión, temperatura y tiempo se encuentran entre 844 lb-f y 900 lb-f, 125 °C y 130 °C, 90 segundos y 120 segundos respectivamente.

A continuación, se presentan tres gráficos de curvas del potencial de la celda vs. densidad de corriente y densidad de potencia vs. densidad de corriente de las medidas electroquímicas realizadas por otros autores (Triviño-Bolaños *et al.*, 2013). En estos gráficos se puede observar cómo influye el efecto de la presión, temperatura y tiempo de ensamble en la variable de respuesta electroquímica potencia de la celda (μWcm^{-2}).

El primer gráfico de la respuesta electroquímica de la minicelda se observa en la Figura 7. Se analizan las curvas características de dos medidas electroquímicas de la minicelda, potencial de la celda (mV) vs. densidad de corriente (mAcm^{-2}) y densidad de potencia (μWcm^{-2}) vs. densidad de corriente (mAcm^{-2}).

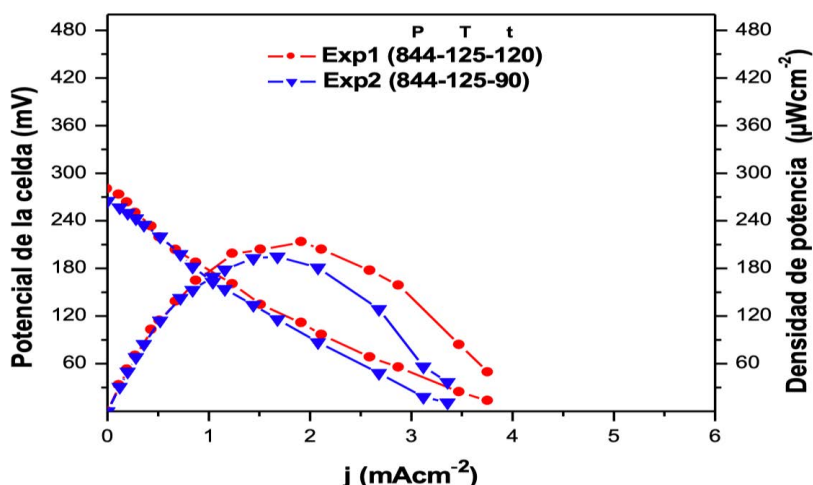


Figura 7

Curvas de potencial de la celda vs. densidad de corriente y densidad de potencia vs. densidad de corriente

Fuente: elaborado a partir de Triviño-Bolaños *et al.* (2013).

Nota: comparación del efecto del tiempo (120 y 90 s.) en el prensado en caliente del ensamble membrana-electrodo con presión (844 lb-f) y temperatura (125 °C) constantes.

Como se puede observar en este caso particular, el tiempo de prensado mayor (120 s.) favorece levemente un aumento en los niveles de potencia de la minicelda, tal vez debido a un mejor contacto del MEA comparado con el experimento 2. Sin embargo, una presión y temperatura en el prensado en caliente de 844 lb-f y 125 °C son acaso insuficientes para evitar la pronta

delaminación electródica (Kim *et al.*, 2009) que han reportado algunos autores, donde se discute que en términos experimentales este fenómeno ocurre cuando se da el contacto entre el etanol acuoso y la membrana electrolítica polimérica, la cual se hincha produciendo una separación gradual de los electrodos, esto lleva al aumento en la resistencia interna del sistema, contrario al efecto que se produce cuando se aumenta la temperatura de 125 a 130 °C en el prensado en caliente, como se observa en la Figura 8 (Carradó *et al.*, 2017).

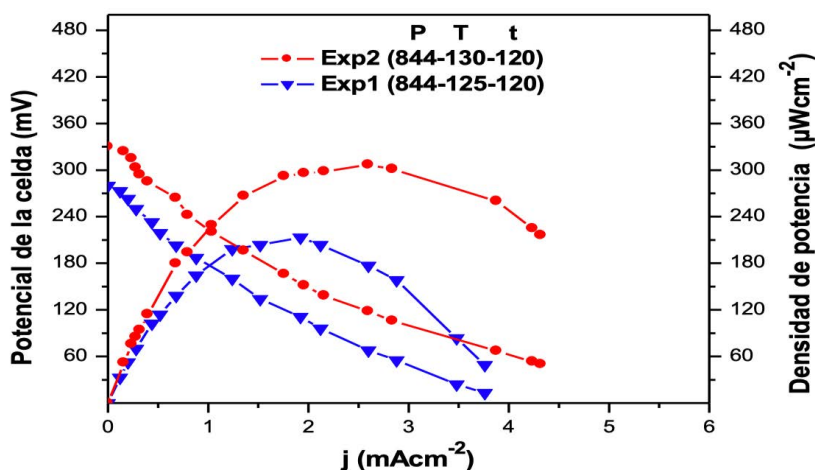


Figura 8

Curvas de potencial de la celda vs. densidad de corriente y densidad de potencia vs. densidad de corriente

Fuente: elaborado a partir de Triviño-Bolaños *et al.* (2013).

Nota: comparación del efecto de la temperatura (125 y 130 °C) en el prensado en caliente del ensamble membrana-electrodo con presión (844 lb-f) y tiempo (120 s.) constantes.

En la Figura 8, se observa que una temperatura mayor en el prensado en caliente asegura un mejor contacto entre los electrodos y la membrana polimérica cuando se tiene una presión de 844 lb-f en un tiempo de 120 segundos en el ensamble en caliente.

Los valores de densidad de potencia en el experimento 2 de la Figura 8 indican que la resistencia interna de la celda disminuye ($200 \mu\text{Wcm}^{-2}$), tal vez debido a que el contacto en la interfase membrana-electrodo mejora comparado con los experimentos 1 y 2 de la Figura 7. Si se observa lo que ocurre cuando se incrementa la presión (Figura 9, exp. 1), es posible afirmar que una presión mayor en la fabricación del ensamble en caliente membranaelectrodo favorece la eficiencia electroquímica de la minicelda, en el intervalo de temperatura y tiempo estudiados.

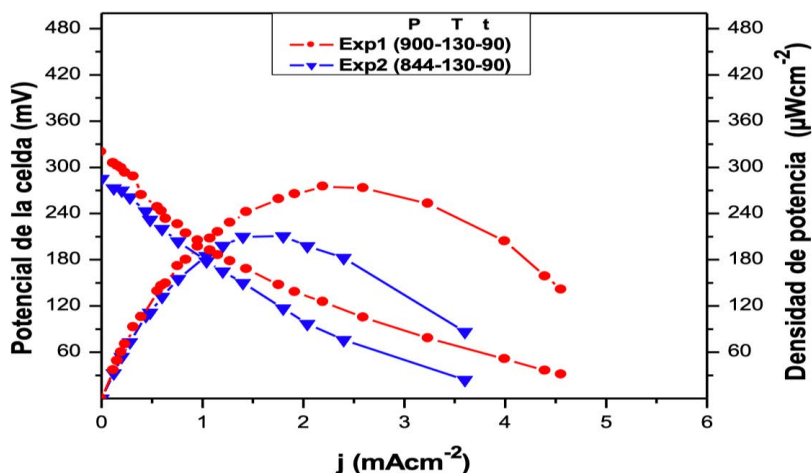


Figura 8

Curvas de potencial de la celda vs. densidad de corriente
y densidad de potencia vs. densidad de corriente

Fuente: elaborado a partir de Triviño-Bolaños *et al.* (2013).

Nota: comparación del efecto de la presión (844 y 900 lb-f) en el prensado en caliente del ensamble membrana-electrodo con temperatura (130 °C) y tiempo (90 s.) constantes.

El fenómeno de la delaminación electródica es posible que demore más tiempo en ocurrir que en los anteriores experimentos. El ensamble membrana-electrodos (Schulze, *et al.*, 2004), puede afectarse por la probable penetración del Pt en la membrana por arrastre electroosmótico producido por el flujo de agua desde el ánodo hasta el cátodo a altas densidades de corriente y bajo condiciones de operación de alta humedad.

Se sugiere que las partículas de Pt pueden ser oxidadas a Pt^{2+} o PtO por combinación con las moléculas de agua en el ánodo en condiciones de operación continua (Schulze *et al.*, 2004). El PtO podría ser convertido en Pt^{2+} , estos iones de Pt^{2+} podrían migrar o difundirse al interior de la membrana generando cambios en su interior.

El buen contacto del MEA debido a la presión, podría en tiempos de operación prolongados favorecer la degradación de la membrana por la migración de partículas de Pt ó Pt^{2+} hacia la membrana polimérica (Schulze *et al.*, 2004). En todas las mediciones experimentales se reflejaron fenómenos característicos asociados a la variable de respuesta electroquímica de las mediciones, estos son:

Las pérdidas de potencial a bajas densidades de corriente, que es causada por la polarización por activación asociada a la reacción química, que ocurre en la superficie de los electrodos una vez se da el contacto entre el combustible y el electrodo anódico y que da lugar a los efectos de adsorción y desorción sobre la superficie, de las especies electroactivas (Barbir, 2013). Otra caída del voltaje que ocurre a densidades de corriente mayores por la polarización

óhmica debido ante todo a la resistencia interna de la membrana electrolítica (Barbir, 2013). La polarización por concentración es observada cuando por problemas de transporte de masa ineficiente, no llegan a la superficie del electrodo suficiente cantidad de especies electroactivas (Barbir, 2013; Corti & Gonzalez, 2014).

