



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería

Acoplamiento de una celda de combustible nanofluídica con un microsistema lab-on-a-chip para la conversión y adecuación de energía.

Opción de titulación  
**Tesis**

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestría en Nanotecnología

**Presenta:**  
Ing. César Rafael Farías Zúñiga

Dirigido por: Dra. Janet Ledesma García

Dra. Janet Ledesma García  
Presidente

  
Firma

Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez  
Secretario

  
Firma

Dr. Edgar Alejandro Rivas  
Vocal

  
Firma

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara  
Suplente

  
Firma

Luis Gerardo Arriaga Hurtado  
Suplente

  
Firma  
Dr. Aurelio Domínguez González  
Director de la Facultad  
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña  
Directora de Investigación y Posgrado

## RESUMEN

En los últimos años, las celdas de combustible microfluídicas sin membrana de flujo laminar (LM $\mu$ FFC por sus siglas en inglés) la cual está conformada por dos electrodos, un ánodo donde ocurre la oxidación de un combustible y un cátodo donde un agente oxidante se reduce (comúnmente oxígeno), han surgido como una solución prometedora para la demanda de energía de dispositivos de pequeña escala por ejemplo; computadoras portátiles, teléfonos móviles, sensores e implantes médicos. En el siguiente trabajo se presenta la evaluación fisicoquímica por medio de análisis SEM y difracción de rayos X y electroquímica por medio de voltamperometría cíclica e impedancia, realizada a dos tipos de difusores (nanoespuma de carbón y papel Toray) para electrodos de Pt y Pd de una LM $\mu$ FFC, así como la evaluación en celda completa alimentada con ácido fórmico como combustible y su optimizando de parámetros como estequiometría, molaridad y velocidad de flujo de inyección de combustible y oxidante. Dos tipos de difusores fueron evaluados resultando con mejor rendimiento el papel Toray, ya que debido a la estructura de éste fue más eficiente la técnica de impregnación de los catalizadores usados. La energía generada por la LM $\mu$ FFC requiere de un proceso de acondicionamiento para ser utilizada como fuente de alimentación, en éste trabajo se presenta la elaboración y evaluación de un microdispositivo elevador de voltaje acoplado a la celda. Resultando en un sistema integrado capaz de convertir energía química en energía eléctrica con la innovación de tener integrado una interfaz microelectrónica capaz de elevar y adecuar el voltaje a una aplicación comercial de bajo consumo eléctrico.

**(Palabras clave:** microelectrónica, electrodos, LM $\mu$ FFC)

## SUMMARY

In recent years, laminar flow membranless microfluidic fuel cells (LM $\mu$ FFC by its acronym) which consists of two electrodes, an anode where oxidation of a fuel occurs and a cathode where an oxidant is reduced (commonly oxygen) have emerged as a promising solution for energy demand of small-scale devices such as; laptops, mobile phones, sensors and medical implants. In this paper presents the evaluation physicochemical analysis by SEM and XRD and electrochemical through cyclic voltammetry and impedance, conducted two types of diffusers (nanofoam and Toray carbon paper) to electrodes of Pt and Pd for a LM $\mu$ FFC as well as the evaluation in complete cell fed with formic acid as a fuel and optimizing parameters such as stoichiometry, molarity and injection flow rate of fuel and oxidant. Two types of diffusers were evaluated resulting best performing the Toray paper, since due to the structure of this impregnation technique of the catalysts used was more efficient. The energy generated by the LM $\mu$ FFC requires a conditioning process to be used as a power source, in this work the development and evaluation of a micro lift coupled to the cell voltage occurs. Resulting in an integrated capable of converting chemical energy into electrical energy to innovation having a microelectronic integrated interface capable of raising and adjust the voltage to a commercial application of low power consumption system.

**(Key words:** microelectronic, fuel cell, electrodes)

“Con especial dedicatoria a mis padres que siempre me han apoyado.”

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece de manera particular al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACY) por el apoyo y financiamiento del proyecto 206932.

