



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**Ingeniería en Nanotecnología**



*Evaluación de una celda de combustible nanofluídica empleando ácido fórmico como combustible para suministrar energía en dispositivos de baja potencia.*

**Opción de titulación**

**T E S I S**

Como parte de los requisitos para obtener el Grado de Ingeniero en Nanotecnología

**P R E S E N T A**

Marco Antonio González Ortiz

**Dirigido por:** Dra. Janet Ledesma García

**Asesor**

Dra. Janet Ledesma García

Firma

**Co-asesor**

Dr. Euth Ortiz Ortega

Firma

**Vocal**

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara

Firma

**Suplente**

Dra. Alejandra Álvarez López

Firma

Dr. Manuel Toledano Ayala

---

Nombre y Firma Director de la Facultad de Ingeniería

## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría agradecer a cada uno de los profesores involucrados en mi formación, sin su guía y apoyo esto jamás hubiera sido posible.

Además de los profesores agradezco a cada una de las personas que me ayudaron a seguir en el camino correcto para finalizar mi formación.

Por último, a mi *alma mater* la Universidad Autónoma de Querétaro y a la Facultad de Ingeniería porque sin esta honorable institución no sería posible este logro, cambiando mi vida para siempre.

***Gracias...***

## **DEDICATORIA**

***A mi Madre: Por todo el apoyo, confianza y los sacrificios que ha hecho para hacer posible que este logro en mi vida se completara.***

***A mi Padre: Por siempre estar al pendiente a lo largo de mi vida y por dar importancia a cada meta finalizada que yo conseguía.***

***A mis Hermanos: Por que somos parte de una gran familia y cada logro individual es un familiar, así como cada uno de sus éxitos me hace sentir muy orgulloso.***

***A Vero: Por estar presente en cada momento importante del tiempo que llevamos conociéndonos y por todo tu apoyo, siempre juntos en la buenas y en las malas.***

## ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS .....	3
ÍNDICE DE ECUACIONES .....	3
ÍNDICE FIGURAS .....	3
ÍNDICE DE GRÁFICAS .....	4
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	6
2. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	14
3. JUSTIFICACIÓN.....	15
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	16
4.1 NANOTECNOLOGÍA .....	16
4.2 GENERALIDADES.....	17
4.3 ENERGÍA .....	18
4.4 COMBUSTIBLE Y OXIDANTE.....	22
4.5 ELECTRODOS .....	23
4.6 ELECTROCATALIZADORES.....	25
4.7 ELECTROLITO .....	26
4.8 DISEÑO DE CELDA.....	26
5. HIPÓTESIS .....	27
6. OBJETIVOS .....	27
6.1 OBJETIVO GENERAL.....	27
6.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....	27
7. METODOLOGÍA.....	28
7.1 CELDA DE ACRÍLICO .....	29
7.1.1 Estructura de la celda .....	29
7.1.2 Elaboración de electrodos. ....	30
7.1.3 Catalizadores (tintas). ....	31
7.1.4 Depósito de los catalizadores sobre los electrodos. ....	31
7.1.5 Ensamble y Método de prueba.....	32
7.2 CELDA DE POLÍMERO DELGADO.....	33
7.2.1 Elaboración de electrodos. ....	33
7.2.2 Catalizadores (tintas). ....	33

7.2.3 Depósito de los catalizadores sobre los electrodos.....	34
7.2.4 Estructura de la celda.....	34
7.2.5 Ensamble de celda.....	36
7.2.6 Método de prueba.....	36
8. RESULTADOS .....	37
8.1 RESULTADOS CELDA DE ACRÍLICO.....	38
8.1.1 Comparación celdas CCN vs CCN air-breathing.....	38
8.1.2 Influencia de la velocidad de flujos .....	39
8.2 RESULTADOS CELDA POLIMERO DELGADO.....	43
8.2.1 Carga de material electrocatalítico.....	44
8.2.2 Comparativa de material de Electrodo.....	46
8.2.3 Dimensión de electrodo.....	49
8.2.4 Stack Conexión en Serie.....	51
8.2.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL STACK.....	54
9. CONCLUSIONES .....	55
10. REFERENCIAS.....	57

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Evaluación de distintos combustibles para Celdas de Combustible.....	9
Tabla 2. Celdas de combustible Microfluídicas tipo air-brething. ....	12
Tabla 3. Evaluación celdas de combustible Microfluídicas por el grupo de trabajo (UAQ). ....	13
Tabla 4. Resultados CNN vs CCM Air-Breathing.....	38
Tabla 5. Resultados a diferentes flujos de reactivos. ....	42
Tabla 6. Resultados de CCM Air-Breathing con la estructura de polímero a diferentes cargas de electrocatalizadores. ....	45
Tabla 7. Comparativa de energía obtenida en la CCM Air-Breathing con la estructura de polímero a diferentes cargas de electrocatalizadores. ....	46
Tabla 8. Resultados CCM Air-Breathing comparación entre Toray y Nanoesponja.....	48

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Número de Reynolds. ....	7
Ecuación 2. Para el cálculo de potencial teórico de un sistema. ....	18
Ecuación 3 .....	19
Ecuación 4 .....	21
Ecuación 5. Reacción de Ácido Fórmico.....	22

## ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Modelo de flujo y microcanales de una CCM. De cada lado se puede observar como se suministran los reactivos mientras que en la parte central de color amarillo se observa como es que se forma la interfase que a su vez hace el papel de membrana como en las celdas de combustible tipo PEM. [3].....	9
Figura 2. Diseño de CCM utilizando Nanoesponja como electrodos. [1].....	12
Figura 3. Diseño de CCM-Air Breathing de acrílico del grupo de trabajo de la UAQ. [1] .....	13
Figura 4. Diagrama básico de una celda de combustible. ....	17
Figura 5. Esquema general de una curva de polarización de celdas tipo PEM [12].....	21
Figura 6. Micrografías SEM de nanoesponja (200 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ y 200 nm). [31] .....	24
Figura 7. Micrografías SEM de Papel Toray (200 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ y 200 nm). [31] .....	25
Figura 8. Diagrama de proceso de fabricación y evaluación de CCM .....	28

Figura 9. A) Pantalla CNC, B) maquinado de la placa de cierre y flujo .....	29
Figura 10. Modelo ensamblado de CCM Air-Breathing de acrílico. [1].....	30
Figura 11. Diagrama para el proceso de preparación de tintas electrocatalíticas.....	34
Figura 12. CCM Air-Breathing con estructura de White Polyester Arcare 8259 .....	35
Figura 13 CCM Air-Breathing "outlet" salida .....	35
Figura 14 CCM Air-Breathing "inlet" entradas .....	35
Figura 15. Diagrama de ensamble CCM Air-Breathing con estructura de White Polyester Arcare 8259.....	36
Figura 16. Diagrama componentes de CCM Air-Breathing con estructura de White Polyester Arcare 8259.....	36
Figura 17. Orden de pruebas realizadas en celda de acrílico.....	37
Figura 18. Orden de pruebas realizadas en de CCM Air-Breathing (White Polyester Arcare 8259). 43	
Figura 19. Diagrama de proceso de evaluación del Stack de 3 CCM Air-Breathing.....	51
Figura 20. Diagrama de conexión de Stack de 3 CCM Air-Breathing. ....	51
Figura 21. Prueba en laboratorio de 3 CCM Air-Breathing. ....	52
Figura 22. Prueba en laboratorio de 2 CCM Air-Breathing. ....	52

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1 Curvas de polarización y de densidad de CCM normal Concentración H-COOH 1.5 M con una velocidad de flujo de 6ml/H con un depósito de 0.3 miligramos de catalizador.....	39
Gráfica 2 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing Concentración H-COOH 1.5 M con una velocidad de flujo de 6ml/H con un depósito de 0.3 miligramos de catalizador.....	39
Gráfica 3 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 6, 6 mL/H.....	40
Gráfica 4 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 3, 3 mL/H.....	40
Gráfica 5 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 12, 12 mL/H.....	41
Gráfica 6 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 6, 12 mL/H.....	41
Gráfica 7 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 12,6 mL/H.....	42
Gráfica 8 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing Carga de electrocatalizador 0.3 mg.....	44
Gráfica 9 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing Carga de electrocatalizador 1.2 mg.....	44
Gráfica 10 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing Carga de electrocatalizador 0.6 mg.....	45
Gráfica 11 Impedancia de CCM Air-Breathing con electrodos de papel Toray.....	46

Gráfica 12 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing con electrodos de papel Toray.....	47
Gráfica 13 Impedancia de CCM Air-Breathing con electrodos de Nanoesponja .....	47
Gráfica 14 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing con electrodos de Nanoesponja .....	48
Gráfica 15 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing con electrodos de Nanoesponja con el doble de dimensiones. ....	49
Gráfica 16 Impedancia de CCM Air-Breathing con electrodos de Nanoesponja con el doble de dimensiones y reactivos.....	50
Gráfica 17 Evaluaciones del potencial de circuito abierto de 3 CCN con la misma carga de catalizador (0.3 mg peso neto Pd y Pt), con velocidades de flujo de 6ml/H individual y concentraciones para el electrolito (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M) y combustible (H-COOH 1.5 M). ....	53
Gráfica 19 Stack de las celdas 1, 2 y 3 con la misma carga de catalizador (0.3 mg peso neto Pd y Pt), con velocidades de flujo de 6ml/hr y concentraciones de electrolito (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M) y combustible (H-COOH 1.5 M). ....	53



## **1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

En la búsqueda de formas nuevas de generación de energía que sean eficientes y a su vez que no presenten un problema más al creciente deterioro ecológico que han dejado los actuales sistemas tales como los combustibles fósiles, se han encontrado diferentes opciones dignas de remplazar las tecnologías que se utilizan, una de estas opciones son las celdas de combustible que son de gran utilidad para alimentar aparatos eléctricos.

Se pretende lograr que este tipo de tecnologías den soporte a dispositivos electrónicos, en específico a los de baja potencia, pues estos se encuentran en continuo desarrollo buscando que sean más portables y fáciles de usar. Los requerimientos de estos equipos tales como teléfonos celulares, laptops, sensores de varias categorías, chips, prótesis, etc., que comúnmente son alimentados por baterías, se encuentran en un rango de (0.5-5 V) por lo cual pudieran ser alimentados por celdas de combustible por la baja exigencia energética.

Actualmente existe una gran variedad de celda de combustible diferenciados por sus diseños o combustibles. En este contexto se ha logrado ver que las Celdas de Combustible Microfluídicas (CCM) pueden ser una alternativa atractiva para la generación de energía para dispositivos electrónicos. Ya que si bien las celdas son dispositivos muy pequeños (canales de flujo de dimensiones entre 10  $\mu\text{m}$  y 1 mm) y prácticos, también se ha visto que tiene buen rendimiento, aunque se encuentran en un rango de baja potencia. [1,2]

Las celdas de combustibles Microfluídicas (CCM) son un derivado de las celdas tipo PEM ("Proton Exchange Membrane" por sus siglas en inglés) con una diferencia muy importante, que la membrana física que utilizan las PEM para el intercambio iónico es remplazada en las CCM por una interface liquido-liquido formada por los fluidos utilizados, esto es una ventaja ya que la membrana es uno de los grandes problemas que le resta rendimiento a este tipo de dispositivos, ya sea por deterioro,

por los cuidados que requieren o bien costos de fabricación, además de que la resistencia mecánica, térmica y química de estas membranas limita las condiciones de operación de los dispositivos que las utilizan, de modo que la investigación en este campo sigue vigente a fin de desarrollar materiales que puedan funcionar adecuadamente en condiciones que generen mayor potencia de salida.

Una celda microfluídica, algunas veces llamadas de flujo laminar o celdas sin membrana, como ya se mencionó no cuentan con una barrera física que separe el ánodo y cátodo del sistema, en su lugar se cuenta con dos corrientes líquidas bajo flujo laminar que generan una interfaz líquido-líquido que hacen la función de una membrana de intercambio [3]. El flujo laminar (líquido o gaseoso) sucede cuando los fluidos se mueven en placas o laminas una sobre otra existiendo intercambio de moléculas, pero solo entre estas capas y se puede llevar a cabo o no dependiendo de si la velocidad de flujo esta variando o si la presión fluctúa de manera aleatoria, es decir de manera inestable, si es así esto es llamado un flujo turbulento que es lo apuesto a un flujo laminar **(Figura 1)**.

Osborne Reynolds físico e ingeniero irlandés en el siglo 1874, con sus estudios en hidrodinámica logro desarrollar una forma para determinar el tipo de flujo que presentaban ciertos compuestos. Esta fue llamada número de Reynolds (adimensional) y se muestra en la siguiente ecuación:

*Ecuación 1. Número de Reynolds.*

$$Re = \frac{\text{Fuerzas Inerciales}}{\text{Fuerzas Viscosas}} = \frac{\rho * D * v}{\mu} = \frac{v * D}{V}$$

Donde:

$\rho$ = Densidad de Fluido

$\mu$ = Viscosidad dinámica de fluido

$D$ = Diámetro interno de la tubería

$v$ = Velocidad de Fluido

$V$ = Viscosidad cinemática de fluido

Con los resultados obtenidos Reynolds se dio cuenta que cuando las fuerzas viscosas eran dominantes durante la pérdida de energía el número de Reynolds ( $Re$ ) era más pequeño por tal se consideraba como un flujo laminar ( $Re > 2000$ ), mientras que si las fuerzas viscosas tienen poca influencia en la pérdida de energía el flujo era turbulento ( $Re < 4000$ ). El intervalo de 2000 a 4000 se le conoce como estado de transición. Con ayuda de estos valores se pueden determinar las velocidades en función del tipo de flujo que se desea entre los compuestos.

Para el análisis de este tipo de celdas es conveniente hacer un modelo semi-analítico simple ya que estos examinan el voltaje de operación de la celda (sistema monocelda o stack de celdas) con respecto al máximo voltaje teórico y con respecto al voltaje de la celda real. Este último se ve reducido por múltiples factores incluidos dentro del sistema, donde se puede destacar resistencias óhmicas como resultado de la resistencia al paso de electrones en: electrodos, cables, y placas colectoras, o bien de la resistencia protónica que se deriva de la oposición del flujo de protones en el electrolito, pérdida por activación de los catalizadores en los electrodos (a causa de la cinética de la reacción sobre la superficie de los electrodos) y pérdidas de concentración (debidas a la transferencia o el transporte de masa).

Dentro de los factores importantes que se quieren mejorar dentro de esta investigación son: la búsqueda de nuevos materiales para la fabricación de sus componentes, modelado de las mismas y estructuras más eficientes. Ajustando también condiciones adecuadas de operación tal como velocidad de flujo y cantidad de material electrocatalítico.