Es posible que debido a la alimentación por capilaridad, la formación de burbujas de CO_2 en el capilar anódico, afecte de manera importante la respuesta electroquímica de la minicelda, debido al bloqueo transitorio en el capilar causado por las burbujas de CO_2 en el campo de flujo del etanol acuoso y removido de manera periódica de la minicelda.

Como resultado, el área de transferencia efectiva de masa de la solución del etanol acuoso en la capa de difusión anódica llega a ser más pequeña, causando el decaimiento gradual del desempeño de la minicelda (Barbir, 2013; Corti & Gonzalez, 2014).

Diseño modular de las celdas de combustible

Las celdas de combustible tienen: “la característica de entregar un voltaje de corriente directa de baja magnitud, esto significa que para producir un voltaje que pueda ser empleado en alguna aplicación, se debe disponer de una cantidad considerable de celdas conectadas en serie” (Ramírez, 2004, p. 20).

A la forma de disponer las celdas en serie se le denomina módulo. Un arreglo típico en serie, consiste en conectar la terminal del ánodo al cátodo y ese mismo cátodo se conecta al ánodo de la siguiente celda (Barbir, 2013). Según Ramírez (2004): “La principal desventaja de este método es que los electrones fluyen a través de la superficie del electrodo hacia un punto colector de corriente localizado en la parte superior, por lo tanto los electrodos deben ofrecer la menor resistencia posible al flujo de electrones” (p. 20).

Una mejora en el apilamiento de celdas en serie se muestra en la Figura 10 (Barbir, 2013) donde se utiliza una configuración bipolar que consiste en una placa conductora electrónica que actúa como ánodo y como cátodo (de aquí el termino bipolar); al mismo tiempo la placa bipolar sirve como un excelente medio para proporcionar el oxígeno al cátodo y combustible líquido al ánodo (Ramírez, 2004).

Es importante tener en cuenta que debe existir una buena conexión eléctrica entre los dos electrodos pero también tanto el combustible como el oxidante deben estar separados (Barbir, 2013; Corti & Gonzalez, 2014).

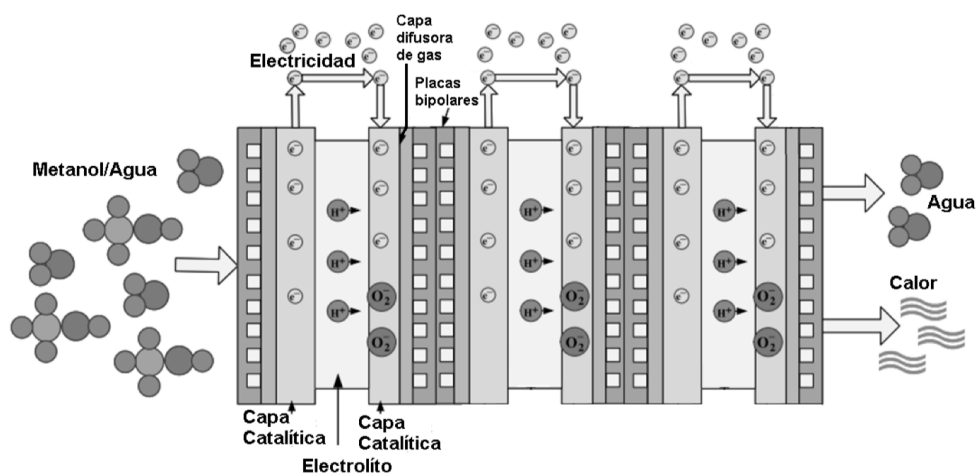


Figura 10

Configuración bipolar de un módulo de celdas de metanol directo (DMFC)

Fuente: elaborado a partir de (Barbir, 2013).

El arreglo bipolar tiene la particularidad de que el flujo de la corriente y la distribución del combustible y el oxígeno es más eficiente. La corriente es colectada en la parte superior de la superficie del electrodo y no tan solo en las puntas; sin embargo, la principal desventaja del diseño bipolar es que es más complicado de construir (Ramírez, 2004, p. 21).

Cada celda de combustible (MEA) es separada por una placa con los campos de flujo en ambos lados para distribuir el combustible y el oxidante. Las placas de los extremos del módulo de la celda tienen sólo un campo de flujo de una sola cara (Corti & Gonzalez, 2014).

Además, un módulo de celdas de etanol directo, que se utilice para alimentar dispositivos electrónicos portátiles, debe tener un peso ligero y un bajo volumen para satisfacer la demanda de dichos dispositivos, el diseño del módulo debe ser muy compacto y con un número de componentes mínimo, proporcionando un voltaje constante y regulado (Corti & Gonzalez, 2014). Para dimensionar el tamaño de la celda de combustible se debe tener en cuenta dos variables independientes que son el voltaje y la corriente, a partir de las cuales es posible obtener la potencia máxima (Barbir, 2013; Corti & Gonzalez, 2014):

Número de celdas

El número de celdas en el módulo es a menudo determinado por el voltaje máximo requerido y el voltaje de operación deseado. El potencial total del módulo es el producto del potencial promedio de la celda y el número de celdas en el módulo (Barbir, 2013) (ver Tabla 2).

Aplicación	Máxima potencia requerida (W)	Voltaje requerido (V)	Potencia promedio de alimentación (W)
Celular	1,2- 3	1,2-4,2	1,7
Computador portátil	40	8-12,6	15
Moto	5900-7700	38-51	1200
Automóvil	120.000	255-384	50.000-85.000

Tabla 2

Potencia común y requerimiento de voltaje para varias aplicaciones de celdas de combustible.

Fuente: Elaboración propia.

La potencia máxima y el voltaje requerido dependen de la aplicación. Por lo tanto, el primer paso en el diseño de un módulo de celdas de combustible es determinar la potencia necesaria para la aplicación deseada. La Tabla 2 muestra la potencia máxima, potencia promedio, y los requerimientos de voltaje para algunas aplicaciones (Barbir, 2013; Wilkinson *et al.*, 2009).

La Figura 11 ilustra la jerarquía de escalas en una PEMFC que abarca 10 órdenes de magnitud, de angstroms hasta metros (Wilkinson *et al.*, 2009). Esta cifra destaca los fenómenos físicos que se deben abordar en el modelo, diseño y construcción de un módulo de celdas de combustible.

Es evidente que se necesita una jerarquía bien elaborada de enfoques en la teoría física y modelado molecular con el fin de entender el cómo y porqué de los detalles estructurales y procesos de transferencia de masa del combustible en los electrodos en todas las resoluciones y así determinar el funcionamiento operativo de las PEMFC y capa catalítica en un módulo o módulo de celdas.