Así mismo agradezco a mis asesores por todo el apoyo, a mis profesores por todo el aprendizaje, y en a mis compañeros de maestría que siempre estuvieron ahí para ayudarme.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>15</b>
1.1 Justificación.....	16
1.2 Hipótesis .....	17
1.3 Objetivo General: .....	18
1.3.1 Objetivos Particulares:.....	18
<b>2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>19</b>
2.1 Nanotecnología.....	19
2.1 Celdas de combustible .....	20
2.2 Celda de combustible de flujo laminar sin membrana (Celda de combustible Microfluidica).....	21
2.3 Convertidor “DC-DC” .....	28
2.4 Tecnología Lab-On-a-Chip .....	29
2.4.1 Ventajas de los LOC .....	30
2.4.2 Desventajas de los LOC.....	31
<b>3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>33</b>
3.1 Mediciones de conductividad eléctrica de los electrodos a usar .....	33
3.2 Preparación de los electrodos .....	33
3.3 Diseño y construcción de celda de combustible microfluídica .....	34
3.4 Caracterizaciones electroquímicas y fisicoquímicas de los electrodos. ....	34
3.4.1 SEM.....	34
3.4.2 Voltamperometría cíclica.....	34
3.4.3 XRD (Difracción de Rayos X) .....	35
3.5 Evaluación de los dos diferentes difusores en celda de combustible.....	35
3.6 Diseño y construcción de la Interface microelectrónica de voltaje .....	36
3.7 Integración .....	36

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterización electroquímica y fisicoquímica de los electrodos. ....</b>	<b>37</b>
4.1.1	Voltamperometría cíclica.....	38
4.1.2	Análisis por SEM .....	39
4.1.3	Difracción de rayos X (XRD) .....	40
<b>4.2</b>	<b>Evaluación del desempeño en celda completa para electrodos de papel Toray y nanoespuma de carbón.....</b>	<b>43</b>
<b>4.3</b>	<b>Pruebas electrónicas del dispositivo elevador de voltaje.....</b>	<b>47</b>
<b>4.4</b>	<b>Optimización de celda .....</b>	<b>53</b>
4.4.1	Evaluación del efecto de la concentración en el rendimiento para papel Toray .....	53
4.4.2	Evaluación del efecto estequiométrico en el desempeño para papel Toray.....	54
4.4.3	Evaluación de la velocidad de flujo para papel Toray.....	55
<b>4.5</b>	<b>Integración de celda de combustible con microelectrónica .....</b>	<b>56</b>
<b>5.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>58</b>
5.1	Estación de pruebas casera .....	58
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>59</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>60</b>
<b>8.</b>	<b>APÉNDICE .....</b>	<b>65</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Relación del efecto área volumen en la nanotecnología	16
2	Celda de combustible tipo PEM. (Winter, 2004)	17
3	A) Diagrama de ensamble de la celda de combustible basada en micro-fluídos laminares, construida en el CIDETEQ. B) Esquema del transporte laminar de los micro- fluidos	20
4	a) geometría de celda LM $\mu$ FFC tipo Y; b) geometría de LM $\mu$ FFC en forma de F.	21
5	Esquema general de un elevador boost	24
6	Dos etapas de funcionamiento de un boost	25
7	Funcionamiento de un dispositivo Lab on a chip (Sin, Gao, Liao, & Wong, 2011)	26
8	Diagrama de elaboración de tintas catalíticas	29
9	Representación esquemática de la elaboración de las partes del dispositivo	30
10	Diagrama de elaboración del circuito microelectrónico.	32
11	Voltamperograma cíclico de Pt / nanoespuma de carbón y Pt / electrodos Toray en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en velocidad de barrido de 10 mV s <sup>-1</sup> en una atmósfera saturada con N <sub>2</sub> .	34
12	Micrografías SEM para electrodos de nanoespuma de carbón	35
13	Micrografías SEM para electrodos de papel Toray	36



---

14	Diagramas de difracción de Rayos X; a) Pd / Papel Toray, b) Pd /Nanoespuma de carbon, c) Archivo de difraccion de polvos (PDF) del Pd	37
15	Diagramas de difracción de Rayos X; a) Pt/ Papel Toray, b) Pt /Nanoespuma de carbón,	39
16	Curvas de polarización y de densidad de potencia después de tres pruebas con combustible de ácido fórmico (HCOOH,) 1.5M flujo de 6 ml / h a temperatura ambiente de 25 °C para nanoespuma de carbón (azul) y papel Toray (rojo).	41
17	Impedancias de tres pruebas con combustible de ácido fórmico (HCOOH,) 1.5M flujo de 6 ml / h a temperatura ambiente de 25 °C para nanoespuma de carbón (azul) y papel Toray (rojo).	42
18	Cronoamperometrías realizadas a 0.45V durante 20 min. con y sin flujo	43
19	Diseño, construcción y evaluación de circuito TS3310 thugth hole	45
20	Diseño, construcción y evaluación de circuito TS3310 SMT	46
21	Miniaturización de circuito TS3310	46
22	Miniaturización de circuito TPS61200	47
23	Evaluación de circuito TS3310	47
24	Evaluación de circuito TPS61200	48
25	Comparación de potencióstato con estación de pruebas	49
26	Curvas de polarización y densidad de potencia para electrodos de Pt / Papel Toray a diferentes concentraciones de ácido	50