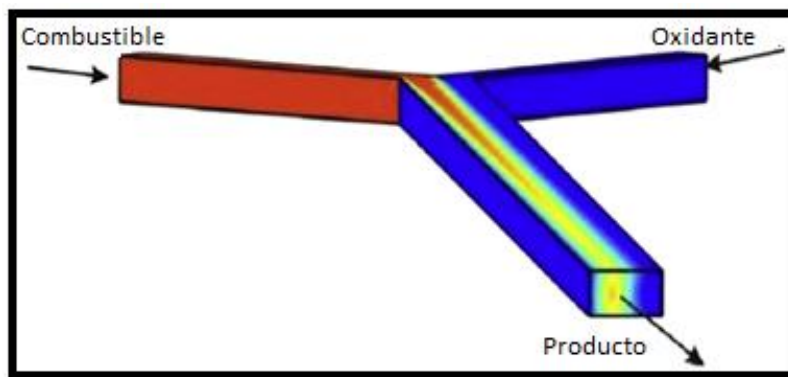


Figura 1. Modelo de flujo y microcanales de una CCM. De cada lado se puede observar como se suministran los reactivos mientras que en la parte central de color amarillo se observa como es que se forma la interfase que a su vez hace el papel de membrana como en las celdas de combustible tipo PEM. [3]

El desempeño de una CCM depende de múltiples aspectos: [31]

- ✓ La selección del combustible (en la **Tabla 1** se muestran los principales combustibles) [5] y el oxidante porque cada sistema tiene sus condiciones de operación específicas, además de que al tratarse de CCM los compuestos deben de respetar los valores del número de Reynolds de comportamiento laminar.

Tabla 1. Evaluación de distintos combustibles para Celdas de Combustible.

Combustible	Reacción	$\Delta G^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$E^\circ/\text{mV}$	Potencial vs REH/mV
Ácido Fórmico	$\text{HCOOH} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-68.2	1480	-250
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-166.77	1210	20
Formaldehído	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-124.7	1350	-120
Hidrógeno	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-56.69	1230	0

- ✓ La selección de los electrocatalizadores, porque dependiendo de los combustibles seleccionados se deberá de usar el electrocatalizador que más

facilite la reacción que se está llevando a cabo cuidando que la relación costo-energía se mantenga.

- ✓ Área de la superficie de los electrodos. Se refiere a la interacción entre esta y los mecanismos de transporte de los reactivos como el combustible, oxidante, electrolito y de los productos de la reacción hacia y desde la superficie de los electrodos ya que esto llega a ser muy problemático, si entra mas uno de otro podría poner en riesgo la integridad de la interfase formada entre los flujos impidiendo que la reacción se lleve a cabo. Ayuda a regular esto el uso de materiales porosos para los difusores pues da como resultado un incremento en el área y a su vez se genera una mayor dispersión de reactivos
- ✓ Concentración del producto. Conforme sucede la reacción los productos incrementan y eso puede llegar a reducir la cantidad de reactivos o a impedir el acceso hacia los sitios activos en los electrodos dando como resultado la disminución de la reacción.
- ✓ Resistencia en la celda de combustible. La resistencia que se pudiera presentar durante el flujo de electrones en la superficie de los electrodos o bien en alguna otra parte de la celda, incluso en las mismas conexiones del sistema causa una reducción en la generación de energía.
- ✓ Reacciones parasitas. Se refieren a reacciones adicionales que pudieran ocurrir a causa de la contaminación del sistema en distintas zonas de la celda por agentes externos.
- ✓ Agentes generales. Malas conexiones, filtraciones, fugas o daños de alguno de los componentes.
- ✓ El diseño de la celda donde se involucra tamaño, forma, etcétera ya que hay diseños que pueden reducir aspectos negativos como alta resistividad o el impedimento de la salida de burbujas producidas por la generación de los productos de las reacciones afectando el desempeño de la celda.

Dentro del diseño se han abordado dos factores importantes:

La poca disposición de  $O_2$  en la disolución debido a su baja solubilidad en soluciones acuosas, pues para que las celdas puedan ser eficientes sería necesaria la administración de otra fuente externa de  $O_2$  haciendo más complejo al sistema por lo que sería otro parámetro a evaluar. Al aprovechar el  $O_2$  del ambiente se evita la alimentación extra y de esta forma el sistema puede ir tomando el oxígeno que vaya necesitando sin llegar a la saturación o a la deficiencia, es por eso que en respuesta a este problema se ha desarrollado un modelo de CCM llamado *air-breathing* que cuentan con una sección que está expuesta a la atmosfera permitiendo así tomar el oxígeno del ambiente y aprovecharlo para que se logre llevar acabo la reacción de reducción en la celda **(Figura 2)**.

Otro factor importante es el incremento de área de los electrodos para que se pueda depositar más material electrocatalítico en ellos, con lo cual se lograrían más sitios activos para que suceda la reacción en la superficie y así incrementar el desempeño de la celda, por eso la selección del material que será utilizado como electrodo es de interés. En publicaciones recientes se ha optado por el uso materiales 3D ya que en materiales 2D el depósito del material electrocatalítico solo es superficial, los flujos pasaban sobre y debajo de los electrodos dejando un área de contacto menor para que se lleve a cabo la reacción, en los materiales 3D el deposito penetra el interior del material haciendo que el electrocatalizador depositado este mejor dispersado y con ello se obtiene un área mayor de contacto entre reactivos y los centros activos del electrocatalizador.

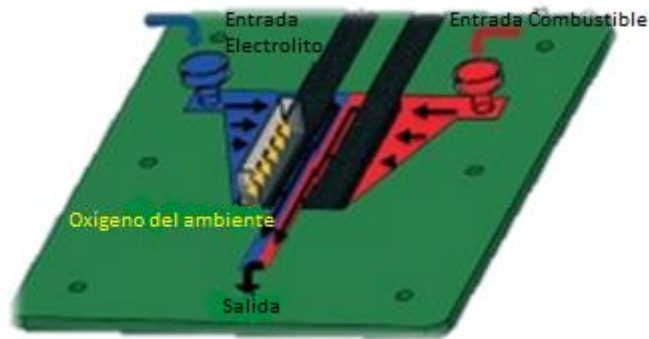


Figura 2. Diseño de CCM utilizando Nanoesponja como electrodos. [1]

El nanoesponja y papel Toray son materiales que están siendo utilizados como electrodos de 3 y 2 dimensiones respectivamente, siendo importante destacar su tamaño de poro del orden de nanómetros, con lo cual si se llega a pasar algún tipo de fluido a través de ellos quedaría en el orden de los nanómetros llegando a considerar esto una celda **nanofluídica** y no microfluídica, todo dependería de la mecánica de fluidos que tuvieran estos compuestos.

Se han reportado en literatura diferentes tipos de CCM de acuerdo con el tipo de combustible empleado, la naturaleza del electrocatalizador y distintas condiciones de operación, en la **Tabla 2** se resumen algunos de los sistemas más sobresalientes.

Tabla 2. Celdas de combustible Microfluídicas tipo air-breathing.

Combustible	Ánodo/Cátodo	$E_{OCP}$ (V)	$j_{max}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	Potencia (mWcm <sup>-2</sup> )	Referencia
Ácido Fórmico	Pd/C y Pt/GDE	0.9	130	26	(Jayashree, 2005)
Metanol (ácido)	Pt/Ru y Pt	0.93	80	11.8	(Jayashree, 2006)

Metanol (básico)	Pt/Ru y Pt	1.05	120	17.2	(Jayashree, 2006)
(stack) Metanol	Pt/Ru y Pt/C	0.87	310	75	(Hollinger, 2010)
Ácido Fórmico	Pd/C y Pt/DGE	0.4	52.3	26.5	(Shaegh, 2011)
Hidrógeno	Pt/DGE y Pt/DGE	1	800	160	(Chiang, 2012)
Ácido Fórmico	Pd/C y Pt/C	0.6	16.7	17	(Hur, 2012)
Acido Fórmico	Pd/C y Pt/C	0.8	152	27.3	(A. Moreno-Zuria, 2014)
Acido Fórmico	Pd/C y Pt/C	0.85	500	100	(E. Ortiz-Ortega, 2014)

El grupo de Sistemas Electroquímicos de Energía (SEQE) conformado por la UAQ y CIDETEQ, consolidado a nivel nacional y reconocido internacionalmente, ha orientado parte de su investigación hacia este tipo de dispositivos, cuyos resultados se pueden ver de forma resumida en la **Tabla 3**. De acuerdo con las publicaciones más recientes el emplear electrodos 3D se refleja en un aumento considerable del desempeño de la CCM respecto al uso de electrodos 2D, **Figura3**.

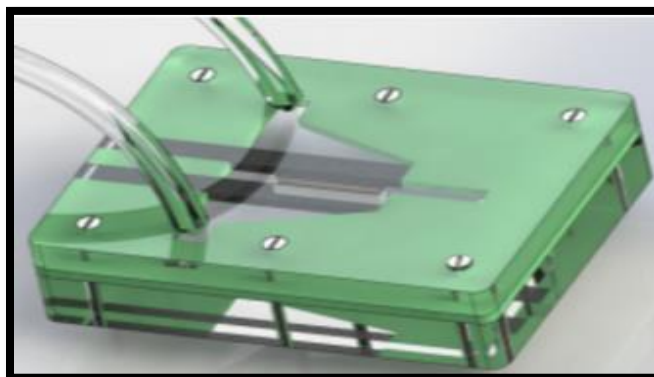


Figura 3. Diseño de CCM-Air Breathing de acrílico del grupo de trabajo de la UAQ. [1]

Tabla 3. Evaluación celdas de combustible Microfluídicas por el grupo de trabajo (UAQ).

Combustible	Ánodo/Cátodo	$E_{OCP}$ (V)	$J_{max}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	Potencia (mWcm <sup>-2</sup> )	Referencia
Ácido fórmico	Pd/MWCNTs y Pt/C	0.97	11	3.3	(Morales-Acosta, 2010)
Glucosa	Au/C y Pt/C	0.3	1.5	0.5	(Guerra-Balcázar, 2010)



Glucosa	AuAg/C y PtAg/C	0.6	1.45	0.27	(Cuevas-Muñiz, 2012)
Glicerol	Pd/MWCNTs y Pt/C	0.55	5	0.7	(Dector, 2012)
Ácido fórmico	Pd/C y Pt/C	0.87	15.5	5.3	(Dector, 2013)
Acido Fórmico	Pd/C y Pt/C	0.8	152	27.3	(A. Moreno-Zuria,2014)
Acido Fórmico	Pd/C y Pt/C	0.85	500	100	(E. Ortiz-Ortega, 2014)

Con base en el análisis bibliográfico y resultados de algunos de los trabajos del grupo SEQE se puede notar que las CCM que usan ácido fórmico (HCOOH) como combustible en medio ácido tiene resultados prometedores, pero aun así con la posibilidad de generar sistemas más estables y que puedan brindar un mayor rendimiento con mejoras en sus condiciones de trabajo y en el mismo diseño de la celda, con nuevos materiales para la construcción sistemas más pequeños y funcionales ya que la idea es ahorrar espacio también y que se puedan usar en muchas aplicaciones.

El siguiente trabajo tiene como fin la evaluación de una CCM usando como combustible HCOOH y oxidante O<sub>2</sub>, y modificando sus condiciones de operación tales como flujos, área catalítica, cantidad de catalizador concentraciones de combustible y oxidante, para determinar las condiciones ideales y si es posible encontrar una correlación entre estas condiciones para obtener el mejor desempeño al reportado con anterioridad.

## **2. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA**

Si bien ya se explicó lo importante que son las celdas de combustible microfluídicas y los avances que se han obtenido, es importante decir que su desarrollo sigue en constante cambio de acuerdo con la aplicación donde se quiera implementar.

Una de las cuestiones para analizar de las CCM es la cantidad de energía que se obtiene, pues sigue siendo insuficiente para ser suministrada en dispositivos electrónicos.

Diversos son los factores ya mencionados que son determinantes para incrementar o mejorar el desempeño de las celdas de combustible, teniendo injerencia en la cinética y termodinámica de la reacción oxido-reducción llevadas a cabo dentro de ellas.

Por ejemplo:

La eficiencia de una celda de combustible está relacionada directamente con la cantidad de corriente obtenida, el potencial a circuito abierto, lo cual se traduce en la potencia que se puede obtener del dispositivo. Por lo tanto, es de vital interés optimizar el diseño y las condiciones de operación de las celdas de combustible Microfluídicas.

Por todos estos problemas presentes en las celdas de combustible microfluídicas surge la necesidad de encontrar parámetros que hagan funcionar a las mismas y puedan ser consideradas suministros de energía a dispositivos de baja potencia. Aunado a esto la incursión en el uso de nuevos materiales como los nanoestructurados en combinación con diseños de nuevos modelos de celda podrían dar nuevos modelos mas eficientes que logren una mejora en los resultados que ya han sido reportados dentro la literatura.

### **3. JUSTIFICACIÓN**

Con base a lo previamente investigado se puede confirmar que las CCM *Air-Breathing* que usan Ácido Fórmico (HCOOH) en medio ácido son unas de las más eficientes en cuanto a la cantidad de energía que pueden brindar. En primer lugar, al ser *air-breathing* se logra aprovechar el oxígeno del aire el cual se encuentra en mayor concentración que el oxígeno disuelto en soluciones acuosas y en lo que se

refiere al combustible al ser el HCOOH una molécula pequeña su proceso de producción es más simple que la de algunos otros combustibles.

Este trabajo se enfoca en la construcción CCM empleando electrodos porosos. Se estudia el efecto del tamaño de electrodo con el fin de incrementar el área superficial y por lo tanto la corriente máxima y de esta manera la potencia, ya que el voltaje prácticamente se mantendrá constante pues se busca que este no baje de un valor de 0.8 V a circuito abierto [1,8] que es el valor más estable que se ha reportado además que se consigue más del 50 % del valor teórico de 1.480 V.

Respecto al diseño también se está incursionando en el uso de nuevos materiales para la fabricación de la estructura de la celda ya que el sistema que se presentará será de un tamaño menor y menos rígido a los que se han evaluado y sin comprometer su eficiencia se utilizará un polímero con la apariencia similar a la del papel para la elaboración de la estructura.

## **4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **4.1 NANOTECNOLOGÍA**

Es un campo multidisciplinario de la ciencia que cuenta con un abanico muy amplio de estudio como materiales y sus estructuras, caracterización, interacciones, síntesis, aplicaciones en electrónica, medicina, biología, etcétera, pero a una escala de  $1 \times 10^{-9} - 10^{-7}$  m, y es de interés el estudio de las cosas a esta escala porque la materia llega a comportarse de diferente manera, a tener propiedades diferentes o no tan evidentes que a una escala normal. Dicho lo anterior fácilmente se puede entender que los investigadores hagan uso de este campo para sus trabajos y desarrollos profesionales.

En específico para este trabajo el uso de la nanotecnología tiene un enfoque directo a los materiales que se pueden emplear en el desarrollo de CCM para logara una

mejora en desempeño y a su vez que los dispositivos reduzcan su tamaño a lo habitual, dando como resultado una mayor portabilidad facilitando su aplicación en distintos sistemas.