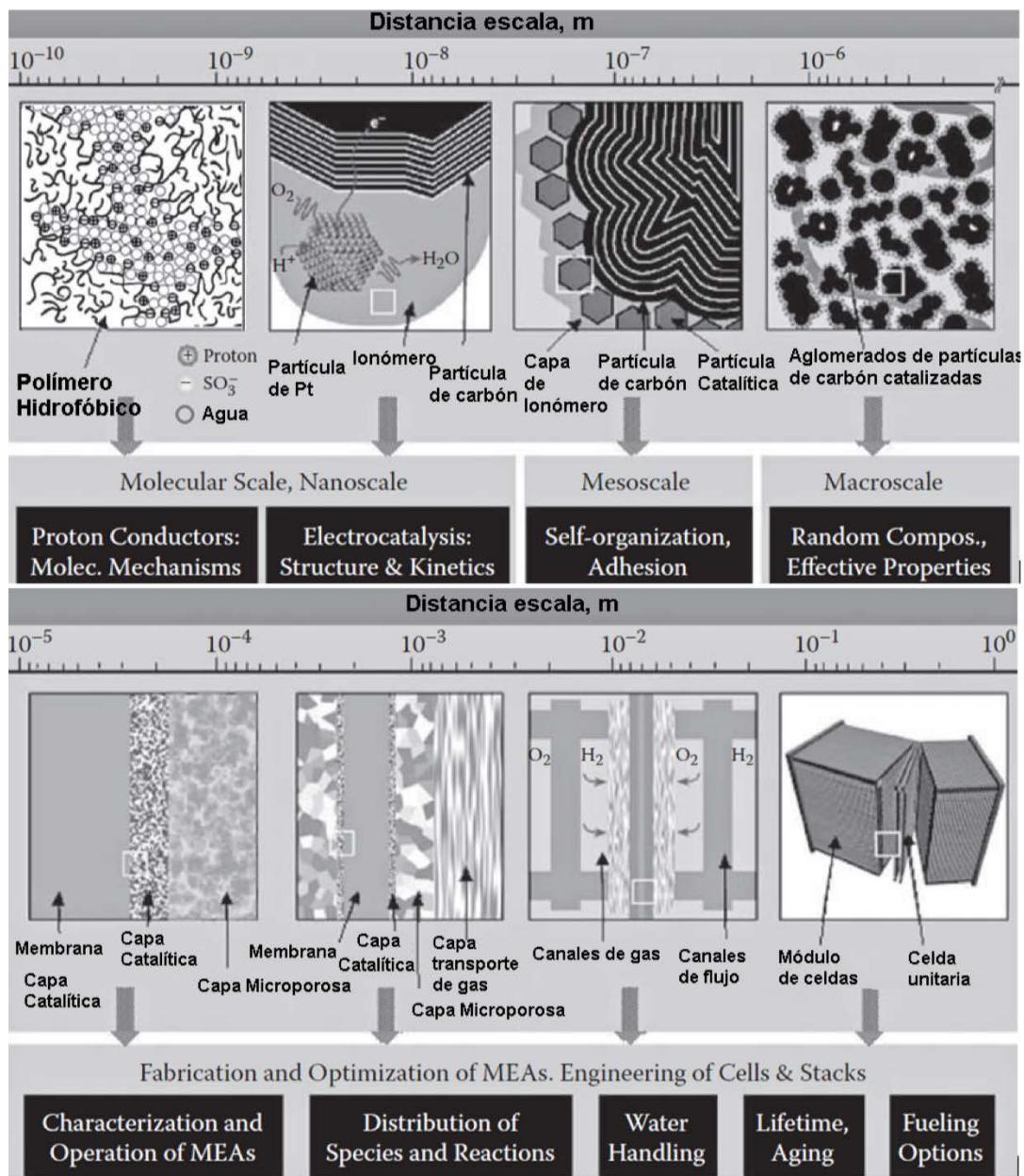


Figura 11

Jerarquía de escalas que determinan las propiedades estructurales

Fuente: elaborado a partir de Wilkinson et al. (2009).

Nota: jerarquía de escalas que determinan las propiedades estructurales, los procesos físicos, y el desempeño de las PEMFC. Se indican los fenómenos más relevantes.

Modelamiento de celdas

Con la disponibilidad de instrumentos de microscopía electrónica, los investigadores han sido capaces de estudiar la morfología de las nano-estructuras complejas de los electrodos. Se sabe que los aglomerados son de forma esférica (Wilkinson *et al.*, 2009). Por lo tanto, los aglomerados esféricos pueden ser tratados como representación realista de la capa catalítica del cátodo en PEMFC para propósitos de modelado.

Así mismo, se describen los modelos (Wilkinson *et al.*, 2009) que gobiernan el transporte de agua en medios de difusión hidrofílicos e hidrofóbicos, obteniendo soluciones analíticas unidimensionales. Ellos reportan que el transporte de agua en estado líquido a través de la GDL está controlado por las fuerzas capilares resultantes del gradiente de saturación en el medio, pero dejan de lado el efecto del cruce de combustible a través de la membrana.

En otras investigaciones se ha desarrollado (Mosquera & Lizcanovalbuena, 2009) un modelo unidimensional para el ánodo de una DMFC. Este modelo, considera el transporte de masa en todo el electrodo y la membrana polimérica. Se analiza la influencia de parámetros clave como el cruce de metanol y el desempeño del ánodo. Se encontró que a bajas densidades de corriente y altas concentraciones de metanol, el cruce afecta de manera notable el desempeño general de la celda, debido al bloqueo de sitios activos que se presenta en el cátodo por la permeación del alcohol.

Otros modelos consideran el agua líquida en la difusión de gases y capas de catalizador y caracterizaron la capa de catalizador a través de una geometría cilíndrica. El modelo matemático consiste en la membrana, la capa de catalizador y la capa de difusión en el cátodo. Además, los estudios experimentales demostraron que la capa de catalizador en la PEMFC se caracteriza mejor por aglomerados esféricos.

Otros modelos matemáticos han analizado fenómenos asociados a la estructura y composición de los electrodos como la mojabilidad, hidrofobicidad, hidrofiliidad y tortuosidad sobre la respuesta electroquímica del sistema, optimizando parámetros para ser tenidos en cuenta a la hora de realizar el procedimiento experimental de preparación de los electrodos y evaluación del sistema de alimentación. El método de análisis consiste en la solución del sistema de operadores diferenciales e integrales por medio de métodos correctores del error (como Runge-Kutta-Fehlberg) o métodos de cuadratura Gaussiana (como el método de la ordenada discreta) si resulta que no es conveniente la simplificación de un sistema integro-diferencial. Rutinas de programación se han hecho en Scilab, una plataforma de alto nivel y que se puede conseguir con gran facilidad debido a su licencia libre. Así mismo, se han utilizado herramientas computacionales como COMSOL, se determinando la energía que se consume por transporte de masa en el sistema.

Microbombas

La mayoría de principios de actuación conocidos han sido investigados para accionar bombas de diafragma, pero sin un método capaz de satisfacer los requisitos en las mini celdas de combustible. Por ejemplo, una microbomba de materiales piezoeléctricos PZT unidos a un diafragma, puede producir solo $1\text{ }\mu\text{m}$ a 100 V (Koch *et al.*, 1998). Mientras que un PZT con un diafragma más grueso puede producir $15\text{ }\mu\text{m}$ a 100 . Así mismo, las bombas con diafragmas no son tolerables a las burbujas de gas, que por lo general se forman en las esquinas de la cámara de almacenamiento de combustible de la bomba, siendo difíciles de expulsar por agitación. Otro serio inconveniente durante la operación de la bomba es que su precisión de dosificación no es adecuada.

En la actualidad, los actuadores electromagnéticos tienen una alta densidad de campo de energía y un tiempo de respuesta rápida; además, las nuevas tecnologías para la fabricación de elementos microespirales magnéticos se han incorporado en el diseño de micro-bombas (Koch *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 2011; Richter *et al.*, 1998).

A pesar del avance en estos sistemas, el consumo de energía es bastante alto. Por ello, es necesario investigar en base a los desarrollos actuales de sistemas de alimentación pasivo en celdas de combustible y microsistemas actuadores electromagnéticos, para construir un dispositivo nuevo que integre estas dos áreas de estudio y lograr un rendimiento ideal por tiempo prolongado, de bajo costo y menor volumen.

La necesidad de un actuador sin contactos en su interior, junto con el requerimiento de bajos niveles de voltaje de consumo conduce a la selección del accionamiento electromagnético o magnetostático que está siendo reconocido como uno de los métodos más eficientes para sistemas de accionamiento de microbombas (Lee *et al.*, 2011).

Un colector electromagnético basado en MEMS que es propuesto por Sari y colaboradores (2010) se muestra en la Figura 12. El concepto básico es convertir las vibraciones ambientales de baja frecuencia en oscilaciones de alta frecuencia empleando la técnica de conversión ascendente.

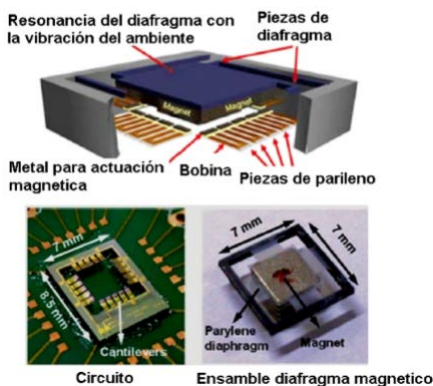


Figura 12

Incremento del ancho de banda por la configuración de piezas de diafragma y embobinados

Fuente: elaborado a partir de Sari *et al.* (2010).

Este colector consiste en dos conjuntos de mecanismos de resonancia en dos frecuencias de resonancia, es decir, componentes de alta y baja frecuencia. La distancia entre ellos se ajusta de modo que el imán atrapa la pieza en un determinado instante del movimiento, luego hala hacia arriba, y al final lo libera en otro instante de tiempo. La pieza lanzada comienza la resonancia a la frecuencia natural amortiguada para realizar la conversión de alta frecuencia. El movimiento de la liberación de la pieza disminuye de manera exponencial pero el ciclo de resonancia se activa de nuevo justo antes de que el ciclo se complete.

Estudios recientes como el de Türkyilmaz y colaboradores (2011) desarrollaron un generador de micro-potencia para la recolección de energía a partir de una amplia variedad de condiciones de vibración del ambiente que abarca entornos de baja frecuencia, tales como el movimiento humano, que consiste en dos diafragmas: uno superior que contiene un imán, mientras que

el inferior consiste en una bobina captadora y una pieza magnética para su accionamiento. El diafragma superior (Figura 13) resuena con vibraciones en el rango de 130 Hz, mientras que el diafragma inferior tiene un rango de frecuencia de resonancia natural más alta de 20-200 Hz, consiguiendo un voltaje de salida de 5,2 mV y una potencia de hasta 3,21 mW.