---

---

	fórmico a un flujo de 6 ml h <sup>-1</sup> en una estación de pruebas.	
27	Curvas de polarización y densidad de potencia para electrodos de Pt / Papel Toray con efecto estequiométrico en ácido fórmico 3 M en una estación de pruebas. El caudal alimentado en corrientes catódicas y anódicas (1: 1, 2: 1, 3: 1 y 1: 2)	51
28	Curvas de polarización y densidad de potencia para electrodos de Pt / Papel Toray con efecto del tipo de exploración en ácido fórmico 3M en una estación de pruebas.	52
29	Grafica de salida de la celda con el circuito elevador de voltaje conectado y fotografía de la celda junto al circuito	53
30	Sistema integrado de celda microfluídica con elevador de voltaje	53
31	Estación de pruebas casera para LM $\mu$ FFC	54

---

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Pagina</b>
1	Comparación de nanoespuma de carbón y papel Toray	35
2	Densidad de corriente y potencia máximas	43
3	Tabla de impedancias para nanoespuma de carbón y papel Toray	45
4	Comparación de características eléctricas de los booster TS 3310 y TPS 61200	46
5	Comparación de características eléctricas	50
6	Abreviatura de algunas revistas científicas	63
7	Abreviaturas de empleo común en español	63

## LOGROS OBTENIDOS

1.-Congreso Internacional de Ingeniería 2015

---



La UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
a través de la  
FACULTAD DE INGENIERÍA,  
otorga la presente

# CONSTANCIA

a

Cesar Farias-Zuñiga, A.U. Chavez-Ramirez, Janet Ledesma-  
Garcia, Euth Ortiz-Ortega, Juan de Dios Galindo de La Rosa,  
Luis Gerardo Arriaga-Hurtado y Marco Antonio Gonzalez Ortiz

Por haber impartido la ponencia oral

*Evaluation of 3D electrode in a membraneless  
microdevice for energy conversion*

en el Congreso Internacional de Ingeniería  
en su undécima edición  
realizado del 11 al 15 de Mayo del 2015  
en la ciudad de Santiago de Querétaro, México.