## 4.2 GENERALIDADES

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte la energía química en energía eléctrica, esto a través de reacciones electroquímicas que se llevan a cabo sobre la superficie de los electrodos, del lado del ánodo se encuentra el combustible y del cátodo el oxidante, **Figura 4.** [13, 17, 19].

Una CCM está construida básicamente por un electrolito y un electrodo a cada lado,

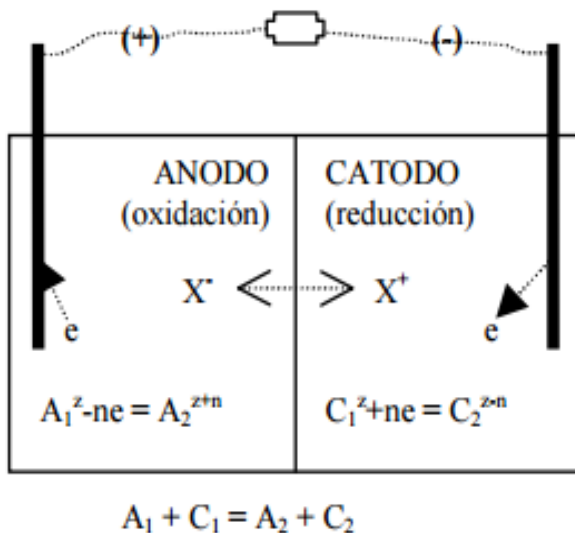


Figura 4. Diagrama básico de una celda de combustible.

los electrodos son los encargados de la conducción electrónica (electrones) mientras que el electrolito se encarga de la conducción iónica (iones producidos por la reacción).

Sobre los electrodos se deposita material electrocatalítico de tamaño nanométrico pues de esta manera puede penetrar el electrodo que es un material conductor sumamente poroso haciendo que las nanopartículas

se dispersen, con esto se logra ocupar menos espacio, evitando un desperdicio que causaría aumento en los costos, de esta manera la reacción que se llevara a cabo de forma facilitada y garantiza mayor área superficial de contacto, estos catalizadores comúnmente son por sus propiedades electroquímicas paladio y platino aunque dependerá del sistema el tipo de catalizador que se necesite usar.

La generación de energía dentro de una CCM puede ser descrita tomando en cuenta las reacciones que ocurren por separado en los electrodos.

Tenemos al combustible que es suministrado del lado del ánodo, dentro del cual cuenta con un catalizador que al entrar en contacto con el combustible produce una reacción que separa los electrones (oxidación) de los protones (carga positiva).

A través del electrolito es que fluyen estos protones del ánodo en dirección al cátodo, y los electrones antes mencionados viajan por un circuito externo acoplado al sistema. El oxidante suministrado en el cátodo en conjunto con un catalizador reaccionan con los protones y electrones (reducción) generados de la reacción del ánodo, dando como resultado sus respectivos productos y dependiendo del tipo de reacción si es exotérmica o endotérmica puede generar calor o no.

Es importante que las especies no se mezclen pues si llega a pasar ocurre lo que comúnmente se conoce como “crossover” que disminuirá el aprovechamiento de la transferencia de electrones, para evitar eso se usan barreras físicas que separa los flujos pero que a su vez permite el paso protónico de especies para que se complete la reacción.

### 4.3 ENERGÍA

La energía que se puede obtener de un sistema electroquímico depende, entre otras cosas de la reacción que se esté llevando a cabo. El potencial se puede calcular fácilmente basándose en los cambios de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). [12]

*Ecuación 2. Para el cálculo de potencial teórico de un sistema.*

$$E_{teorico}^\circ = - \Delta G^\circ / n * F$$

Donde:

$n = \#$  de electrones que se requieren para llevar a cabo la reacción.

$F =$  Es la constante de Faraday  $96485 \text{ C/e}$ .

Lo anterior es solo para condiciones estándar (1 atm, 25°C) pero estas condiciones no son las que se encuentran en la práctica, ya que muchas de las variables cambian como la temperatura y la presión.

Para realizar el ajuste de estas variables se puede ocupar la ecuación de Nernst basándola en la reacción que se esté llevando a cabo. [12]

*Ecuación 3*

$$E_{\text{teorico}} = E_{\text{teorico}}^{\circ} + R * T * n * \ln \frac{p_{\text{reactivos}}}{p_{\text{productos}}} = \text{Volts}$$

Donde:

$E_{\text{teorico}} =$

Voltaje  $V_{\text{teorico}}$  no estandar a una concentracion y a una temperatura  $T$

$E_{\text{teorico}}^{\circ} =$

Voltaje  $V_{\text{teorico}}$  estandar a una concentracion y a una temperatura  $T$

$R =$  Constante de los gases  $8.314 \text{ Joule/mole } ^{\circ}\text{K}$

$T =$  Temperatura  $^{\circ}\text{K}$

$F =$  Es la constante de Faraday  $96485 \text{ C/mol}$ .

$n = \#$  moles de electrones por moles de reactivo que cede los electrones

$p_{\text{reactivos}}, p_{\text{productos}} =$  Presiones parciales atm

Es importante realizar los cálculos anteriores antes de poder evaluar cualquier sistema en lo práctico, esto proporciona un valor teórico ajustado por algunos parámetros fácilmente medibles, sin embargo, dista aún del valor real pues este se encuentra afectado por factores que se explicarán a continuación.

Estas variaciones se dirigen más hacia el potencial ya que este se ve más afectado que la corriente [12].

Uno de los principales factores que afectan al voltaje o potencial es la polarización por activación ( $\eta_{act}$ ) y está asociada a la superación de la barrera de energía para la reacción del electrodo. Está en función de la concentración, temperatura, presión y a las propiedades de los electrodos.

La polarización óhmica ( $\eta_{ohm}$ ) es la caída de voltaje causada por las resistencias que pueden presentarse en el electrolito o bien en los mismos electrodos, todo por características de los materiales y reactivos que se estén ocupando dentro del sistema, incluidas las conexiones que se estén utilizando.

Y por último están las limitaciones de transporte de masa y aquí se considera a la polarización de concentración ( $\eta_{conc}$ ) la cual ocurre como resultado del consumo de reactivos en la superficie de los electrodos causando un gradiente de concentración. Esto sucede cuando la velocidad de reacción en los electrodos excede la velocidad a la cual los reactivos pueden ser reemplazados. Bajo estas condiciones la velocidad de reacción está limitada por la velocidad a la cual los reactivos pueden ser entregados a los sitios de reacción. Todo esto depende de los fenómenos de transporte de las especies dentro y entre los materiales. La polarización de concentración es afectada primordialmente por la concentración y la velocidad de flujo de los reactivos alimentados a sus respectivos electrodos, la temperatura de la celda, la estructura de la difusión y capas de catalizador. [12]

Resumiendo lo anterior un valor más parecido al real dentro de una celda se podría obtener si se aplicara la siguiente ecuación:

Ecuación 4

$$V_{\text{celda}} = E_{\text{teorico}} - \eta_{\text{act},c} + \eta_{\text{act},a} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc},c} + \eta_{\text{conc},a}$$

Todo lo mencionado anteriormente se puede apreciar en los experimentos que se llevarán a cabo al momento de poner en función la celda. Al realizarle las curvas de polarización (relación entre voltaje y densidad de corriente) se podrá ver el total de corriente generada partiendo de un voltaje a circuito abierto (**Figura 5**).

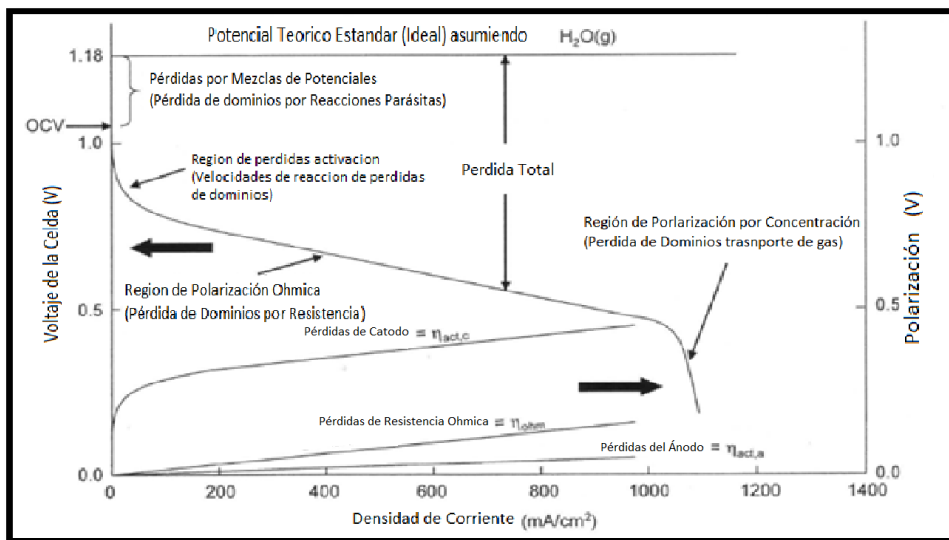


Figura 5. Esquema general de una curva de polarización de celdas tipo PEM [12].

Como se ha mencionado hay muchos sistemas electroquímicos en prueba dependiendo de la función y finalidad del dispositivo, en este caso el trabajo se centrará en la celda que utiliza como combustible ácido fórmico (HCOOH) que será el que se oxidará y como agente oxidante el oxígeno disuelto suministrado de



tanques al inicio en el electrolito para que la reacción en la celda inicie para después mantenerse constante con el oxígeno que se encuentra en la atmosfera que será suministrado a través de la abertura con la que cuenta la celda. El electrolito soporte utilizado fue el Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) esto ya que en la bibliografía se dio a notar que el HCOOH tenía mejor desempeño en medios ácidos y en específico con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por su alta disponibilidad de transporte iónico a una concentración mínima de 0.5 M. [12]

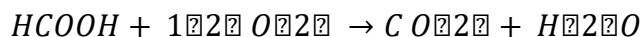
#### 4.4 COMBUSTIBLE Y OXIDANTE

La elección del combustible es muy importante ya que en base a esto es la cantidad de energía que se lograra obtener, y aunque desde hace unos años el combustible para celdas que más ha llamado la atención es el hidrógeno por sus buenos resultados, se han logrado dar a conocer nuevas fuentes de combustibles con un buen desempeño. Por ejemplo, con etanol, glicerol, glucosa, hidrógeno y ácido fórmico.

El ácido fórmico como se mostró en la **Tabla 1 y 2** ha dado resultados muy buenos que desvían la atención de combustibles conocidos y bien reportados para dar lugar a su estudio de manera específica.

Con ayuda de las **ecuaciones (1) y (2)** se puede calcular el potencial estándar del HCOOH bajo la siguiente reacción. [5,6]

*Ecuación 5. Reacción de Ácido Fórmico.*



En relación con el potencial de reducción teórico del oxígeno en el mismo electrolito que el AF a 25 °C y siendo el cambio de la energía libre de Gibbs de -68.2 kcal mol<sup>-1</sup>

· el potencial será de  $E^{\circ} = 1480 \text{ mV}$  lo cual compite perfectamente con el hidrógeno y el metanol que son los combustibles más usados. Obviamente esto es lo ideal, pero a lo largo del proceso hay disipación de energía de muchas formas o también esto es considerando un 100% de reacción lo cual muy difícilmente ocurre. [7, 8, 9,10]

En el caso de la elección del oxidante se busca uno que fuera altamente electronegativo y que no fuera difícil de usar. El oxidante es la sustancia que toma los electrones del combustible. El más empleado es el oxígeno, ya sea en estado puro o disuelto en el aire. Los sistemas que emplean aire pueden ser más prácticos al evitar la necesidad de transportar oxígeno. No obstante, la menor cantidad de oxígeno (21%) presente en el aire provoca una disminución en el rendimiento de este tipo de experimentos.

En sistemas con combustible líquido, el oxígeno puede disolverse en el catolito. Teniendo como principal inconveniente la baja solubilidad del oxígeno en medio acuoso disminuyendo la presencia de iones en el medio. [4]

## **4.5 ELECTRODOS**

Este componente dentro de la celda se encarga de la recolección y transferencia de los electrones dentro del circuito de la celda, por obvias razones el material para la fabricación de electrodos debe ser un conductor y poseer una alta área superficial.

Adicional a la conducción en el caso de las CCM los electrodos son usados como contendedores para depositar los electrocatalizadores necesarios para que la reacción se lleve a cabo en ellos. Pensando en lo anterior el área es de gran interés ya que con esto se puede pensar en diferentes tipos de estructura para poder hacer más eficiente la colocación de estos electrocatalizadores.

En trabajos reportados se ha visto el carbono tiene atractivas características en la electroquímica como alta conductividad eléctrica, una estabilidad química aceptable y bajos costos. Existen muchas formas de estructuras de carbono, desde la de

grafito hasta la de diamante y entre estas 2 formas existen una gran cantidad de alótopos con propiedades muy diferentes desde superconductividad o susceptibilidad a un comportamiento magnético inusual hasta la capacidad de exhibir propiedades eléctricas del rango de un semiconductor o un metal. Además de que fácilmente son capaces de trabajar con elementos o compuesto para mejorar sus capacidades o buscar alguna característica específica.

Para la elección del tipo de estructura de los electrodos es importante tomar en cuenta que mientras más área de exposición tenga con ayuda de los electrocatalizadores se podrá contar con más centros activos que resultara en una reacción mas favorecida y eficiente. En trabajos anteriores dos materiales resaltan por sus características, papel Toray y nanoesponja. Ambos con conductividades eléctricas similares  $159.42 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$  y  $142,85 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$  respectivamente y con estructuras con áreas de contacto muy expuestas, Toray en forma de fibras interconectadas mientras que la estructura de la nanoesponja tiene forma de cúmulos de material que dan estructura a un número incontable de poros. **Figura 6 y 7.** [31]

Debe de darse a notar que con lo antes mencionado se trabajó con estructuras 3D y 2D (Nanoesponja y Toray respectivamente).