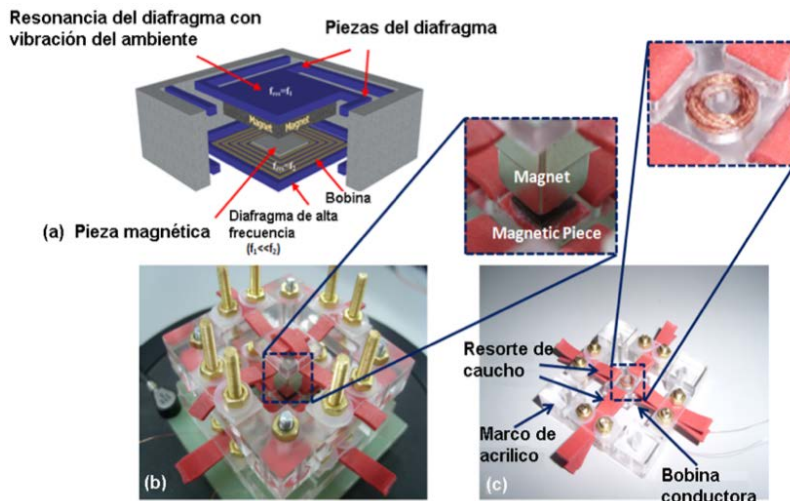


Figura 13

La estructura propuesta del generador

Fuente: elaborado a partir de Türkyilmaz et al. (2011).

Nota: el prototipo construido: (b) todo el sistema, (c) el diafragma inferior.

FUNDAMENTACIÓN METODOLÓGICA

Para construir un prototipo de celda electroquímica de etanol directo que opere de forma pasiva se debe contar con la siguiente lista de materiales, equipos y reactivos:

1. Placas de grafito pirolítico en forma circular 8 mm de diámetro por 4 mm de espesor
2. Mototool
3. Brocas de 2 mm de diámetro
4. Piezas en acrílico de 4x4 cm
5. Tubo de ensayo plástico o de vidrio
6. Membranas de Nafion® 115
7. Etanol al 2 Molar
8. Solución de H_2O_2 al 3 %
9. Plancha de calentamiento
10. Prensa hidráulica con manómetro y sistema de calentamiento
11. Tejido de carbono o papel Toray
12. Solución de Nafion
13. Isopropanol
14. Multímetros (para medir corriente y voltaje)
15. Protoboard
16. Potenciometro
17. Cables para armar circuitos eléctricos en protoboard
18. Dos pares de caimanes para sujetar electrodos y potenciómetros

Procedimiento: adecuación de las placas bipolares de grafito colectoras de corriente

Las placas bipolares anódica y catódica de grafito colectoras de corriente se pueden diseñar con una geometría circular de 8 mm de diámetro y 4 mm de espesor, como una moneda pequeña. A la placa catódica se le deben realizar varios agujeros usando el mototool con la broca de 1 mm de diámetro para que el oxígeno del ambiente pueda estar en contacto directo con el electrodo catódico. Es importante recordar que las placas bipolares de grafito colectoras de corriente no solo sirven como soporte de los electrodos anódico y catódico sino también permiten la conducción de corriente que se genera al inicio de la reacción electroquímica.

En la placa anódica se debe realizar un orificio transversal en el centro, del tamaño del diámetro del capilar que va a estar en contacto con el combustible que se encuentra almacenado en el tubo de ensayo. Dos piezas de plástico rectangulares de 3 por 2 cm permiten sostener las placas circulares de grafito; así mismo, evitan el contacto eléctrico entre los tornillos y las placas bipolares de grafito, lo cual de no evitarse produciría un corto eléctrico en el sistema.

Montaje de la minicelda de etanol directo

En la Figura 14 se puede observar el montaje final de la minicelda de combustible con tanque de almacenamiento y respectivo acceso para el combustible, la placa anódica de grafito (parte inferior) y la placa catódica (parte superior).

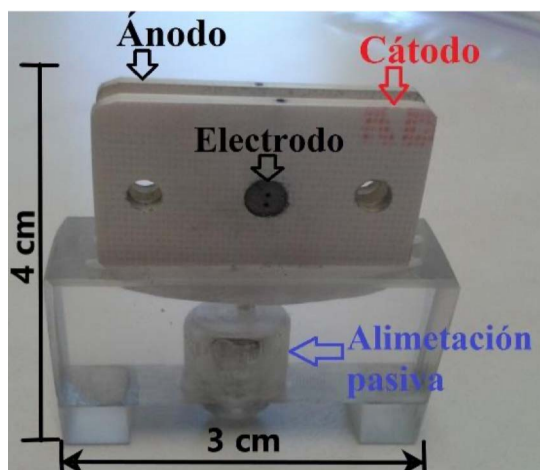


Figura 14
Montaje final de la minicelda de combustible
Fuente: elaboración propia.

Nota: Opera con etanol acuoso con los componentes principales.

Soluciones y reactivos: tratamiento de la membrana electrolítica Nafion® 115

La membrana de Nafion® se puede tratar con el siguiente procedimiento que consiste en:

- i. Se trata la membrana en una solución de H_2O_2 al 3 % a una temperatura entre 80°C y 100°C durante 15 minutos para eliminar impurezas orgánicas y luego se debe lavar varias veces con agua MilliQ caliente.
- ii. Después se trata en una solución de H_2SO_4 al $0,5 \text{ molL}^{-1}$, a una temperatura entre 80°C y 100°C , con el fin de eliminar impurezas metálicas.
- iii. Se deben lavar las membranas varias veces con agua MilliQ caliente para eliminar el exceso de ácido.

Tratamiento del tejido de carbono

El tejido de carbono Stackpole (Figura 15), se puede cortar del tamaño de las placas de grafito (8 mm de diámetro), para ser tratado en una mufla a una temperatura de 450°C durante una hora. Después, debe ser sumergido en una solución al $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de HNO_3 a una temperatura de 80°C durante 15 minutos. Al final, se pueden hacer varios lavados con agua MilliQ (Triviño-Bolaños *et al.*, 2013).



Figura 15
Tejido de carbono
Fuente: elaboración propia.

Nota: Usado como soporte de la tinta catalítica anódica y catódica.

Procedimiento de preparación del ensamble membrana electrodo: deposición tinta catalítica

Para preparar la tinta catalítica se pueden utilizar catalizadores comerciales (ElectroChem, Inc.) de PtRu/C 20 % wt para el ánodo y Pt/C 20 % wt para el cátodo, siguiendo el procedimiento comentado por otros autores (Triviño-bolaños *et al.*, 2013). El polvo catalítico catódico (0,5 mg Pt/cm²) y anódico (0,5 mg PtRu/C) se debe mezclar con la solución conductora iónica de Nafion® Aldrich al 5 % en alcoholes e isopropil alcohol. La mezcla se puede realizar de forma manual a temperatura ambiente hasta lograr una consistencia líquida homogénea.

Fabricación del ensamble membrana-electrodos (MEA)

Para la preparación de los ensambles se pueden usar membranas de electrolito polimérico Nafion® 115 de DuPont. Las muestras se deben limpiar y tratar como ya se mencionó.

Los MEA se construyen ensamblando los electrodos con sus respectivas cargas catalíticas retenidas a la membrana polimérica electrolítica (Figura 16), después de la preparación de los electrodos (con la tinta catalítica depositada en la superficie), el ensamble membranaelectrodo se debe realizar a presión temperatura y tiempo adecuado (49,2 kg cm⁻², 125°C, y 90s cada uno), usando el tejido tratado como soporte de la capa catalítica.



Figura 16
Ensamble MEA a presión
Fuente: elaboración propia.

Nota: Ensamble MEA a presión, temperatura y tiempo definidos.

Después, el MEA se debe instalar en la celda de grafito confeccionada (Figura 14) con un compartimiento de almacenamiento de combustible que proporciona la entrada directa del etanol por capilaridad al electrodo anódico. El proceso para el ensamble membrana electrodo por presión en caliente se resume en la Figura 17.

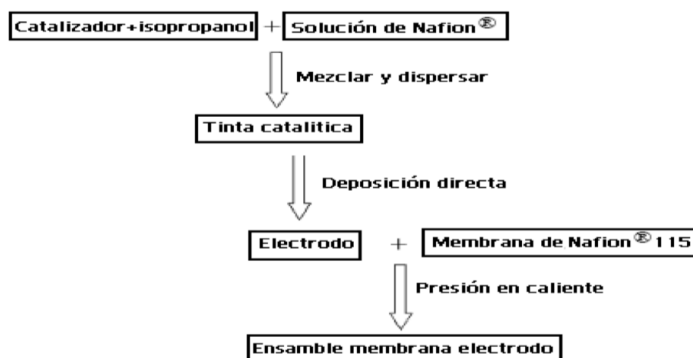


Figura 17

Esquema del ensamble membrana

Fuente: elaborado a partir de Triviño-Bolaños et al. (2013).

Nota: Representación esquemática de los detalles de la preparación del ensamble de membrana electrodo por presión en caliente.

Evaluación electroquímica: determinación de curvas corriente-voltaje

Las curvas de corriente-voltaje se pueden determinar graduando el potenciómetro para leer los datos de densidad de corriente y el potencial de la celda. La Figura 18 muestra el sistema durante una medición el voltaje y corriente durante una medida. Los detalles del montaje del sencillo circuito eléctrico es explicado por autores como Benziger et al. (2006).