Dr. Aurelio Domínguez González  
Director



UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE  
QUERÉTARO

creando **conciencia**

2.-Patente



<input checked="" type="checkbox"/> Solicitud de Patente <input type="checkbox"/> Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad  <input type="checkbox"/> Solicitud de Registro de Diseño Industrial, especifique cuál: <input type="checkbox"/> Modelo Industrial <input type="checkbox"/> Dibujo Industrial	Uso exclusivo Delegaciones y Subdelegaciones de la Secretaría de Economía y Oficinas Regionales del IMPI Sello: 8768 Folio de entrada: 11:09 29 AGO. 2014 Fecha y hora de recepción:	<b>INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL</b> Dirección Divisinal de Patentes OFICINA REGIONAL DEL BAJIO Solicitud: MX/a/2014/018797 Expediente: 29/AGD/2014 Hora: 11:09:00 Fecha: 29/AGD/2014 Folio: MX/E/2014/064010 272916 																					
Antes de llenar la forma lee las consideraciones generales al reverso																							
<b>DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)</b>																							
El solicitante es el inventor <input type="checkbox"/> El solicitante es el causahabiente <input checked="" type="checkbox"/>																							
1) Nombre (s): CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C. / UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO 2) Nacionalidad (es): MEXICANA 3) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: PARQUE TECNOLÓGICO QUERÉTARO SANFANDILA, C.P. 78703. Población, Estado y País: PEDRO ESCOBEDO, QUERÉTARO, MÉXICO 4) Teléfono (clave): (442) 211-6000      5) Fax (clave): (442) 211-6001																							
<b>DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)</b>																							
6) Nombre (s): LUIS GERARDO ARRIAGA HURTADO, ABRAHAM ULISES CHÁVEZ RAMÍREZ, FRANCISCO MHERANDE CUEVAS MUÑOZ, JANET LEDESMA GARCÍA, RAÚL JIMÉNEZ GONZÁLEZ, ALONSO MORENO SURIA, CÉSAR RAFAEL FARIÁS ZÚÑIGA. 7) Nacionalidad (es): MEXICANA 8) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: PARQUE TECNOLÓGICO QUERÉTARO SANFANDILA, C.P. 78703 Población, Estado y País: PEDRO ESCOBEDO, QRO 9) Teléfono (clave): (442) 211-6000      10) Fax (clave): (442) 211-6001																							
<b>DATOS DEL (DE LOS) APODERADO (S)</b>																							
11) Nombre (s): CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ, JESÚS ANDRÉS RAMÍREZ POZAS      12) R G P: 13) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: CAMINO A LOS OLVERA No. 44. COL. LOS OLVERA. CORREGIDORA, QRO., C.P. 76904. Población, Estado y País: CORREGIDORA, QRO., MÉXICO      14) Teléfono (clave): (442) 101-5509      15) Fax (clave): (442) 211-6001 16) Personas Autorizadas para oír y recibir notificaciones: CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ, JESÚS ANDRÉS RAMÍREZ POZAS																							
17) Denominación o Título de la Invención: <b>MICROSISTEMA INTEGRADO DE GENERACIÓN, ADECUACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA, BASADO EN UN ARREGLO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICAS, SUPERCAPACITORES Y MICROELECTRÓNICA</b>																							
18) Fecha de divulgación previa Día    Mes    Año 19) Clasificación Internacional      uso exclusivo del IMPI																							
20) Divisinal de la solicitud      21) Fecha de presentación Número      Figura jurídica      Día    Mes    Año 22) Prioridad Reclamada:      Fecha de presentación      No. de serie País      Día    Mes    Año																							
<b>Lista de verificación (uso interno)</b>																							
No. Hojas <table border="1"> <tr><td> </td><td>Comprobante de pago de la tarifa</td></tr> <tr><td> </td><td>Descripción y reivindicación (es) de la invención</td></tr> <tr><td> </td><td>Dibujo (s) en su caso</td></tr> <tr><td> </td><td>Resumen de la descripción de la invención</td></tr> <tr><td> </td><td>Documento que acredita la personalidad del apoderado</td></tr> </table>		Comprobante de pago de la tarifa		Descripción y reivindicación (es) de la invención		Dibujo (s) en su caso		Resumen de la descripción de la invención		Documento que acredita la personalidad del apoderado	No. Hojas <table border="1"> <tr><td> </td><td>Documento de cesión de derechos</td></tr> <tr><td> </td><td>Constancia de depósito de material biológico</td></tr> <tr><td> </td><td>Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa</td></tr> <tr><td> </td><td>Documento (s) de prioridad</td></tr> <tr><td> </td><td>Traducción</td></tr> <tr><td> </td><td>TOTAL DE HOJAS</td></tr> </table>		Documento de cesión de derechos		Constancia de depósito de material biológico		Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa		Documento (s) de prioridad		Traducción		TOTAL DE HOJAS
	Comprobante de pago de la tarifa																						
	Descripción y reivindicación (es) de la invención																						
	Dibujo (s) en su caso																						
	Resumen de la descripción de la invención																						
	Documento que acredita la personalidad del apoderado																						
	Documento de cesión de derechos																						
	Constancia de depósito de material biológico																						
	Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa																						
	Documento (s) de prioridad																						
	Traducción																						
	TOTAL DE HOJAS																						
Observaciones:																							
Bajo protesta de decir verdad, manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos. Claudia Ríos Álvarez      Querétaro, Qro., 29 de agosto de 2014 Nombre y firma del solicitante o su apoderado      Lugar y fecha																							

### 3.-Artículo científico en proceso de aceptación

Elsevier Editorial System(tm) for Journal of Power Sources  
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Evaluation and coupling of a membraneless nanofluidic device for low-power applications

Article Type: Research Paper

Keywords: Membraneless microfluidic device; Microelectronic system; Toray Paper electrode

Corresponding Author: Dr. J. Ledesma-García, Ph. D.

Corresponding Author's Institution: Universidad Autonoma de Queretaro

First Author: Mayra Polett Gurrola, Master

Order of Authors: Mayra Polett Gurrola, Master; Euth Ortiz Ortega, Master; Cesar Farias Zuñiga; Abraham Ulises Chavez Ramirez, PhD; Luis Gerardo Arriaga Hurtado, PhD; J. Ledesma-García, Ph. D.

Manuscript Region of Origin: MEXICO

Abstract: This paper presents the construction and evaluation of a membraneless nanofluidic fuel cell composed of fiberglass with flow-through porous electrode architecture, such as that of Toray Paper, coupled with a microelectronic system to supply energy to low-power devices. The complete power device is optimized for different operational conditions to evaluate the flow rate, stoichiometry and concentration effects with a home testing station using commercial varying resistance.