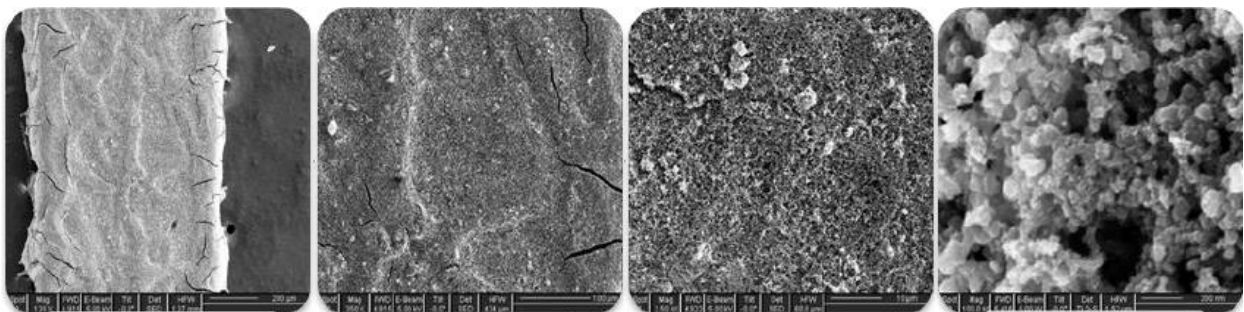


Figura 6. Micrografías SEM de nanoesponja (200  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  y 200 nm). [31]

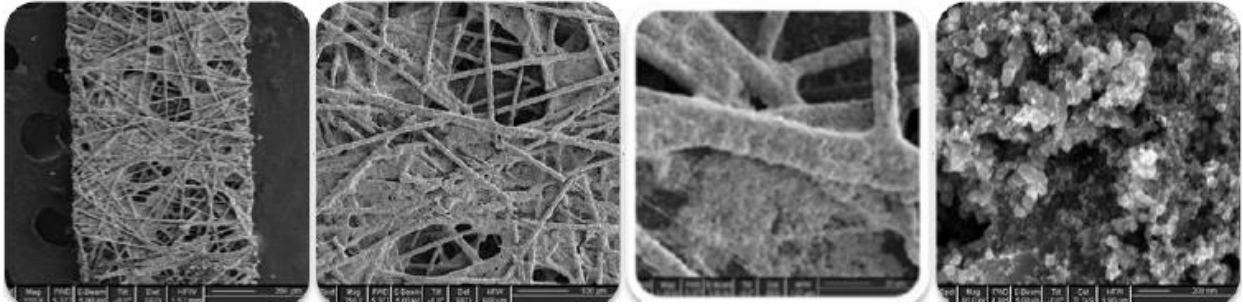


Figura 7. Micrografías SEM de Papel Toray (200  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  y 200 nm). [31]

## 4.6 ELECTROCATALIZADORES

Como se mencionó la función de las CCM se basa en las reacciones oxidoreducción que se llevaban a cabo en los electrodos para poder generar la energía, pero si bien algunas reacciones ocurren de manera espontánea otras veces estas reacciones no son tan favorecidas y por tal motivo se hace uso de materiales que ayuden al sistema para que puedan llevarse a cabo, sin ser consumidos.

Existen muchos electrocatalizadores, pero de los más reportados en la literatura se encuentran el Pd y Pt como facilitadores de reacción de varios sistemas y de manera comercial estos ya son producidos con propiedades y características bien documentadas. Pero estos al ser metales preciosos su valor llega a ser elevado y eso haría que el uso de estos en sistemas no fuera rentable. Es por eso que el uso de estos materiales debe ser controlado y apoyado en soportes que faciliten la reacción tal como el carbón vulcan.

Ahora bien, no solo basta con eso pues muchas veces no todo el electrocatalizador es aprovechado pues si el tamaño de grano es muy grande solo la parte externa tendrá contacto con los reactivos y toda la parte central se estaría desperdiciando. Es aquí donde el uso de materiales nanoestructurados tiene una gran ventaja ya que estos tienen tamaño de grano en escala nanométrica dando posibilidad a que

el material este menos aglomerado, con eso se aprovecharía de mejor manera y más centros activos tendrían contacto con los reactivos de las reacciones.

#### **4.7 ELECTROLITO**

Gracias a este elemento en la celda es que se logra un flujo de iones y si es necesario puede ayudar a controlar la temperatura de la celda. Y dependiendo del tipo de electrolito la celda es clasificada, por ejemplo: si se usa uno ácido este sirve para transportar los iones positivos  $H^+$  mientras que los alcalinos transportan iones negativos  $OH^-$  así que dependerá el tipo de reacción que ocurra para determinar el electrolito que se usará, adicional a eso se pueden estar en estado sólido, acuoso o gaseoso y el estado dependerá principalmente de la temperatura de operación de la celda. [32]

#### **4.8 DISEÑO DE CELDA**

Investigando dentro de toda la información reportada resalta fácilmente que existe una variedad muy amplia de diseños novedosos dependiendo del sistema que se este evaluando. En el caso del las CCM el diseño generalizado consta con 2 placas que sirven como cuerpo de la celda con orificios a cada lado para el ingreso de los reactivos y en la parte inferior uno para la salida de los productos. En el caso particular de las CCM Air-Breathing el diseño adicionalmente tienen una cavidad por la cual el cátodo tomara oxígeno del ambiente como agente oxidante. Mientras que la cámara interna de la celda, que es donde se lleva a cabo la reacción, es formada por un algún polímero inerte a la reacción y dentro de esta cámara, además de los reactivos, se alojan los electrodos. Puede haber ligeras variantes, pero en general contienen los mismos componentes. Con análisis de dinámica de fluidos se pudiera tratar de hacer estas modificaciones o bien con el uso y combinación de destinos materiales de construcción.

## **5. HIPÓTESIS**

Con la implementación de nuevos materiales, diseños y realizando múltiples evaluaciones de los distintos parámetros que afectan la eficiencia de una celda se podrán encontrar las condiciones ideales de operación y de esta manera un modelo de celda más eficiente y completo. Además, esto ayudaría a explicar de forma más clara el comportamiento de estos sistemas. Determinando las cantidades correctas de catalizadores, combustible, oxidante y junto con la implementación de un diseño adecuado se demostrará que tan factible son estas nuevas tecnologías.

## **6. OBJETIVOS**

### **6.1 OBJETIVO GENERAL**

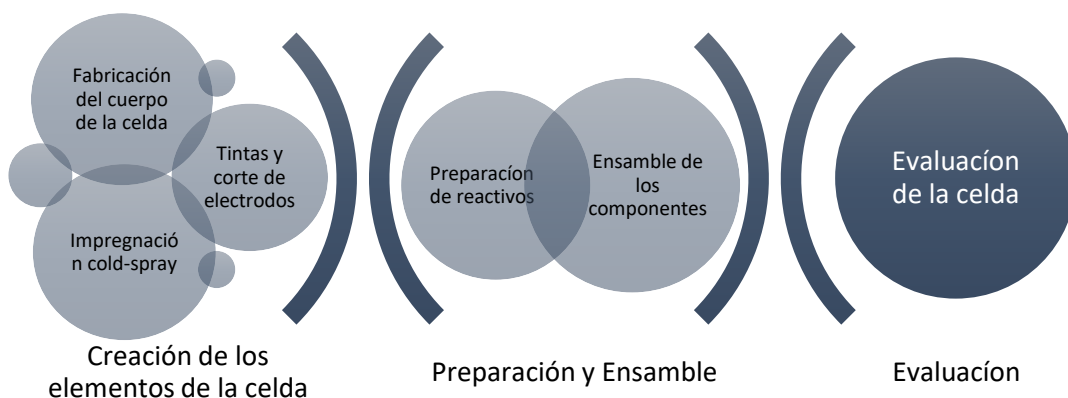
- ✓ Construir, evaluar y determinar las condiciones de operación de una CCM Air-breathing usando HCOOH como combustible y oxígeno como oxidante empleando electrodos porosos 3D, catalizadores nanométricos comerciales (carbón-Pd y carbón-Pt) y un polímero adhesivo para la estructura de la celda con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de operación y hacer uso de la energía producida en dispositivos de baja potencia.

### **6.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- ✓ Construir una CCM air-breathing utilizando un polímero con adhesivo (White Polyester Arcare 8259) como estructura de la celda ya que esta haría que fuera más pequeño y portable el dispositivo.
- ✓ Construir y evaluar electrodos empleando una nanoesponja de carbono 3D con el fin de incrementar el área electroactiva.
- ✓ Evaluar mediante curvas de polarización y descarga las condiciones de operación tales como: Velocidad de flujo, cantidad de material electrocatalítico, área electroactiva y concentración de oxidante y combustible.
- ✓ Determinar las condiciones de operación óptimas del dispositivo microfluídico empleando ácido fórmico como combustible.
- ✓ Realizar al menos un stack de 3 CCM.

## **7. METODOLOGÍA**

La primera fase del trabajo se enfocó en el desempeño de una CCM con el cuerpo de acrílico, mientras que para los electrodos se utilizó en nanoesponja siendo este un material nanoestructurado. Para catalizadores se utilizaron unos comerciales de Vulcan-Pd y Vulcan-Pt ya que el trabajo se enfoca en la optimización. **Figura 8**



*Figura 8. Diagrama de proceso de fabricación y evaluación de CCM*

## 7.1 CELDA DE ACRÍLICO

### 7.1.1 Estructura de la celda.

Se realizaron dos diseños principales el primero que llamaremos celda cerrada (CNN) y segundo que contaba de una abertura del lado del cátodo para que este tomara oxígeno del aire (AB-CNN), los diseños de la celda fueron realizados con ayuda de un CNC (siglas en inglés de Computer Numerical Control) el cuál fue proporcionado por el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

Se inició con la fabricación de las placas de cierre y flujo en acrílico de 0.75 cm de espesor. Para el diseño de las placas se utilizó el software CAD Solidworks®, el cual es compatible con el software Mach3 CNC Controller, donde se genera el programa para el maquinado de las piezas en CNC (**Figura 9**).



Figura 9. A) Pantalla CNC, B) maquinado de la placa de cierre y flujo

Las medidas de las piezas de acrílicos fueron de 5 cm por 3.75 cm y el diseño final es como el que se observa en la **Figura 10**.



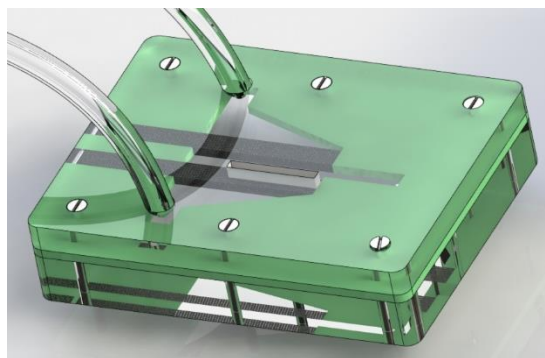


Figura 10. Modelo ensamblado de CCM Air-Breathing de acrílico. [1]

Los 2 paneles de la celda (superior e inferior) estarán separados por un empaque de película de elastómero de silicona (Silastic®, Dow Corning), preparada utilizando un aplicador de película Elcometer® obteniendo un espesor final de aproximadamente 600 micras) y sometida a delineada por un plotter de corteSilhouette®. El Silastic®, es inerte a las sustancias que se usaron (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para el electrolito y 1.5M de HCOOH) y sirve para que la distancia entre los paneles permita que se formen los flujos (canales) y a su vez la interface que hace que suceda el intercambio iónico, es el material verde en la **Figura10**.

#### 7.1.2 Elaboración de electrodos.

Se utilizó carbon-nanoesponja para los electrodos (Marketech®), con ayuda de de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) (**Figura 7**) se pudo observar una porosidad continua con poros de entre 100 y 500 nanómetros, con esto se incursionará en la formación de electrodos 3D que sirvan para hacer más eficiente las reacciones a través de ellos pues con esto se incrementa el área electroactiva además que el tamaño de poro hará que sean flujos de orden nanométrico.

### *7.1.3 Catalizadores (tintas).*

Los catalizadores comerciales que se emplearon fueron aplicados en forma de dispersión (tintas), mediante la técnica de cold-spray. Se utilizará Pt y Pd (ETEK®) al 30 y 20 % en peso respectivamente con el resto en carbón Vulcan XC-72. Para ayudar a dispersar el material catalítico se usó alcohol Isopropílico (Merck®), con una relación de 120 microlitros por cada miligramo de electrocatalizador y se puso en el sonicador (modelo D-78224, ELMA), a una frecuencia de 25 kHz a temperatura ambiente por 25 minutos para ayudar al proceso de dispersión.

Después se aplicó una solución de Nafion 5% peso (Aldrich®) el cual tiene la función de facilitar la adherencia de la tinta electrocatalítica a la superficie de los electrodos, aunque en exceso puede agregar resistencia a la celda, ya que el Nafion es un polímero conductor de protones, mas no de electrones, es por esto que la aplicación de este con respecto a los gramos de catalizador es menor siendo de tan solo 14 microlitros por cada miligramo de catalizador puro y después se sonicó de nuevo por 25 minutos más. Adicionalmente a este último paso se mezcló la tinta utilizando un vortex por 2 minutos más, antes de usar las tintas se vuelve a poner otro minuto más, todo esto para mejorar la dispersión de los materiales dentro de las soluciones y tener una mezcla lo más homogénea posible.

### *7.1.4 Depósito de los catalizadores sobre los electrodos.*

El depósito se realizó mediante la técnica de cold-spray usando un aerógrafo (Passche Talon) ya que de esta forma se busca un depósito uniforme y fino sumado a que no solo se quiere un depósito superficial, sino que la fuerza del aire impulse las partículas de la tinta dentro de las cavidades porosas del Nanoesponja.

Esto para evitar aglomeraciones que como consecuencia causarían saturación y una inhibición en los centros activos para las reacciones de óxido y reconducción que se llevarían a cabo en los electrodos.

Conforme se aplicaron capas de la tinta sobre el electrodo este fue pesado para saber la cantidad que se estaba depositando (catalizador sobre área) ya que la

cantidad de electrocatalizador es influyente en la reacción y se trata de obtener un rendimiento óptimo y útil. Por tal motivo el proceso fue primero pesar al electrodo sin material electrocatalítico y conforme se aplicaban las capas se pesaba una y otra vez hasta lograr el peso adecuado que se deseara evaluar.

#### *7.1.5 Ensamble y Método de prueba.*

Una vez preparados los electrodos, la celda se ensambla y con ayuda de tornillos es unida a presión, una vez hecho esto se conecta la alimentación del combustible y del electrolito saturado con oxígeno los cuales son regulados por bombas de infusión de jeringas (modelo 114414, Cole) que aplican presión a las líneas de alimentación haciendo que se tenga un flujo de velocidad constante. Las velocidades también son de interés así que también se aplicaron distintos flujos para encontrar el ideal.

El combustible (HCOOH) que se diluyó en la concentración de 1.5 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y por último se burbujeó con nitrógeno por 25 minutos para eliminar el oxígeno que interfiriera con la reacción, una vez hecho lo anterior se colocó en el interior de una jeringa para su uso. En el caso del oxígeno solo se burbujeó este en el electrolito por 25 minutos y se colocó en la jeringa.

Una vez cargados los fluidos se hicieron pruebas para sacar posibles burbujas de aire que pudieran meterse en la celda e interfirieran en las reacciones, después se dejó fluir por un par de minutos para permitir que la barrera física entre los fluidos se formara y se estabilizara, todo esto tardó alrededor de 10 a 15 minutos.

Las pruebas electroquímicas se realizaron con un Potenciostato (serie M67, Biologic VPS). Estas pruebas son; curvas de polarización (densidad de corriente vs potencial) a 20mV/s a partir del OCP hasta corriente de corto circuito (voltaje 0).