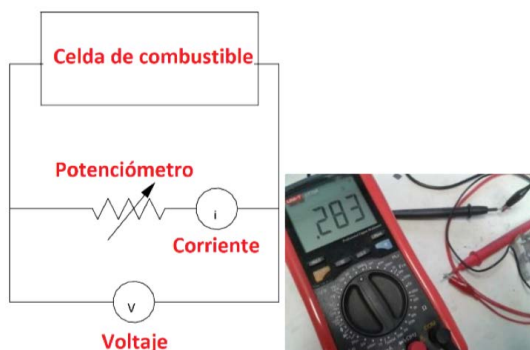


Figura 18

Montaje experimental para la determinación de la lectura de las curvas potencial de celda vs. densidad de corriente

Fuente: elaborado a partir de Triviño-Bolaños et al. (2013).

Ejemplo de diseño y análisis experimental usando Minitab

La metodología de diseños de experimentos estudia cómo realizar comparaciones lo más parecidas posible, con el fin de aumentar la probabilidad de revelar cambios. Demostrar si un tratamiento mejora un proceso requiere comparar los resultados antes y después de aplicarlos.

El modelo estadístico nos permite comparar efectos de dos o más tratamientos sobre la respuesta electroquímica. Es de interés en el presente trabajo explicar cómo se puede analizar un experimento relacionado con mediciones electroquímicas en una celda de combustible de etanol pasiva.

Suponiendo que se necesita determinar el efecto de la presión, temperatura y tiempo de prensado del MEA en la respuesta electroquímica de la celda (potencia de la celda). Así mismo, se asume que cada factor (presión, temperatura y tiempo) tiene dos niveles (experimento factorial 2^3) y que por cada tratamiento se realizó una réplica por temas de costos y limitaciones de tiempo disponible para dedicar en la medición. Suponiendo que en cada tratamiento se obtuvo una variable de respuesta (potencia de la celda (microwattscm^{-2}), es posible obtener una tabla como la siguiente.

Presión (Kgcm^{-2})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (segundos)	Potencia (microwattscm^{-2})
850	120	80	194,88
850	120	80	180,00
850	120	100	240,12
850	120	100	248,00
850	130	80	221,40
850	130	80	218,60
850	130	100	245,00
850	130	100	235,00
950	120	80	470,96
950	120	80	475,00
950	120	100	155,64
950	120	100	158,00
950	130	80	349,92
950	130	80	345,00
950	130	100	180,00
950	130	100	190,00

Tabla 3
Factores presión, temperatura y tiempo con dos niveles
y sus respectivas variables de respuesta
Fuente: Elaboración propia.

Ahora bien, estos datos se van a copiar y pegar en una tabla del programa Minitab como se observa en la siguiente figura.

Minitab - Sin título

Archivo Editar Datos Calc Estadísticas Gráfica Editor Herramientas Ventana Ayuda Asistente

Sesión

```
844 120 - 4.3 Temperatura*Presión*Tiempo 130 900 90
+ 4.3 Temperatura*Presión*Tiempo 130 900 120
```

Hoja de trabajo 1 ***

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
	presion	temp	tiempo	potencia						
1	844	125	90	194.88						
2	844	125	90	180.00						
3	844	125	120	240.12						
4	844	125	120	248.00						
5	844	130	90	221.40						
6	844	130	90	218.60						
7	844	130	120	245.00						
8	844	130	120	235.00						
9	900	125	90	470.96						
10	900	125	90	475.00						
11	900	125	120	155.64						
12	900	125	120	158.00						
13	900	130	90	349.92						
14	900	130	90	345.00						
15	900	130	120	180.00						

Figura 19
Datos experimentales
Fuente: Elaboración propia.

Nota: Datos experimentales ingresados en el software Minitab para realizar análisis estadístico.

El siguiente paso consiste en ir a la pestaña superior del programa y dar clic en Estadísticas, luego ubicarse en DOE, Factorial y en Crear Diseño Factorial como se observa en la siguiente figura.

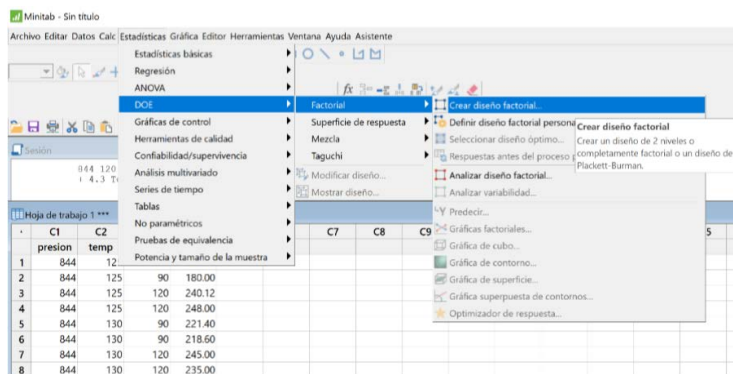


Figura 20
Pasos para estructurar
el Diseño Factorial
Fuente: Elaboración propia.

Al seleccionar Crear diseño factorial, aparece la siguiente imagen que se observa en la Figura 21. Se debe colocar el nombre de cada factor, elegir el número de niveles de cada factor (en este caso 2) y colocar el número de réplicas (2 réplicas como se puede observar en los datos). Finalmente, dar clic en la pestaña aceptar.

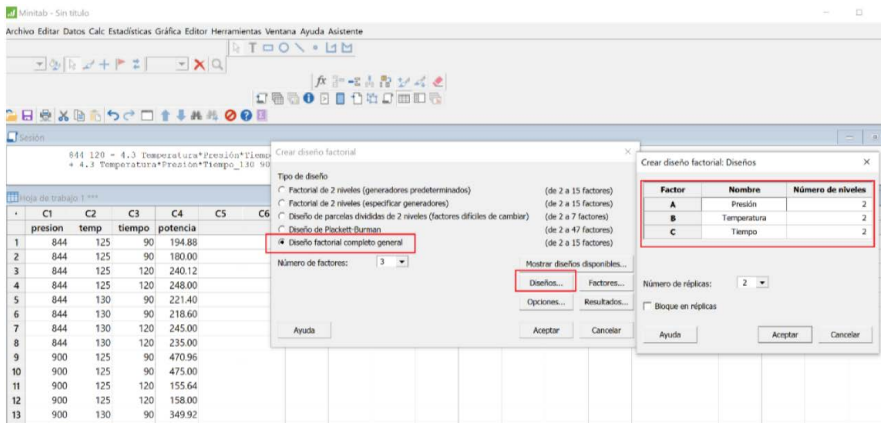


Figura 21
Diseño factorial completo general
Fuente: Elaboración propia.

Nota: Definición del tipo de factores (numéricos) y niveles de los factores (2).

Al dar clic en aceptar en las dos ventanas se observa la siguiente Figura. Se puede ver que el programa organiza de manera aleatoria los datos originales. En la columna C8 se debe ingresar los datos de la variable de respuesta (potencia de la celda en microwatts cm^{-2}).

Figure 23 shows the Minitab 'Diseño factorial de múltiples niveles' (Multi-level Factorial Design) worksheet. The data is organized into columns C1 through C9. Column C8 is highlighted with a red box, showing the response variable 'potencia'.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
	OrdenEst	OrdenCorrida	TipoPt	Bloques	Presión	Temperatura	Tiempo	potencia	
1	2	1	1	1	844	125	120	194.88	
2	1	2	1	1	844	125	90	180.00	
3	4	3	1	1	844	130	120	240.12	
4	15	4	1	1	900	130	90	248.00	
5	7	5	1	1	900	130	90	221.40	
6	16	6	1	1	900	130	120	218.60	
7	3	7	1	1	844	130	90	245.00	
8	8	8	1	1	900	130	120	235.00	
9	14	9	1	1	900	125	120	470.96	
10	5	10	1	1	900	125	90	475.00	
11	9	11	1	1	844	125	90	155.64	
12	12	12	1	1	844	130	120	158.00	
13	13	13	1	1	900	125	90	349.92	
14	6	14	1	1	900	125	120	345.00	
15	11	15	1	1	844	130	90	180.00	

Figura 23
Aleatorización de los datos
Fuente: Elaboración propia.

Nota: Aleatorización de los datos e ingreso de la variable de respuesta en la columna 8.

El siguiente paso consiste en ir otra vez a la pestaña superior del programa y dar clic en Estadísticas, luego ubicarse en DOE, Factorial y en Analizar diseño factorial como se observa en la siguiente Figura 24:

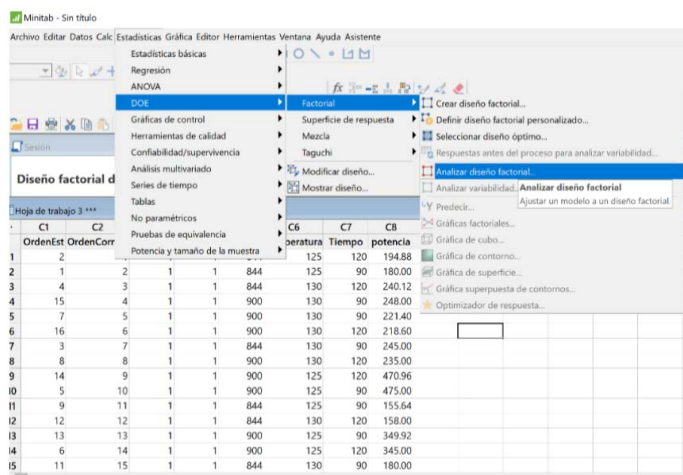


Figura 24
Análisis del diseño factorial
Fuente: Elaboración propia.

Luego aparece una ventana como la que se observa en la Figura 25. Aquí se debe elegir la variable de respuesta y dar clic en aceptar.

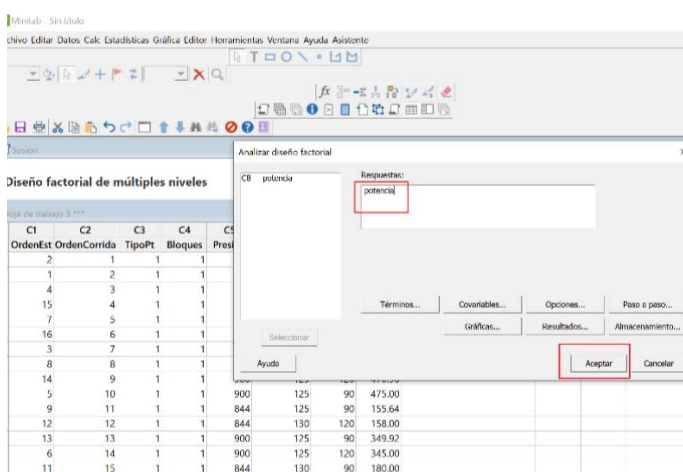


Figura 25
Elección de la variable de respuesta (potencia de la celda)
Fuente: Elaboración propia.

El programa Minitab hace un análisis de variación de los datos (ANOVA) como se observa en la Figura 26. Al observar el R-cuadrado (ajustado) con un valor de 73,12 % indica que el tratamiento experimental con los factores Presión*Temperatura*Tiempo y niveles utilizados, permiten controlar el 73,12 % de la variación de la potencia de la celda como variable de respuesta. No es el mejor resultado esperado, pues se espera que la interacción triple sea significativa, pero no lo es, por lo que no es posible analizar el experimento al 95 % de confianza. Se recomendaría hacer ajustes a la metodología de medición de la variable de respuesta.

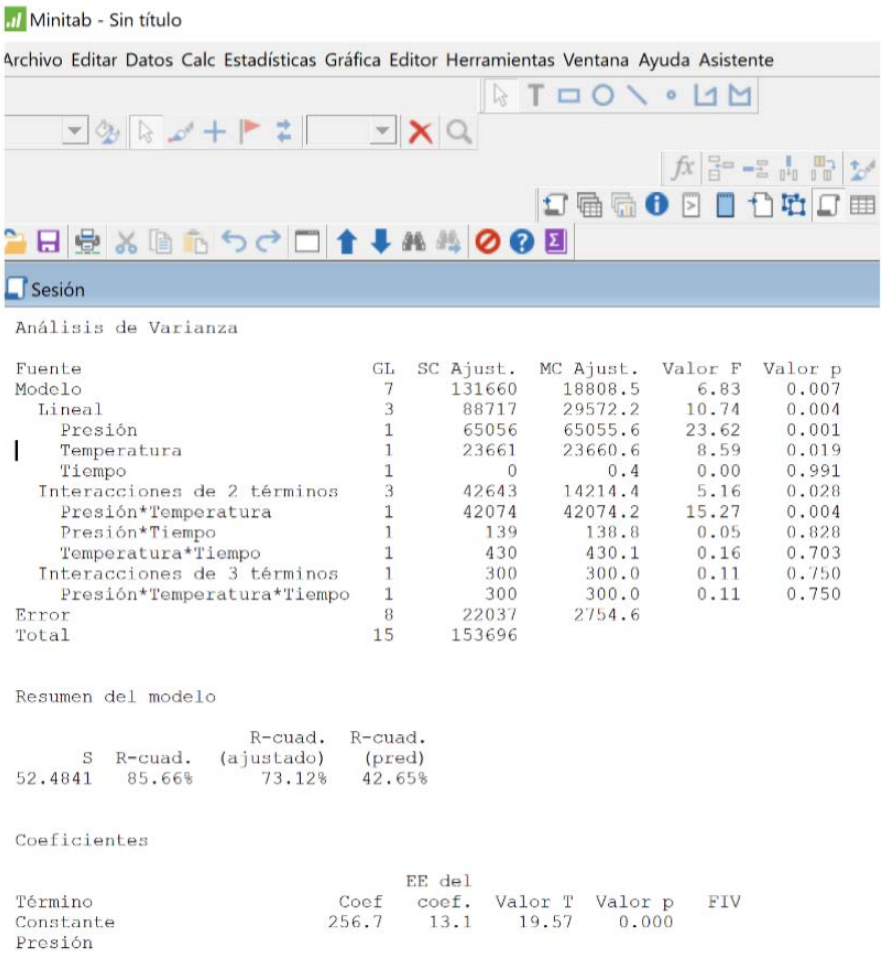


Figura 26
Elección de la variable de respuesta (potencia de la celda)
Fuente: Elaboración propia.

Entre otros análisis estadísticos que se pueden realizar, observemos como obtener las gráficas factoriales, con la siguiente ruta: DOE, luego Factorial, luego Gráficas factoriales. Este proceso se puede ver en la Figura 27.

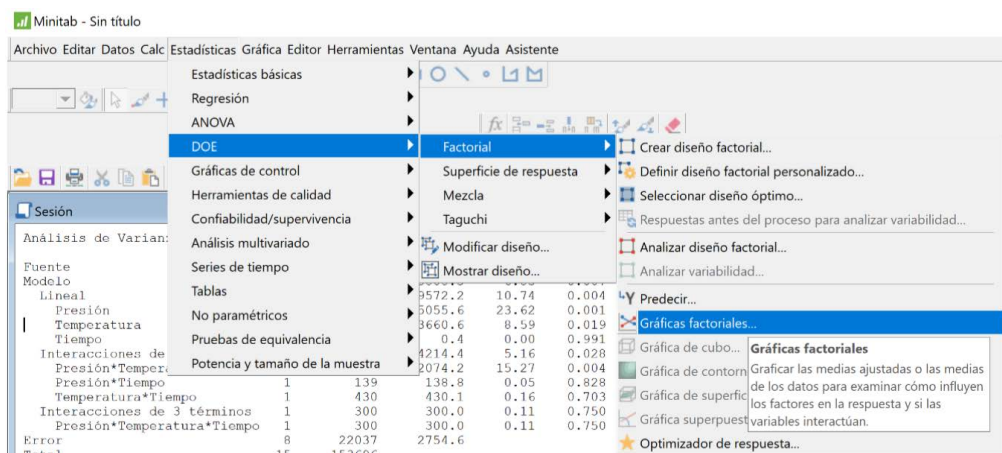


Figura 27
Procedimiento para obtener las gráficas factoriales
Fuente: Elaboración propia.

Luego del procedimiento anterior, aparece una ventana como se observa en la Figura 28.

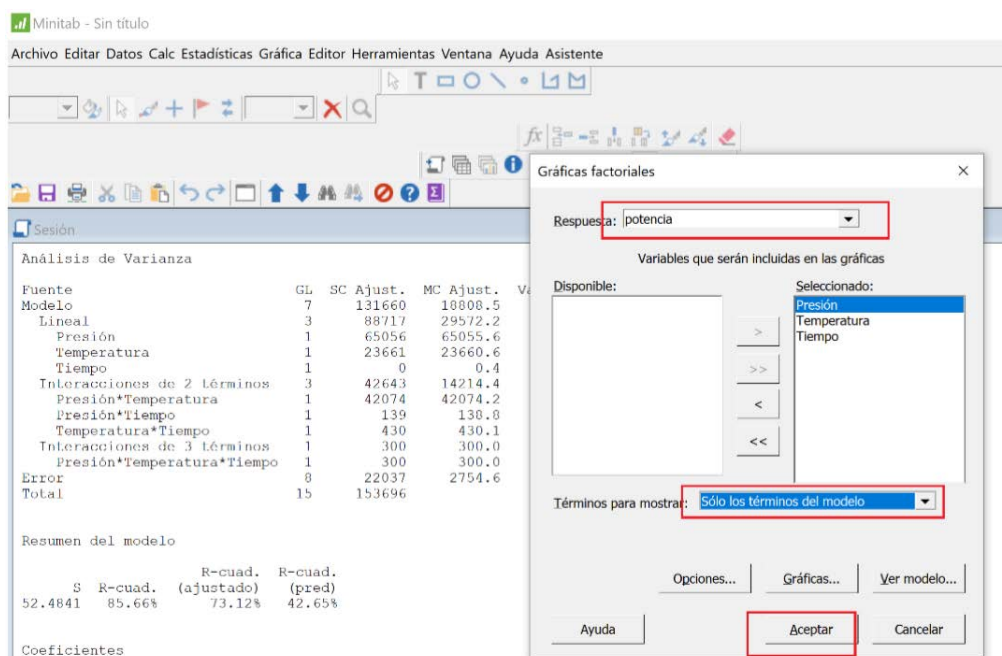


Figura 28
Definición factores y variable de respuesta para obtener gráficas factoriales.
Fuente: Elaboración propia.