## 7.2 CELDA DE POLÍMERO DELGADO

Para la segunda fase del proyecto una vez que se logró comprender con más detalle el sistema y se obtuvieron resultados concluyentes de la factibilidad de la celda, como parte de uno de los objetivos que se plantearon, se buscó que este sistema se pudiera trasladar a una estructura mas pequeña para facilitar su portabilidad usando los mismos electrodos, oxidante y combustible al igual que las condiciones de operación que se tuvieron en la de acrílico. Adicional a lo que ya se había realizado se consideró el uso de otro material además del Nanoesponja para la creación de los electrodos, este material fue papel Toray pues sus propiedades son similares solo el tipo de estructura difiere de la nanoesponja.

### *7.2.1 Elaboración de electrodos.*

Los electrodos se hicieron de igual forma que en la celda de acrílico, de nanoesponja y adicionalmente de papel Toray con las mismas medidas, el ancho de los electrodos es uno de los parámetros a evaluar se tomaran dos valores de ancho, uno que llamamos delgado de medidas (2.5 mm de ancho, 3 cm de largo y 0.01 cm de espesor) y el otro denominado grueso de medidas (5 mm de ancho, 3 cm de largo y 0.01 cm de espesor), se tomó un tamaño estándar para tener un control del área de depósito de los catalizadores.

### *7.2.2 Catalizadores (tintas).*

El proceso para la formación de los catalizadores o tintas es el mismo que antes mencionado en la celda de acrílico. **(Figura 11).**

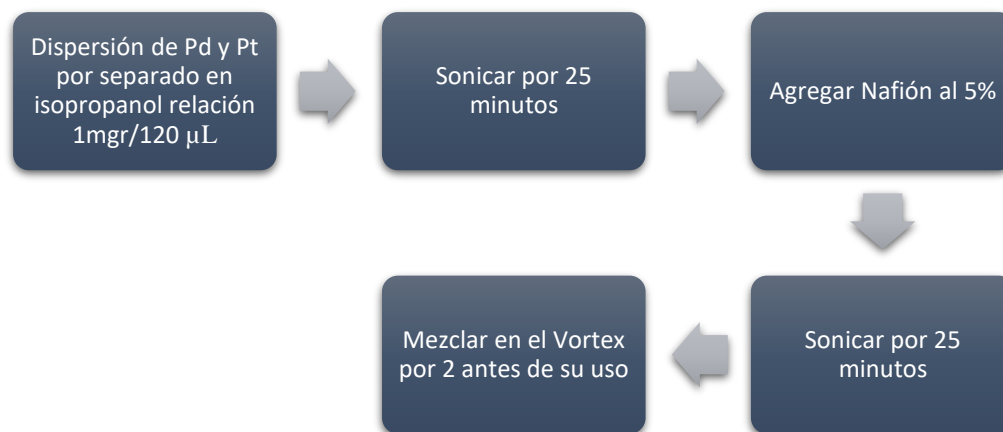


Figura 11. Diagrama para el proceso de preparación de tintas electrocatalíticas.

### 7.2.3 Depósito de los catalizadores sobre los electrodos.

El depósito de los catalizadores en los electrodos se realizó con la misma técnica ya explicada en la celda de acrílico (cold-spray) y con la misma cantidad de depósito de material catalítico. Aunque en este sistema fue de interés evaluar la relación de electrocatalizador depositado con la cantidad de energía obtenida.

### 7.2.4 Estructura de la celda.

El diseño de la celda a evaluar se basó en la de acrílico tipo air-breathing antes evaluada, haciendo cambios convenientes, en primera instancia para la estructura se usó un polímero (White Polyester Arcare 8259) similar a una cartulina plastificada de fácil manipulación, que con ayuda de una cortadora de papel (Silhouette Portrait E1580151) y a través de diseños hechos en la computadora, se elaboraron de manera precisa las estructuras deseadas (los paneles de la estructura de la celda), además de que este polímero cuenta con una de sus caras recubierta con un adhesivo inerte que ayuda a la unión y sellado entre sí de los paneles de la celda. **(Figura 12).**



Figura 12. CCM Air-Breathing con estructura de White Polyester Arcare 8259

De manera muy simple dentro de los cortes del diseño también se encontraban los orificios por donde entran los flujos (**Figura 13**), situados en el panel inferior casi en el centro de la celda para tratar de tener un flujo lo más homogéneo posible, también tiene un espacio donde el ánodo tomara el oxígeno del ambiente, este situado en la parte superior de la celda del lado del ánodo y un orificio en la parte baja centrado en el panel inferior de la celda para que salgan los productos de los flujo (**Figura 14**).

También se utilizó un empaque entre los paneles de la celda del mismo polímero inerte sintetizado (Silastic, Dowcorning) que se utilizó en la celda de acrílico (**Figuras 15 y 16**).

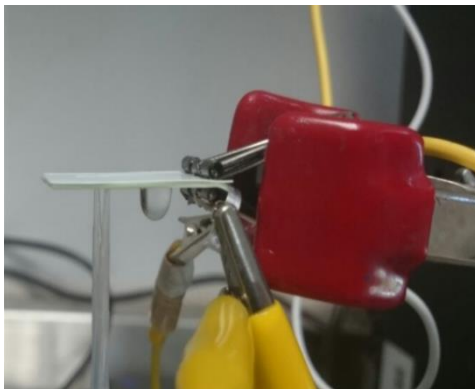


Figura 13 CCM Air-Breathing "outlet" salida

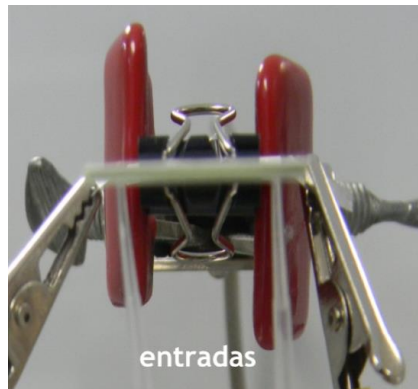


Figura 14 CCM Air-Breathing "inlet" entradas

### 7.2.5 Ensamble de celda

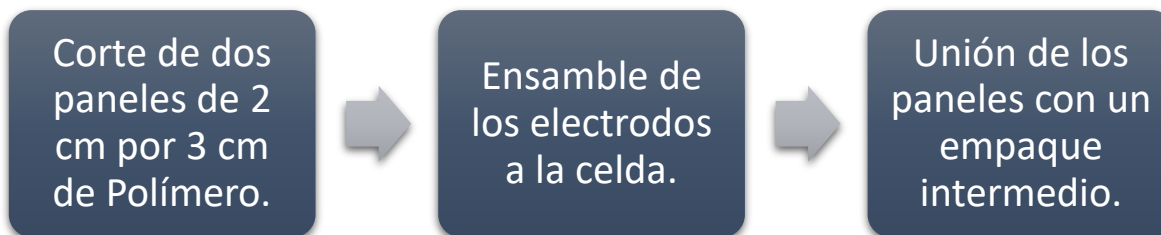


Figura 15. Diagrama de ensamble CCM Air-Breathing con estructura de White Polyester Arcare 8259.

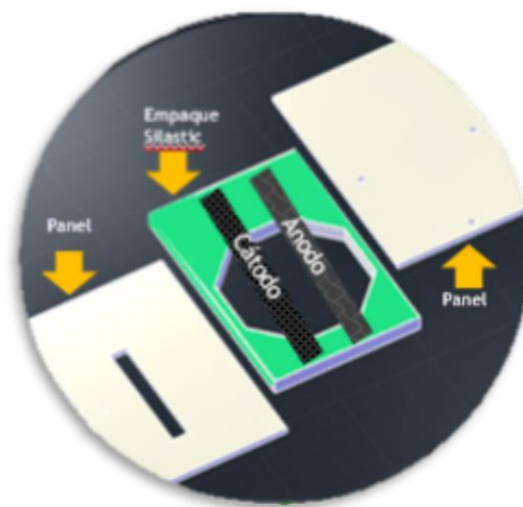


Figura 16. Diagrama componentes de CCM Air-Breathing con estructura de White Polyester Arcare 8259.

### 7.2.6 Método de prueba.

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas con un Potenciostato (serie M67, Biologic VPS); la caracterización EQ se realizó a partir de curvas de polarización (densidad de corriente vs potencial) a 20mV/s a partir del OCP hasta corriente de corto circuito (voltaje 0), curvas de densidad de corriente vs densidad de potencia,

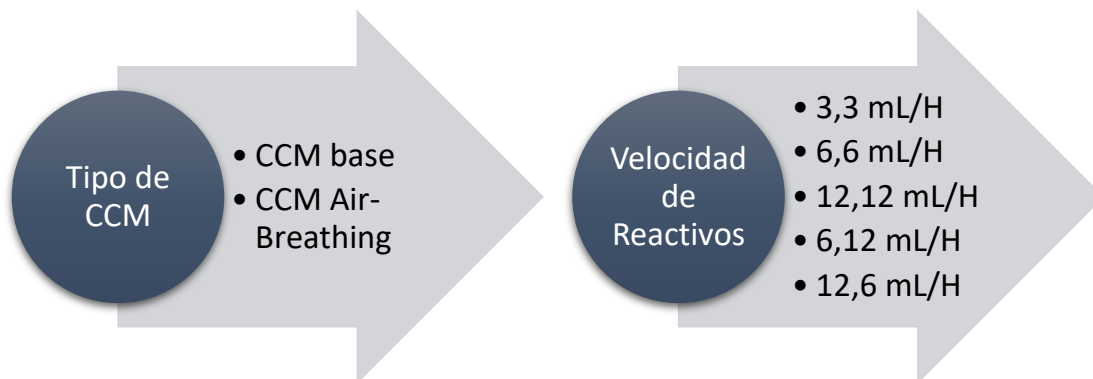
cronoamperometría que permite evaluar la estabilidad de la celda y espectroscopias de impedancia electroquímica para medir la resistencia total generada en todo el sistema. Dichas pruebas permitirán conocer la potencia máxima y la eficiencia obtenida de la celda.

Cada una de estas pruebas se realizará para los parámetros que se evaluarán como; área catalítica (2.2 mm × 20 mm; 4.4 mm× 20 mm), cantidad de catalizador, velocidad de flujos y concentración de combustible 1.5M. Cabe mencionar que se utilizara el mejor resultado un dispositivo con el mejor desempeño.

Al final una vez que se logre un modelo de celda con parámetros de operación definidos se busca realizar un stack del al menos 3 CCM para comprobar que tan factible son estos dispositivos una vez conectados y ser usados como fuente de alimentación en equipos de baja potencia.

## **8. RESULTADOS**

Los parámetros utilizados para las pruebas en la celda de acrílico, se muestran (**Figura 17**), con base en estos se realizaron las modificaciones necesarias para poder aplicarlas en la celda de polímero delgado, cuyos resultados se presentarán después de los de la CCM de acrílico. Cabe mencionar que el material utilizado para los electrodos fue la nanoesponja, esto hasta llegar a la parte donde se compara con el papel Toray.



*Figura 17. Orden de pruebas realizadas en celda de acrílico*



## 8.1 RESULTADOS CELDA DE ACRÍLICO

### 8.1.1 Comparación celdas CCN vs CCN air-breathing

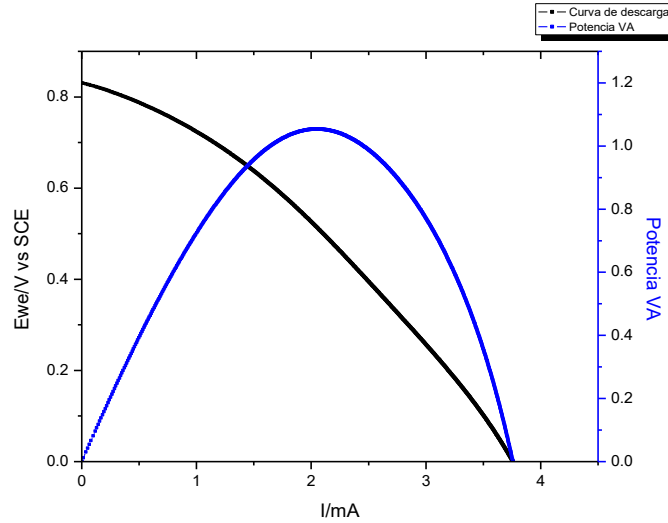
En esta primera evaluación se pusieron a prueba dos sistemas, el primero fue el de la CCM donde el oxígeno necesario para que sucediera la reacción oxido-reducción era suministrado en el electrolito antes del experimento, esto se hizo saturando con burbujeo de la solución por alrededor de 15 a 20 minutos (**Gráfica 1**).

Después se realizó la prueba con la CCM Air-Breathing (**Gráfica 2**) donde cómo se puede ver en la **Tabla 4** claramente hubo un incremento en la corriente y por consecuencia en la potencia total de la celda.

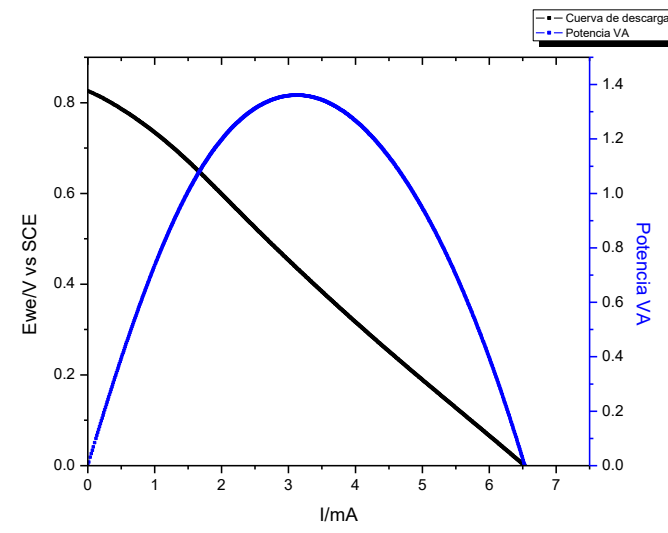
Tabla 4. Resultados CNN vs CCM Air-Breathing

Tipo de Celda	Corriente (mA)	Potencia (VmA)	Voltaje (V)
CCN	3.7	1.08	0.82
CCN Air-Breathing	6.55	1.38	0.82

Lo anterior fue a causa de la disposición de oxígeno en la celda para que se llevaran a cabo las reacciones, en la CCN simple solo se tenía el oxígeno saturado al inicio el cual fácilmente se podía consumir en su totalidad dejando si oxidante a la celda y como consecuencia esa celda no sería tan estable a menos que se le suministrara oxígeno de otra manera. Mientras que en la CCN Air-Breathing adicional al oxígeno saturado en el electrolito, contaba con una ventana del lado del cátodo que suministraba de manera ilimitada oxígeno del medio ambiente. Dando como resultado una celda más estable y eficiente pues ya no se tiene que limitar el oxidante para la reacción si no que toma el que necesita de la atmosfera.



Gráfica 1 Curvas de polarización y de densidad de CCM normal Concentración H-COOH 1.5 M con una velocidad de flujo de 6ml/H con un depósito de 0.3 miligramos de catalizador.