Al dar clic en aceptar (Figura 28), se despliegan las gráficas de efectos principales que se observan en la Figura 29.

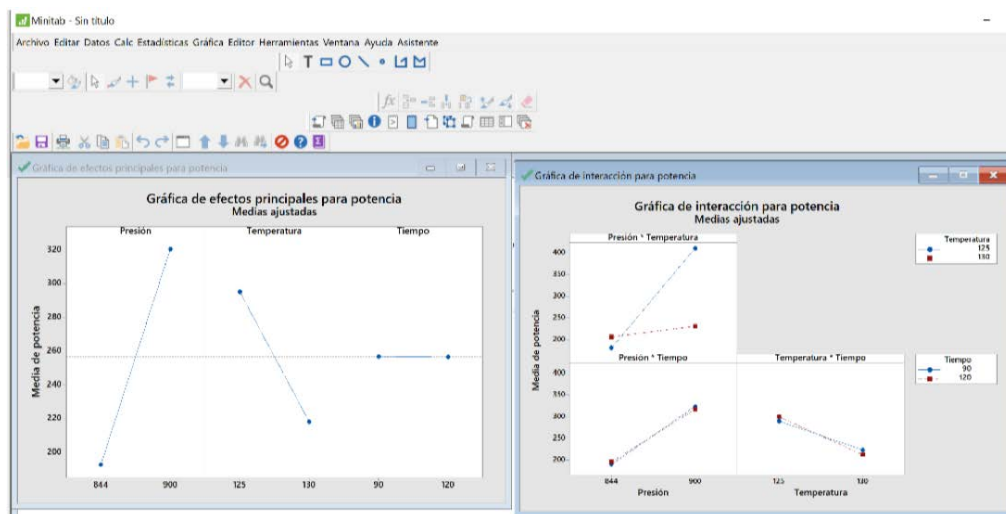


Figura 29

Gráficas de efectos principales

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 29 se observan los de efectos principales individuales y combinados de los factores con sus respectivos niveles antes definidos. Se puede analizar que el factor Tiempo con sus dos niveles no influye de manera importante en la variable de respuesta Potencia de la celda ($\text{microwatts cm}^{-2}$), confirmando que es un factor poco significativo como se observa en la ANOVA (Figura 23). Caso contrario sucede con los factores Presión y Temperatura en sus respectivos niveles, los cuales influyen en los cambios de potencia de la celda. Obsérvese que la presión en su nivel superior (900 kg cm^{-2}) junto con una temperatura en su nivel menor de 125°C promueven la mayor potencia en la celda.

El procedimiento anterior puede aplicarse a diferentes tipos de factores con diferentes niveles relacionados con una variable de respuesta definida por el investigador. Recordemos que para elegir dichos factores, niveles y variables de respuesta, es recomendable conocer a fondo el principio de funcionamiento del sistema electroquímico y el efecto de dichas variables en la respuesta electroquímica del sistema. Para esto es necesario buscar literatura científica actualizada relacionada col este campo de investigación tan interesante.

FUNDAMENTACIÓN CURRICULAR Y DIDÁCTICA

El presente documento pretende proporcionar información actualizada relacionada con el principio de funcionamiento electroquímico, tipos de celdas de combustible, celdas pasivas, materiales y características de las celdas de combustible de alcohol directo para estudiantes de ingenierías, electroquímicos, así como para el público interesado en fuentes de energía más limpias. Una de las principales contribuciones de este guía es que proporciona a los estudiantes la fundamentación necesaria para desarrollar proyectos de emprendimiento relacionado con el campo de las energías alternativas, aspecto que resulta relevante si se tiene en cuenta que a nivel mundial se están invirtiendo recursos en el desarrollo de sistemas alternativos de producción de energía amigable con el ambiente.

GLOSARIO

MPL: capa microporosa
GDL: capa difusora de gas
DEFC: celdas de etanol directo
DMFC: celdas de metanol directo
DAC: celdas de alcohol directo
PEMFC: celda de combustible de membranas de intercambio protónico
Tep: tonelada equivalente de petróleo
OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
MEA: ensamble membrana electrodo
ANOVA: análisis de varianza
PTFE: politetrafluoroetileno o Teflón®

REFERENCIAS

- Affoune, A. M., Yamada, A., & Umeda, M. (2005). Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments. *Journal of Power Sources*, 148(1–2), 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.039>
- Aravamudhan, S., Rub, A., Rahman, A., & Bhansali, S. (2005). Porous silicon-based orientation independent, self-priming micro direct ethanol fuel cell. *Sensors and Actuators A: Physical*, 123–124, 497–504. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.03.069>
- Ayad, S., Belchior, C., da Silva, G., Lucena, R., Carreira, E. & de Miranda, P. (2019). Analysis of performance parameters of an ethanol fueled spark ignition engine operating with hydrogen enrichment. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(5), 5588–5606. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.151>
- Azam, A. M. I. N., Lee, S. H., Masdar, M. S., Zainoodin, A. M., & Kamarudin, S. K. (2020). Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8566–8574. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.121>
- Baglio, V., Stassi, A., Modica, E., Antonucci, V., Aric, A. S., Caracino, P., Ballabio, O., Colombo, M. & Kopnin, E. (2010). Performance comparison of portable direct methanol fuel cell mini-stacks based on a low-cost fluorine-free polymer electrolyte and Nafion membrane. *Electrochimica Acta*, 55(20), 6022–6027. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.059>
- Barbir, F., (2005). *PEM fuel cells: Theory and practice*. Elsevier Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-078142-3.X5000-9>
- Benziger, J. B., Satterfield, M. B., Hogarth, W. H. J., Nehlsen, J. P., & Kevrekidis, I. G. (2006). The power performance curve for engineering analysis of fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155(2), 272–285. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.049>
- Bonesi, A. R., Moreno, M. S., Triaca, W. E., & Luna, A. M. C. (2010). Modified catalytic materials for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5999–6004. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.093>
- Carradò, A., Perrin-Schmitt, F., Le, Q. V, Giraudel, M., Fischer, C., Koenig, G., Jacominec, L., Behre, L., Chalome, A., Fiettee, L., Morlete, A. & Pourroy, G.. (2017). Nanoporous hydroxyapatite/sodium titanate bilayer on titanium implants for improved osteointegration. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 33(3), 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.12.013>
- Colmati, F., Antolini, E., & Gonzalez, E. R. (2006). Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, 157(1), 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.087>

- Corti, H. R., & Gonzalez, E. R. (ed.) (2014). *Direct alcohol fuel cells: Materials, performance, durability and applications*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7708-8>
- De Souza, R. F. B., Parreira, L. S., Silva, J. C. M., Simões, F. C., Calegaro, M. L., Giz, M. J., ... Santos, M. C. (2011). PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR "in-situ" studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(18), 11519–11527. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.016>
- Ekdharmasuit, P., Therdthianwong, A., & Therdthianwong, S. (2013). Anode structure design for generating high stable power output for direct ethanol fuel cells. *Fuel*, 113, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.046>
- Fujiwara, N., Friedrich, K. a., & Stimming, U. (1999). Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472(2), 120–125. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00282-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00282-X)
- Gülzow, E., Kaz, T., Reissner, R., Sander, H., Schilling, L., & Bradke, M. (2002). Study of membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 105, 261–266. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00951-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00951-X)
- Gurau, V., Bluemle, M. J., De Castro, E. S., Tsou, Y. M., Zawodzinski, T. A., & Mann, J. A. (2007). Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells. 2. Absolute permeability. *Journal of Power Sources*, 165(2), 793–802. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.068>
- Hahn, R., Wagner, S., Schmitz, A, & Reichl, H. (2004). Development of a planar micro fuel cell with thin film and micro patterning technologies. *Journal of Power Sources*, 131(1–2), 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.015>
- Koch, M., Harris, N., Evans, A. G. R., White, N. M., & Brunnschweiler, A. (1998). A novel micromachined pump based on thick-film piezoelectric actuation. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 70(1–2), 98–103. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(98\)00120-4](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00120-4)
- Lamy, C., Jones, D. J., Coutanceau, C., Brault, P., Martemianov, S., & Bultel, Y. (2011). Do not forget the electrochemical characteristics of the membrane electrode assembly when designing a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack. *Electrochimica Acta*, 56(28), 10406–10423. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.098>
- Lee, S.-M., Kuan, Y.D., & Sung, M.F. (2011). Design and fabrication of a magnetic fluid micropump for applications in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(18), 7609–7615. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.060>
- Li, Y. S., Zhao, T. S., Xu, J. B., Shen, S. Y., & Yang, W. W. (2011). Effect of cathode micro-porous layer on performance of anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(4), 1802–1807. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.077>
- Li, Y. S., & Zhao, T. S. (2016). A passive anion-exchange membrane direct ethanol fuel cell stack and its applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(44), 20336–20342. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.180>