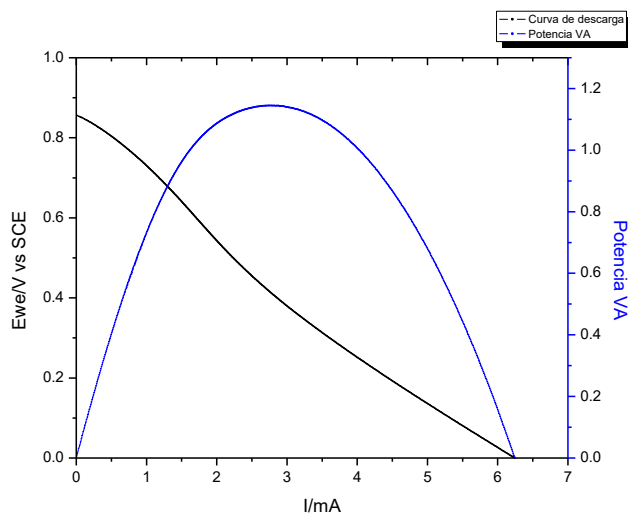
Gráfica 2 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing Concentración H-COOH 1.5 M con una velocidad de flujo de 6ml/H con un depósito de 0.3 miligramos de catalizador.

### 8.1.2 Influencia de la velocidad de flujos

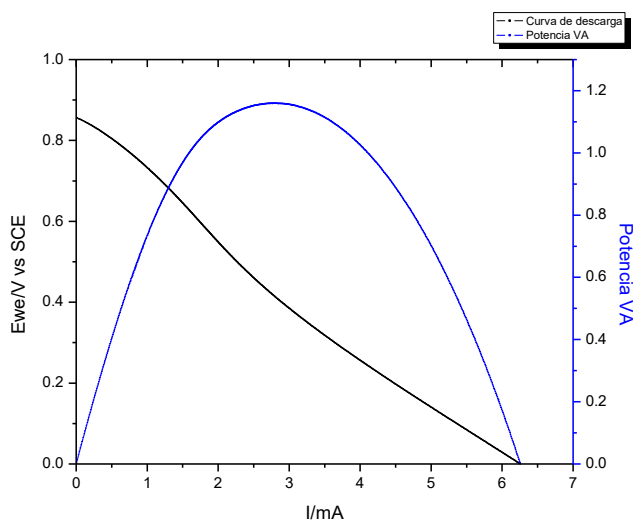
Lo siguiente que se evaluó fue la velocidad de flujo de reactivos para determinar la velocidad óptima de operación.

Se trabajó con 3 flujos diferentes:

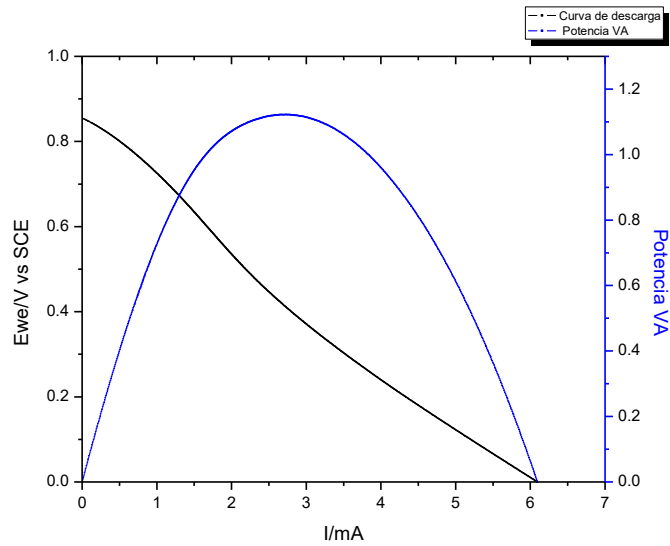
3, 6 y 12 mL/H tanto de H-COOH 1.5 M como de Oxidante a 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con oxígeno disuelto, con una carga de material electrocatalítico de 0.3 mg (Pd, Pt). Se utilizaron estos parámetros ya que dentro del grupo de trabajo estas velocidades ya habían sido evaluadas y reportados. [1,10,15]



Gráfica 3 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 6, 6 mL/H

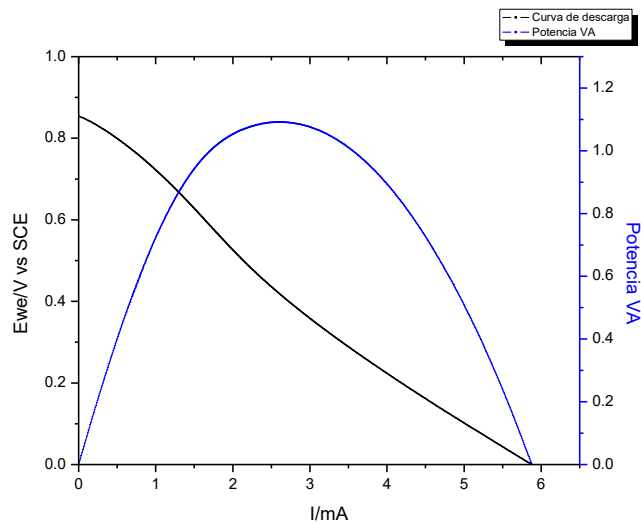


Gráfica 4 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 3, 3 mL/H

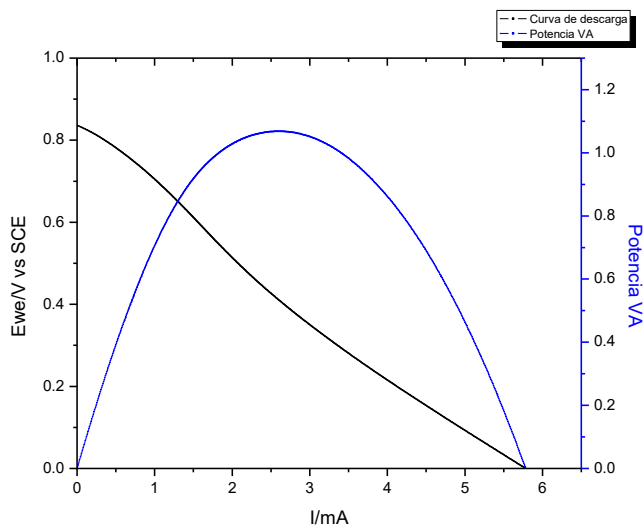


Gráfica 5 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 12, 12 mL/H

Adicional a los flujos anteriores también se verificó una variación en los flujos con una relación de 2:1 y 1:2 entre el cátodo y el ánodo con las mismas condiciones, para ver si en base a estas modificaciones se encontraría una mejor relación.



Gráfica 6 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 6, 12 mL/H



Gráfica 7 Curvas de polarización y de densidad de CCM Air-Breathing con velocidad de flujo 12,6 mL/H

Tabla 5. Resultados a diferentes flujos de reactivos.

Velocidad de flujo (cátodo, ánodo)	Corriente (mA)	Potencia (VmA)	Voltaje (V)
3, 3 mL/H	6.2	1.15	0.85
6, 6 mL/H	6.3	1.175	0.85
12, 12 mL/H	6.1	1.13	0.85
12, 6 mL/H	5.85	1.085	0.83
6, 12 mL/H	5.92	1.096	0.87

Como se puede ver en la **Tabla 5** con base a las **Gráficas de la 3 a la 7**, al cambiar el flujo no se obtuvo un cambio significativo en la producción de energía de la celda, el voltaje se mantuvo en los valores esperados con algunas variaciones pero que pueden ser derivadas de todas las pérdidas que presenta la celda. En cuanto a la corriente, aquí si se esperaba un cambio ya que esta si depende de la cantidad de reactivos que se tiene durante la reacción y como al variar el flujo se estaba considerando que se pudiera generar más reacciones que a su vez producirían más energía, pero esto no fue así dando como suposición que la disposición de centros activos no era suficiente para aprovechar esta variación en las líneas de

alimentación. Por cuál lo más lógico sería usar los flujos mas pequeños ya que de esta manera se estaría ahorrando el uso de reactivos, y aunque parece que el flujo de 3 ml/H pudiera ser la mejor opción dentro de laboratorio se noto que a flujos muy lentos la formación de productos superaba la cantidad de reactivos recibidos y estos se acumulaban en forma de burbujas dentro de la celda lo cual podía causar que la celda perdiera estabilidad y por lo tal reactividad, con un flujo mayor lo que se lograba era arrastrar todos estos productos y con eso no se formaban burbujas. Pudiendo concluir que el mejor flujo en relación con la estabilidad y potencia entregada fue el de 6-6 mL/H.

## 8.2 RESULTADOS CELDA POLIMERO DELGADO

Con base en los resultados anteriores se comprobó que usar CCN Air-Breathing era una mejora en el diseño de la celda por tal motivo sería el modelo para las siguientes pruebas con el flujo de 6,6 ml/H, pero ahora realizando un cambio en los materiales que se ocupaban para la construcción de la celda, se optó por usar un polímero comercial delgado (White Polyester Arcare 8259). Dando resultados similares a los de la celda de acrílico bajo las mismas condiciones por lo que se pudo continuar trabajando con esta nueva celda. En la **Figura 18** se puede ver el orden que se siguió en los experimentos.

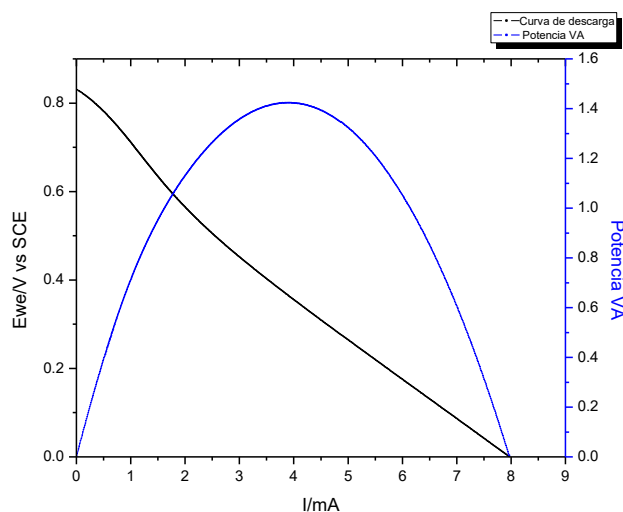


Figura 18. Orden de pruebas realizadas en de CCM Air-Breathing (White Polyester Arcare 8259)

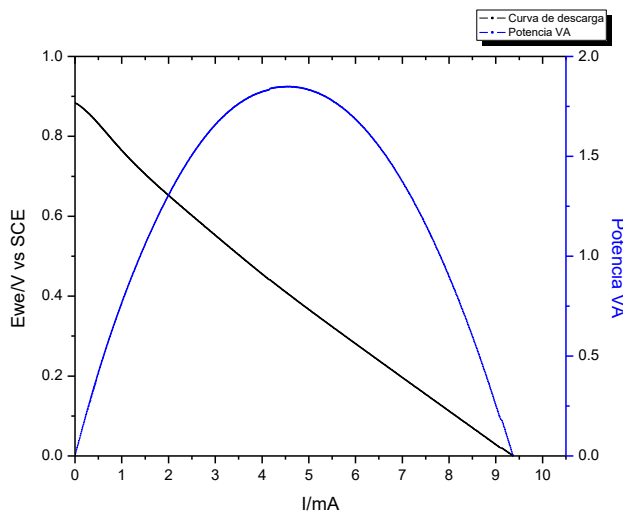
### 8.2.1 Carga de material electrocatalítico

Lo siguiente a evaluar fue la carga o cantidad de material electrocatalítico. Como ya se había trabajado con una carga de 0.3 mg lo siguiente era confirmar si había un crecimiento proporcional de energía respecto a la carga de material electrocatalítico, es por eso que se eligió las siguientes cargas:

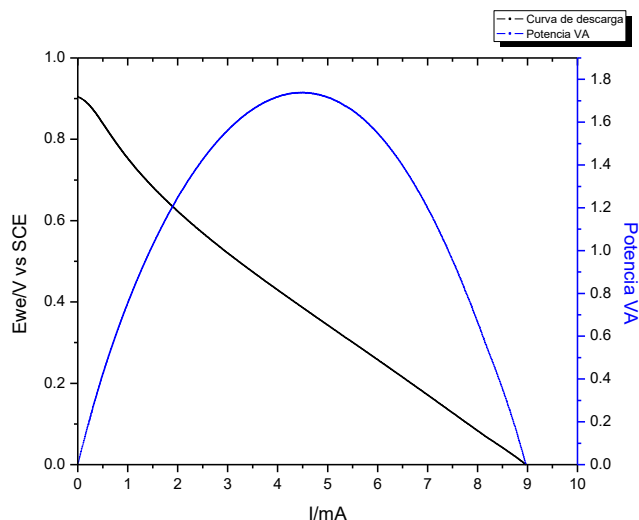
0.3, 0.6 y 1.2 mg dando a notar que la proporción era del doble una con respecto de la otra.



Gráfica 8 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing Carga de electrocatalizador 0.3 mg



Gráfica 9 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing Carga de electrocatalizador 1.2 mg



Gráfica 10 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing Carga de electrocatalizador 0.6 mg

Tabla 6. Resultados de CCM Air-Breathing con la estructura de polímero a diferentes cargas de electrocatalizadores.

Carga electrocatalítica (mg)	Corriente (mA)	Potencia (VmA)	Voltaje (V)
0.3	8	1.43	0.82
0.6	9	1.77	0.9
1.2	9.3	1.85	0.89

Como era de esperarse al incrementar la cantidad de electrocatalizador como se puede ver la **Tabla 6 y Graficas 8, 9 y 10**, la corriente y voltaje de la celda aumentaron, pero la cuestión no solo es saber si aumentaría si no que fuera de una manera proporcional a lo que se depositaba, es decir si de una prueba a otra se depositaba el doble, que se obtuviera una energía similar a el doble lo cual no fue así, como se puede ver en la **Tabla 7**. Y esto se puede explicar debido a que el depósito de electrocatalizadores no es de manera uniforme si no que solo se aglomerada entre capa y capa quedando el material aglomerado incapaz de hacer contacto con los reactivos y como consecuencia disminuyendo la eficiencia. Con base a esto se puede determinar que la carga de 0.3 mg de material electrocatalítico es la que cuenta con la mejor relación entre material y cantidad de energía obtenida.



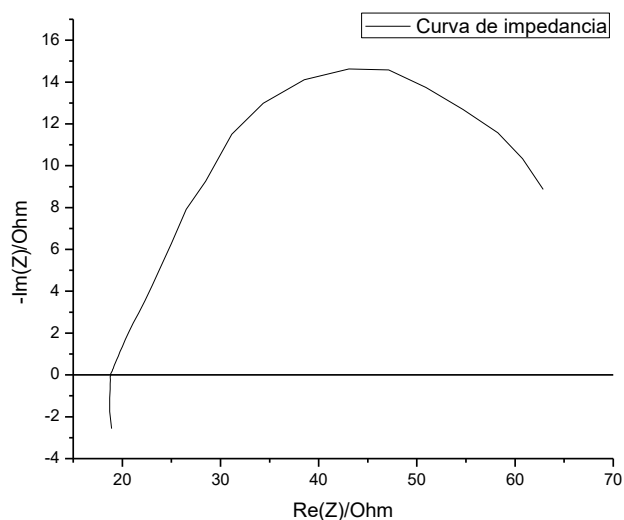
Tabla 7. Comparativa de energía obtenida en la CCM Air-Breathing con la estructura de polímero a diferentes cargas de electrocatalizadores.

Carga electrocatalítica (mg)	Porcentaje de incremento Corriente (%)	Porcentaje de incremento Potencia (%)	Porcentaje de incremento Voltaje (%)
0.3 mg-0.6	12.5	23.776	9.756
0.6 mg-1.2	3.333	4.519	-1.111

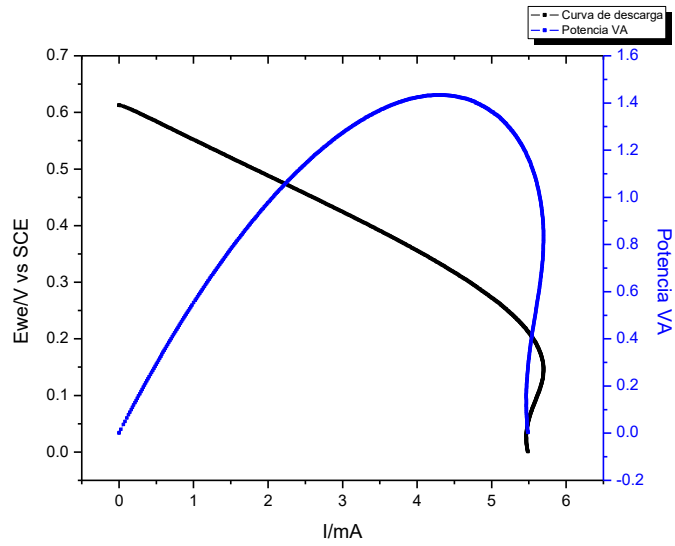
### 8.2.2 Comparativa de material de Electrodo

También se consideró comparar y determinar el material para los electrodos que presentara mejor resultado con este sistema. Se evaluó el Papel Toray y el nanoesponja. Con los resultados anteriores se decidió usar la velocidad de 6, 6 mL/H con una carga de material electrocatalítico de 0.3 mg.

### Papel TORAY

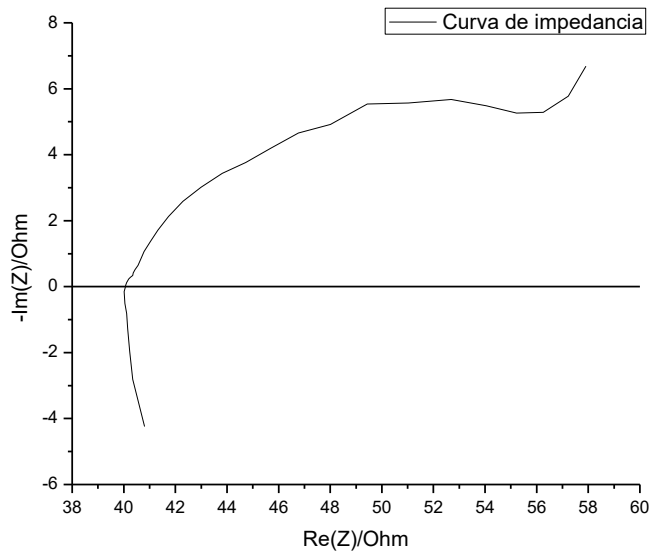


Gráfica 11 Impedancia de CCM Air-Breathing con electrodos de papel Toray

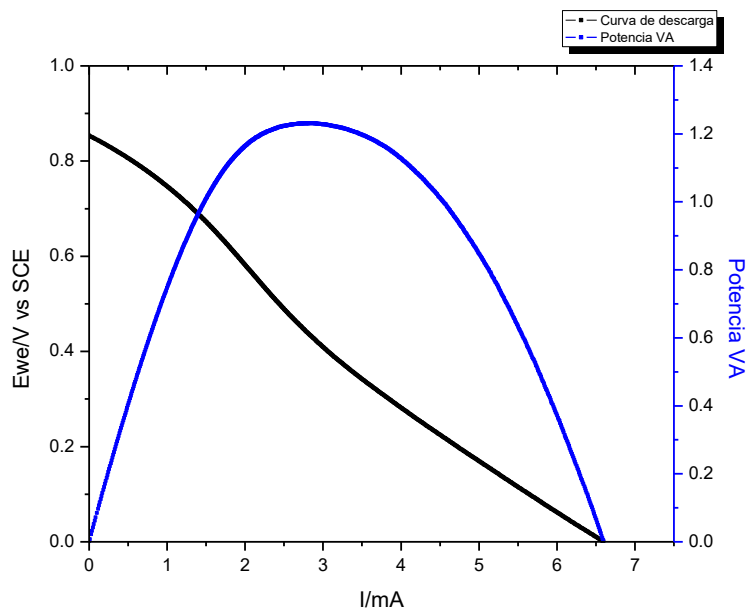


Gráfica 12 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing con electrodos de papel Toray

## Nanoesponja



Gráfica 13 Impedancia de CCM Air-Breathing con electrodos de Nanoesponja



Gráfica 14 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing con electrodos de Nanoesponja

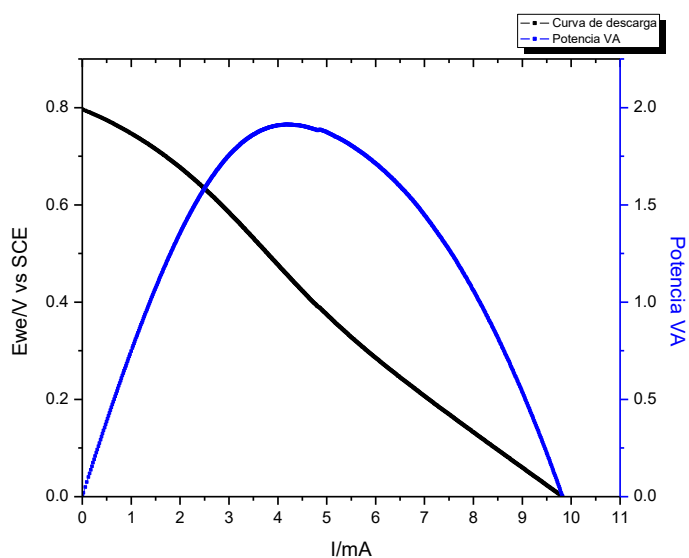
Tabla 8. Resultados CCM Air-Breathing comparación entre Toray y Nanoesponja

Material de electrodo	Corriente (mA)	Potencia (VmA)	Voltaje (V)	Impedancia ( $\Omega$ )
Papel Toray	5.5	1.42	0.62	18
Nanoesponja	6.6	1.22	0.84	40

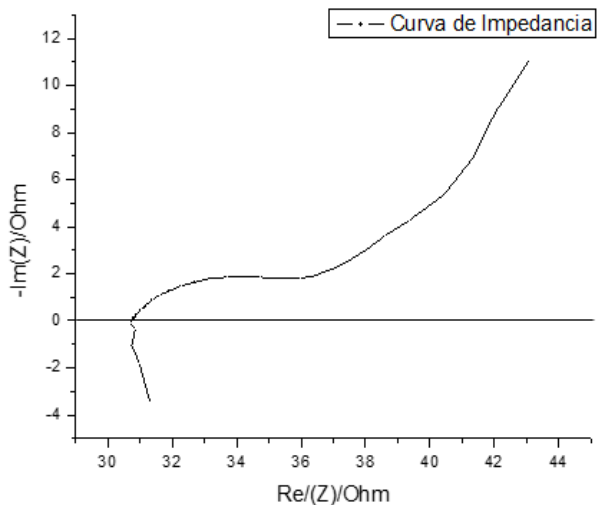
Como se puede observar en la **Tabla 8** aunque en las gráficas de impedancia (**11 y 13**) claramente se ve que el papel Toray tiene menos resistencia (casi la mitad que el Nanoesponja) en las gráficas de densidad de potencia y polarización (**12y 14**) tuvo mejor desempeño las de Nanoesponja, esto a pesar de que las pruebas se hicieron bajo las mismas condiciones y se repitieron 3 veces dando resultados muy similares. Pudiendo concluir que el material ideal para este sistema es el nanoesponja atribuyéndole esto al tipo de estructura que tiene.

### 8.2.3 Dimensión de electrodo

Anteriormente se comprobó que la cantidad de electrocatalizador no estaba proporcionalmente relacionada con la cantidad de energía obtenida, pero aun quedaba duda de si al duplicar las dimensiones de la celda, esta duplicaría su desempeño. Con lo cual se planteó una celda con el doble de dimensión y a su vez duplicando el uso de los reactivos tanto en flujo como en material catalítico y se evaluó bajo las condiciones que ya se tenían de las pruebas pasadas.



Gráfica 15 Curvas de polarización y de densidad potencia de CCM Air-Breathing con electrodos de Nanoesponja con el doble de dimensiones.



Gráfica 16 Impedancia de CCM Air-Breathing con electrodos de Nanoesponja con el doble de dimensiones y reactivos

Se puede ver en la **Gráfica 15** que a pesar de que se tuvo una mayor corriente esta no era lo que se esperaba ya que si fuera proporcional tendría que haber sido alrededor del doble de lo que se había estado obteniendo en las pruebas anteriores. La curva de impedancia (**Gráfica 16**) no muestra que hubiera un incremento significativo de resistencia dentro de esta celda, por lo cual una de las suposiciones es que el problema esté relacionado con la mecánica de fluidos dentro de este sistema, donde el transporte de reactivos y la interacción entre cada uno de ellos no se estaba llevando a cabo de la misma manera que se llevaba en las pruebas de los modelos anteriores, dando como resultado una disminución en el número de reacciones en los centros activos de los electrocatalizadores, para poder comprobar esto se necesitaría hacer otro tipo de análisis como simulaciones de fluidos o comprobando con otros sistemas.

El potencial como era de esperarse fue el mismo, viendo que esta no era una opción de diseño o cambio para los objetivos de este trabajo (**Figura 19**).

## 8.2.4 Stack Conexión en Serie

Por último, una vez que se obtuvo un sistema funcional y muy importante eficiente lo que siguió fue conseguir el ensamble de un Stack de por lo menos 3 celdas (**Figuras 22 a 24**), en este caso como la corriente que se obtiene de este sistema es muy baja se enfoco a realizar una conexión en serie para lograr una suma de potencial importante, congruente y que no presentara tantas perdidas de energía. Esto se realizó en etapas. **Figura 20 y 21**

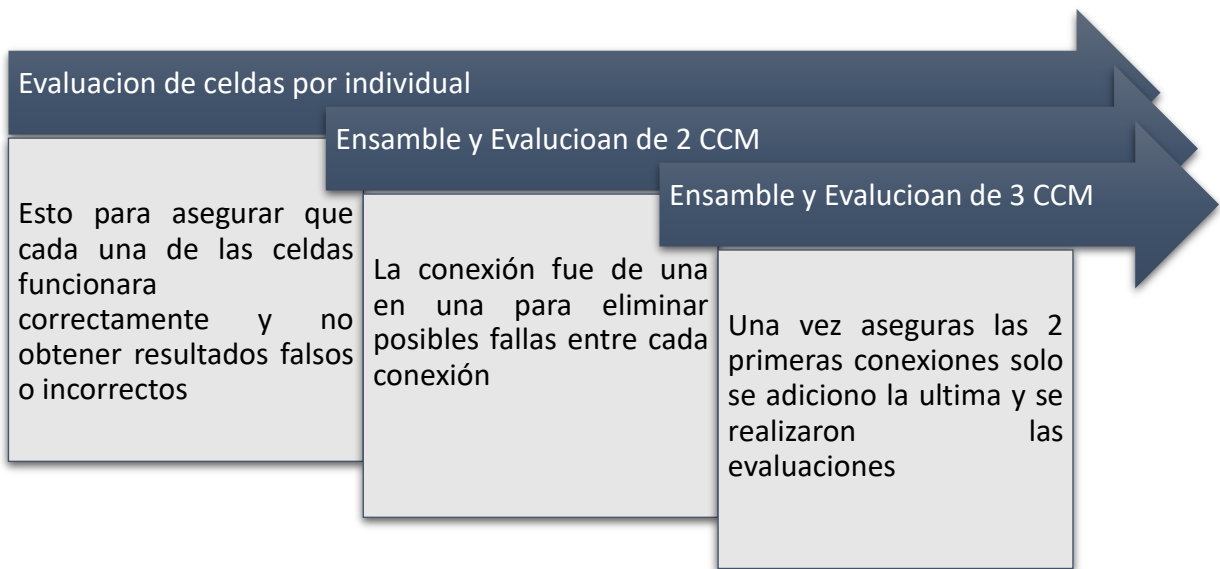


Figura 19. Diagrama de proceso de evaluación del Stack de 3 CCM Air-Breathing.

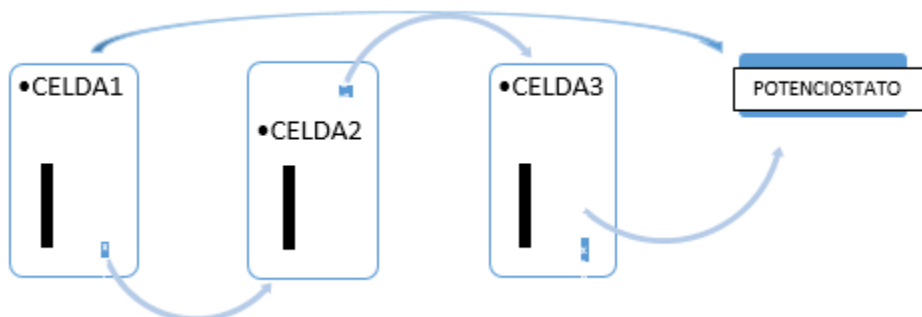


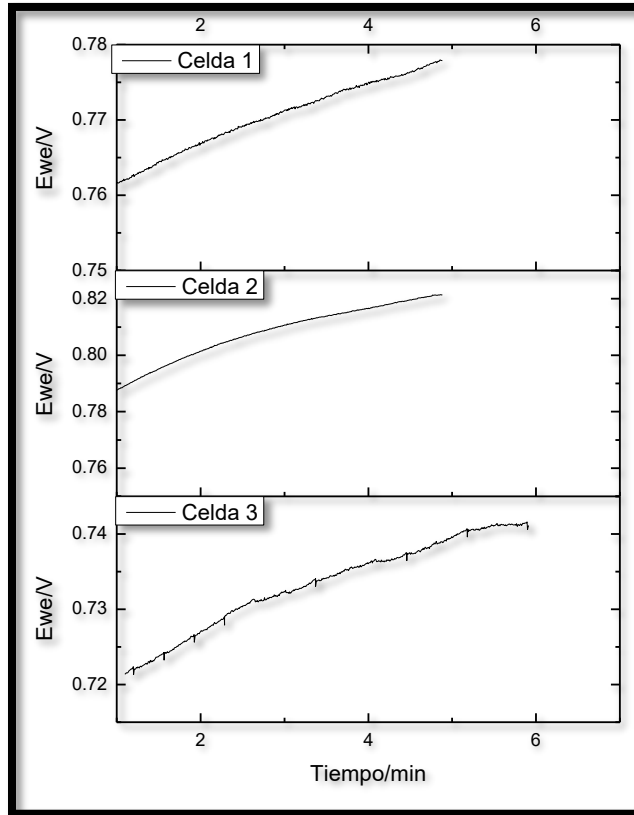
Figura 20. Diagrama de conexión de Stack de 3 CCM Air-Breathing.