- Lutz, A., Larson, R., & Keller, J. O. (2002). Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(10), 1103–1111. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00016-2)
- Mao, Q., Sun, G., Wang, S., Sun, H., Tian, Y., Tian, J., & Xin, Q. (2008). Application of hyperdispersant to the cathode diffusion layer for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 175(2), 826–832. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.111>
- Merchante Ortí, R. (2016). Análisis y optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial [tesis de pregrado, Universidad Politécnica de Valencia]. <http://hdl.handle.net/10251/71326>
- Mosquera, M., & Lizcanoalbuena, W. (2009). Modeling of the anode side of a direct methanol fuel cell with analytical solutions. *Electrochimica Acta*, 54(4), 1233–1239. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.038>
- Oliveira, M. C., Rego, R., Fernandes, L. S., & Tavares, P. B. (2011). Evaluation of the catalytic activity of Pd–Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 196(15), 6092–6098. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.062>
- Ramasamy, R., Kumbur, E., Mench, M., Liu, W., Moore, D., & Murthy, M. (2008). Investigation of macro- and micro-porous layer interaction in polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(13), 3351–3367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.053>
- Ramírez, N. (2004). *La tecnología de celdas de combustible y su interfase electrónica de potencia para aplicaciones domésticas e industriales* [tesis de maestría, Centro Nacional de Investigación y desarrollo tecnológico]. <https://www.cenidet.edu.mx/subplan/biblio/seleccion/Tesis/MK%20Nestor%20Ramirez%20Morales%202004.pdf>
- Richter, M., Linnemann, R., & Woias, P. (1998). Robust design of gas and liquid micropumps. *Sensors and Actuators A: Physical*, 68(1–3), 480–486. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(98\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00053-3)
- Rogers J., Farney A., Al-Geizawi S., Iskandar S., Doares W., Gautreaux M., Hart L., Kaczowski S., Reeves-Daniel A., Winfrey S., Ghanta M., Adams, P. and Stratta R. (2011). Pancreas Transplantation: Lessons Learned from a Decade of Experience at Wake Forest Baptist Medical Center. *The Review of Diabetic Studies*, 8(1), 17-27. <https://doi.org/10.1900/RDS.2011.8.17>
- Sabaté, N., Esquivel, J.P., Santander, J., Torres-Herrero, N., Gracia, I., Ivanov, P., & Fonseca, L., Figueras, E. & Cané, C. (2008). Passive direct methanol fuel cells in silicon technology. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 11, 143-146. https://www.researchgate.net/publication/230648371_Passive_direct_methanol_fuel_cells_in_silicon_technology

- Sari, I., Balkan, T., & Külah, H. (2010). An electromagnetic micro power generator for low-frequency environmental vibrations based on the frequency upconversion technique. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 19(1), 14–27. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2009.2037245>
- Schulze, M., Schneider, A., & Gülzow, E. (2004). Alteration of the distribution of the platinum catalyst in membrane-electrode assemblies during PEFC operation. *Journal of Power Sources*, 127(1–2), 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.016>
- Shell International BV. (2008). *Shell energy scenarios to 2050*. Shell. <https://rjohnwilliams.files.wordpress.com/2016/02/shell-energy-scenarios2050.pdf>
- Sen Gupta, S., Mahapatra, S., & Datta, J. (2004). A potential anode material for the direct alcohol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 131(1–2), 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.009>
- Song, S., Zhou, W., Liang, Z., Cai, R., Sun, G., Xin, Q., Stergiopoulou, V. & Tsiakaras, P. (2005). The effect of methanol and ethanol cross over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.05.017>
- Souza, S. P., Nogueira, L. A. H., Martinez, J., & Cortez, L. A. B. (2018). Sugarcane can afford a cleaner energy profile in Latin America & Caribbean. *Renewable Energy*, 121, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.024>
- Sun, L., Liu, C., Liang, J., Zhu, X., & Cui, T. (2011). A self-pumping and self-breathing micro direct methanol fuel cell with polymer bipolar plates. *Journal of Power Sources*, 196(18), 7533–7540. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.037>
- Triviño-Bolaños, D. F., (2009). Preparación y Optimización del Método de Ensamble en Caliente Membrana-Electrodos para Miniceldas de Etanol Directo [trabajo de pregrado, Universidad del Valle].
- Triviño-Bolaños, D. F., Camargo-Amado, R. & Lizcano-Valbuena, W. H. (2013). Development of a passive direct ethanol fuel mini-cell: effect of MEA assembly parameters by hot pressure. *Revista de Ciencias*, 13, 95–103.
- Tsiakaras, P. E. (2007). PtM/C (M=Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance. *Journal of Power Sources*, 171(1), 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.005>
- Türkyılmaz, S., Zorlu, Ö., Muhtaroglu, A., & Külah, H. (2011). An Electromagnetic Micro-Power Generator for Low Frequency Vibrations with Tunable Resonance. *Procedia Engineering*, 25, 729–732. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.180>
- Varela, H., & de Lima, R. B. (2008). Catalytic Oxidation of Ethanol on Gold Electrode in Alkaline Media. *Gold Bulletin*, 41(1), 15–22. DOI: 10.1007/BF03215619

- Wang, Q., Sun, G. Q., Cao, L., Jiang, L. H., Wang, G. X., Wang, S. L., Yang, S.H. & Xin, Q. (2008). High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer. *Journal of Power Sources*, 177(1), 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.040>
- Wang, Z.-T., Wang, Y.-X., Xu, L., Gao, Q.-J., Wei, G.-Q., & Lu, J. (2009). Electric field-treated MEAs for improved fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 186(2), 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.065>
- Wilkinson, D. P., Zhang, J., Hui, R., Fergus, J., & Li, X. (ed.). (2009). *Proton exchange membrane fuel cells: Materials properties and performance*. CRC Press.
- Wongyao, N., Therdthianwong, A., & Therdthianwong, S. (2011). Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions. *Energy Conversion and Management*, 52(7), 2676–2681. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.01.005>
- Wu, Q. X., Zhao, T. S., Chen, R., & Yang, W. W. (2009). Effects of anode microporous layers made of carbon powder and nanotubes on water transport in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 191(2), 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.099>
- Xiong, L., & Manthiram, A. (2005). High performance membrane-electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50(16–17), 3200–3204. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.11.049>
- Ye, Q., & Zhao, T. S. (2005). A natural circulation fuel delivery system for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 147(1–2), 196–202. DOI:10.1016/j.jpowsour.2005.01.026
- Yu, H. M., Schumacher, J. O., Zobel, M., & Hebling, C. (2005). Analysis of membrane electrode assembly (MEA) by environmental scanning electron microscope (ESEM). *Journal of Power Sources*, 145(2), 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.069>
- Zhang, T., & Wang, Q.-M. (2006). Performance of miniaturized direct methanol fuel cell (DMFC) devices using micropump for fuel delivery. *Journal of Power Sources*, 158(1), 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.06.043>
- Zhou, W. J., Song, S. Q., Li, W. Z., Zhou, Z. H., Sun, G. Q., Xin, Q., Douvartzides, S. & Tsiakaras, P. (2005). Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: The effect of Sn content on the fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 140(1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.003>



Semillero 3i.

La alta carga de contaminación del aire por emisiones de CO_2 a nivel mundial ha motivado a los investigadores a desarrollar diferentes tecnologías de producción de energía amigable con el medio ambiente. Entre las alternativas se encuentran las celdas de combustible que permiten convertir de forma directa la energía química almacenada en los reactivos en energía eléctrica por vía electroquímica. En este contexto, la presente guía pretende proporcionar información actualizada relacionada con el principio de funcionamiento electroquímico, tipos de celdas de combustible, celdas pasivas, materiales y características de las celdas de combustible de alcohol directo a estudiantes de ingenierías, electroquímicos, y el público interesado en fuentes de energía más limpias. Una de las principales contribuciones de esta guía ha sido recopilar los resultados de muchos estudios experimentales reflejados en más de 20 figuras seleccionadas de artículos científicos y textos académicos.

La guía incluye una sección metodológica para construir un prototipo miniaturizado de celda de combustible de etanol directo pasiva. Esto incluye: la lista de materiales, procedimiento de preparación del ensamble membrana electrodo (MEA) en caliente, tratamiento de la membrana polimérica de intercambio iónico (Nafion 115), preparación de las tintas catalíticas de los electrodos anódicos y catódicos, método para obtener datos experimentales de las mediciones electroquímicas de la celda. Así mismo, se explica un análisis de varianza (ANOVA) paso a paso usando el software estadístico Minitab aplicado a los datos obtenidos de una medición experimental evaluando el efecto de tres factores de tratamiento sobre la variable de respuesta.