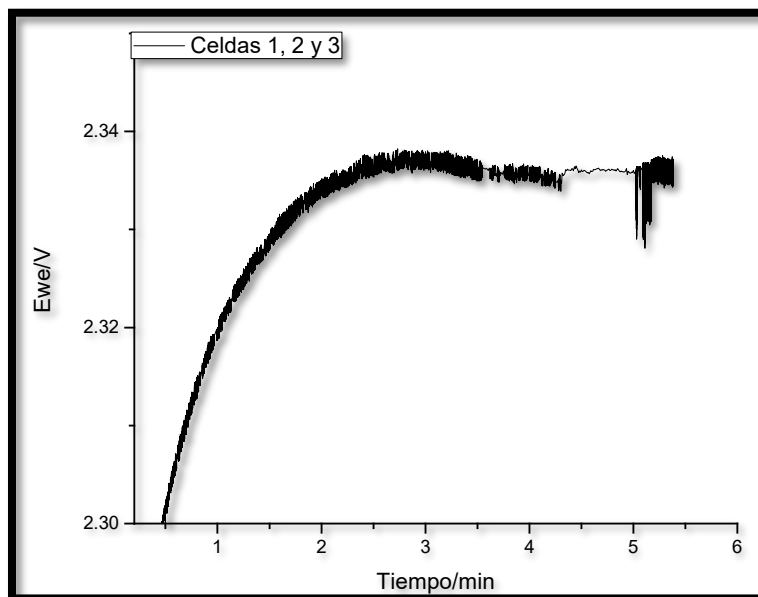
*Figura 21. Prueba en laboratorio de 3 CCM Air-Breathing.*



*Figura 22. Prueba en laboratorio de 2 CCM Air-Breathing.*



Gráfica 17 Evaluaciones del potencial de circuito abierto de 3 CCN con la misma carga de catalizador (0.3 mg peso neto Pd y Pt), con velocidades de flujo de 6ml/H individual y concentraciones para el electrolito ( $H_2SO_4$  0.5 M) y combustible ( $H-COOH$  1.5 M).



Gráfica 18 Stack de las celdas 1, 2 y 3 con la misma carga de catalizador (0.3 mg peso neto Pd y Pt), con velocidades de flujo de 6ml/hr y concentraciones de electrolito ( $H_2SO_4$  0.5 M) y combustible ( $H-COOH$  1.5 M).



### 8.2.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL STACK

Como se puede ver en la **Gráfica 17** las tres celdas evaluadas presentan un potencial similar que oscila entre 0.77 y 0.82 V que se considera normal de acuerdo con trabajos previos reportados en el cual presentan un potencial de alrededor de entre 0.6 y 0.8 V.

Una vez obtenido los resultados de manera individual se decide trabajar con estas celdas para la realización del stack. Primero iniciando con un stack de 2 celdas para ver el comportamiento del sistema, esta evaluación se puede ver en la **Gráfica 18** donde se nota un máximo de 1.4471 V reflejando una suma de los 2 potenciales de cada celda con una ligera pérdida que pudiera ser asociada a las conexiones que se utilizaron o a pérdidas comunes en estos sistemas.

Por último se conectó una tercera celda al sistema y como se observa en la **Gráfica 19** el incremento fue proporcional la suma del potencial de esta celda en individual obteniendo un total de 2.33626 V, en este grafico además se puede ver que presenta más ruido pues las líneas son muy gruesas e irregulares, al tratar de verificar el problema se llegó a la conclusión de que era la conexión entre la celda 2 y 3 ya que una de las conexiones de la celda 3 estaba deteriorada por el uso y por las características de los materiales no se podía cambiar sin que se pudiera dañar la celda es por eso que se tuvo que trabajar así y reportarlo de esta manera.

## **9. CONCLUSIONES**

Gracias a los resultados obtenidos en cada una de las pruebas se observó que la CCM Air-Breathing de H-COOH como combustible y oxígeno como oxidante con ayuda de los catalizadores comerciales Pd y Pt, es un sistema muy estable y viable para su aplicación en dispositivos de baja potencia, ya que desde los primeros resultados se vio que superaba por mucho el sistema Air-breathing por la disposición de oxígeno en la celda.

Aunado a esto se verificó que modificando los flujos de alimentación, no se observaba una variación proporcional a lo que se estaba aplicando, esto posiblemente porque no todos los reactivos tenían contacto con los centros electroactivos del catalizador por tal motivo se desperdiciaba ese material, o bien los productos de la reacción, al ser excesivos, causaban un impedimento en las reacciones oxido-reducción llevadas a cabo en los electrodos, llegando a la conclusión de que un flujo regular de 6, 6 mL/H sería lo más estable

Además, se logró pasar de una celda en acrílico de tamaño regular a una de menor tamaño con un polímero más flexible y sumamente más delgada facilitando la manipulación de toda la celda, la celda de acrílico era sumamente delicada y fácilmente se astillaba o estrellaba y para la fabricación de remplazos se debía de hacer uso del CNC lo que exigía más tiempo para completar las pruebas. Mientras que con el nuevo material fácilmente se podían generar los diseños, ya sea con cortadora o bien bastaba con un cortador exacto y una regla, se lograba obtener el número de remplazos necesarios para las pruebas y de manera casi inmediata. También al momento del ensamble de la celda de acrílico se hacía uso de tornillos donde el ajuste de los mismos era complicado pues si no se ejercía un torque suficiente la celda presentaba fugas y si se excedía este el cuerpo de la celda podía salir dañado o bien el resto de los componentes, para ser específicos los electrodos ya que estos son un poco delicados.

Se comprobó con las pruebas que se lograron realizar que la modificación de material electrocatalítico o bien las dimensiones del sistema no serían factores importantes para considerar ya que los cambios energéticos no eran proporcionales a los cambios aplicados. Mientras con lo conseguido en este trabajo lo ideal es usar el material que tenga resultados congruentes como los presentados anteriormente y evitar el uso excesivos de estos. Concluyendo que con la carga de 0.3 mg se obtiene un resultado congruente y satisfactorio.

Lo anterior podría ser complementado con estudios de mecánica de fluidos para cada sistema analizado comparando estos análisis teóricos con los obtenidos de manera práctica, y de igual forma realizando variantes de experimentos para sus parámetros de operación.

Se logro observar que en la comparativa entre los 2 materiales que se evaluaron para los electrodos, la nanoesponja tuvo un resultado mas sobresaliente en cuanto a la generación de energía obtenida en las celdas fue mayor comparada con los resultados del Toray, y esto se justifica debido a la estructura que presentan los materiales, pues la nanoesponja al ser un material considerado 3D se obtiene una mayor superficie con lo cual se incrementa el área para poder depositar material catalítico y de esta manera se obtiene una mayor numero de centros activos para que sucedan las reacciones correspondientes

Y gracias también al uso la nanoesponja como material para los electrodos como antes ya se había mencionado la celda pudiera ser llamada no solo microfluídica si no nanofluídica esto porque los fluidos pasaron a través de los electrodos y estos son de escala nanométrica por su estructura.

Finalizando de manera general con la conclusión de que todos los objetivos fueron cumplidos pues se comprobó que el uso de nuevos materiales para lograr la reducción de las dimensiones de la celda no afecto el desempeño y hasta se consiguieron mejores resultados, junto con la determinación de parámetros de operación específicos donde se logró definir un modelo de celda estable que culmino con el éxito en la conexión del Stack entre 3 celdas del sistema que se consideró.

## **10. REFERENCIAS**

- [1] E. Ortiz-Ortega, Marc-Antoni Goulet, Jin Wook Lee, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Erik Kjeang, J. Ledesma-García<sup>a</sup> and L. G. Arriaga, A nanofluidic direct formic acid fuel cell with a combined flow-through and air-breathing electrode for high performance.
- [2] N. Arjona, M. Guerra-Balcázar,<sup>b</sup> L. Ortiz-Frade,<sup>a</sup> G. Osorio-Monreal,<sup>a</sup> L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga<sup>\*a</sup>, Electrocatalytic activity of well-defined and homogeneous cubic-shaped Pd nanoparticles<sup>†</sup>, Journal of Materials Chemistry A.
- [3] M.N. Nasharudin, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, M.S. Masdar, Mass transfer and performance of membrane-less micro fuel cell: A review, Elsevier, 2014, 1039-1056.
- [4] Jin Xuan, D.Y.C. Leung, Huizhi Wang<sup>b</sup>, Michael K.H. Leung<sup>c</sup>, Bin Wang<sup>c</sup>, Meng Ni, Air-breathing membraneless laminar flow-based fuel cells: Do they breathe enough oxygen?, Elsevier, 2013,400-408.
- [5] Sunghyun Uhm,<sup>a</sup> Hye Jin Leec and Jaeyoung Lee Understanding underlying processes in formic acid fuel cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 9326-9337.
- [6] Jacob M. Haag, Gyanaranjan Pattanaik, Michael F. Durstock, Nanostructured 3D Electrode Architectures for High-Rate Li-Ion Batteries, 2013.
- [7] A.S. Gagoa, D. Morales-Acosta, L.G. Arriaga, N. Alonso-Vantea, Carbon supported ruthenium chalcogenide as cathode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell, Elsevier, 2011,

- [8] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez G., Luis A. Godínez, L.G. Arriaga\*, Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst, Elsevier, 2010.
- [9] D. Morales-Acosta, M.D. Morales-Acosta, L.A. Godínez, L. Álvarez-Contreras, S.M. Duron-Torres, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, PdCo supported on multiwalled carbón nanotubes as an anode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell, Elsevier, 2011.
- [10] A.Déctor, J.P.Esquivel, M.J.González, M.Guerra-Balcázar, J.Ledesma-García, N.Sabaté, L.G.Arriaga, Formic acid microfluidic fuel cell evaluation in different oxidant conditions, Elsevier, 2013.
- [11] D. Morales-Acosta, J. Ledesma-García, Luis A. Godínez, H.G. Rodríguez, L. Álvarez-Contreras, L.G. Arriaga, Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation, Elsevier, 2009.
- [12] K.r. cooper, Vijay Ramani, James M. Fenton, H. Russell Kunz, Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells, 2005, Scribner Associates.
- [13] N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muníz, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, Electrochemical synthesis of flower-like Pd nanoparticles with high tolerance toward formic acid electrooxidation, RSC Advances.
- [14] Déctor A., F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, L.A. Godínez, J. Ledesma-García y L.G. Arriaga, 2012, Glycerol oxidation in a microfluidic fuel cell using Pd/C and Pd/MWCNT anodes electrodes, International J. Hydrogen Energy, 38, 12617-12622.
- [15] Déctor A., J.P. Esquivel, M.J. González, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, N. Sabaté y L.G. Arriaga, 2013, Formic acid microfluidic fuel cell evaluation in different oxidant conditions, Electrochimica Acta, 92, 31-35.

- [16] Esquivel J.P., T. Senn, P. Hernández-Fernández, J. Santander, M. Lörger, S. Rojas, B. Löchel, C. Cané y N. Sabaté, 2010, Towards a compact SU-8 micro-direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 195, 8110-8115.
- [17] Guerra-Balcázar M., D. Morales-Acosta, F. Castañeda, J. Ledesma-García y L.G. Arriaga, 2010, Synthesis of Au/C and Au/Pani for anode electrodes in glucose microfluidic fuel cell, *Electrochemistry Communications*, 12, 864-867.
- [18] Hollinger A.S., R.J. Maloney, R.S. Jayashree, D. Natarajan, L.J. Markoski y P.J.A. Kenis, 2010, Nanoporous separator and low fuel concentration to minimize crossover in direct methanol laminar flow fuel cells, *J. Power Sources*, 195, 3523–3528.
- [19] Angel Cuesta, Gema Cabello, Masatoshi Osawa, and Claudio Gutiérrez, Mechanism of the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Metals, *ACS Catalysis*, 2012, 728-739.
- [20] Keng Guan Lim, G. Tayhas R. Palmore, Microfluidic biofuel cells: The influence of electrode diffusion layer on performance, *BIOSENSORS ELECTRONICS*, 941-948.
- [21] Kerzenmacher S., U. Kräling, T. Metz, R. Zengerle y F. von Stetten, 2011, A potentially implantable glucose fuel cell with Raney-platinum film electrodes for improved hydrolytic and oxidative stability, *J. Power Sources*, 196, 1264-1272.
- [22] Kjeang E., A.G. Brolo, D.A. Harrington, N. Djilali y D. Sinton, 2007, *J. the Electrochemical Society*, 154, B1220–B1226.
- [23] Kjeang E., N. Djilali y D. Sinton, 2009, Microfluidic fuel cells: A review, *J. Power Sources*, 186, 353-369.
- [24] Kordesch K. y G. Simader, 1996, *Fuel Cells and their applications*, VCH Publishers, Alemania.
- [25] Kundu A., J.H. Jang, J.H. Gil, C.R. Jung, H.R. Lee, S.H. Kim, B. Ku y Y.S. Oh, 2007, Micro-fuel cells—Current development and applications, *J. Power Sources*, 170, 67–78.

- [26] Li A., S.H. Chan y N.T. Nguyen, 2007, *J. Micromechanics and Microengineering*, 17, 1107–1113.
- [27] Luo, T.J.M., Fei, J.F., et.al, G.T.R., 2005. *Membraneless Fuel Cells: An Application of Microfluidics*. In: ACS Symposiums Series 890.
- [28] Moore C.M., S.D. Minter y R.S. Martin, 2005, *Microchip-based Ethanol/Oxygen. Biofuel Cell, Lab on a Chip*, 5, 218–225.
- [29] Sunghyun Uhm, Hye Jin Lee, Jaeyoung Lee, *Understanding underlying processes in Formic Acid Fuel Cells*, 2009, *Physical Chemistry*, 9326-9337
- [30] Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Harumi Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis*, 2009, *Materials*, 1-112
- [31] Farías Zúñiga Cesar Rafael, *Acoplamiento de una celda de combustible nanofluídica con un microsistema lab-on-a-chip para la conversión y adecuación de energía*, 2015, 1-71
- [32] Acuña Garrido Francisco, Muñoz Yi Ventura, *Celdas de Combustible*, 2001 *Química*, 94-105