## 1. INTRODUCCIÓN

Dentro de las energías alternativas, existe investigación encaminada a la búsqueda de dispositivos compactos, ligeros, flexibles, amigables con el medio ambiente y de bajo costo que satisfagan la demanda energética debido a la tendencia en el desarrollo de tecnologías portátiles (Mantysalo et al., 2012). Un candidato ideal son las celdas de combustible, que se definen como dispositivos electroquímicos que transforman la energía química en energía eléctrica. Entre los diferentes tipos que operan a baja temperatura encontramos a las celdas de combustible microfluídicas, caracterizadas por tener la alimentación y la salida, los sitios de reacción y la estructura de los electrodos confinados en un canal microfluídico (Kjeang, Djilali, & Sinton, 2009).

Sin embargo la energía eléctrica producida resulta insuficiente para un uso práctico en la mayoría de los componentes electrónicos, teniendo como posible solución un nuevo concepto al usar celdas de combustible nanofluídicas, demostrando mejores características tales como un aumento de área de la superficie de contacto, características cinéticas superiores, y moderadamente mayor rendimiento de la celda de combustible (Wu, Biffinger, Fitzgerald, & Ringeisen, 2012).

Sumado a esto y demostrando una mejora en la salida de voltaje y acondicionamiento de éste, existen los que se conocen como elevadores de voltaje DC/DC tales como el llamado “boost”. Este dispositivo fue fabricado y probado para su uso con celdas de combustible microbianas en el cual se incrementó el voltaje típico obtenido de .3V a >3V (Wu et al., 2012). Incluso se conocen trabajos donde se ha logrado integrar el elevador de voltaje junto con una batería (Du & Lu, 2011).

No obstante el uso combinado de algunos de los elementos anteriormente mencionados, ha dado como resultado un tipo de tecnología conocida actualmente como “lab-on-a-chip”. Este tipo de tecnología es un campo emergente en evolución a partir de los últimos avances de las micro y nanotecnologías. La tecnología permite la integración de varios componentes en un único microdispositivo. La microfluídica, la ciencia y la ingeniería de flujo de fluidos

en micro escala, es la que está permitiendo el desarrollo para la tecnología Lab-on-a-chip (LOC).(Nguyen, Shaegh, Kashaninejad, & Phan, 2013).

Dispositivos de LOC tienen numerosas aplicaciones, tales como biológica y el análisis químico, la prueba de punto de cuidado, análisis clínico y forense, el diagnóstico molecular y el diagnóstico médico. Sin embargo, LOC todavía no son completamente autónomos porque carecen de fuentes de alimentación integradas, que proporcionan la energía suficiente para los dispositivos. En este sentido, las células microfluídicas son una alternativa atractiva ya que pueden operar continuamente mientras se suministra combustible de forma constante(Cuevas-Muñiz et al., 2012).

Sin embargo y de acuerdo a lo reportado anteriormente, los dispositivos LOC aún no cuentan con energía autosustentable, haciendo que estos aun no sean prácticos para su uso portátil. Mediante esta investigación se pretende elaborar con base en nanomateriales un dispositivo LOC con una capacidad de energía autosustentable, el cual se elaborara mediante la integración de celdas micro/nanofluidicas y elevador de voltaje tipo boost, todo con el propósito de obtener un solo microdispositivo capaz de poder ayudar al área biomédica mediante análisis portátiles.

## **1.1 Justificación**

El incansable desarrollo de nuevas tecnologías a nivel mundial, así como la creciente demanda de energía portátil pero a la vez limpia ha sido un tema controversial de los últimos años.

Debido a su vida útil y definirse como una fuente de energía y no un dispositivo de almacenamiento, la celda de combustible microfluídica presenta ésta ventaja sobre las baterías como dispositivos de conversión de energía eléctrica en específico para las áreas de bajo consumo energético, debido a que las celdas de combustible microfluídicas son capaces de seguir en funcionamiento mientras el combustible se siga suministrando (Kundu, 2007; Morse, 2007).



Sin embargo el desempeño de las celdas de combustible de flujo laminar ha resultado limitado con el uso de electrodos microporosos, por lo que se pretende que mediante el uso de electrodos nanoporosos (tamaños de poro del orden de 50 y 100 nm) y materiales electrocatalíticos comerciales nanoestructurados basados en Pt y Pd, incrementar la superficie de reacción del combustible inyectado permitiendo con esto tener una mayor potencia de salida (mW) y mediante su acoplamiento con microdispositivos tipo “boost” (fabricados por tecnología SMT) se podrá elevar el voltaje, logrando así un voltaje continuo y adecuado para su uso en una aplicación de bajo consumo. El mundo en desarrollo no tiene acceso a muchas de las mejores tecnologías de diagnóstico médico; que fueron diseñados para los laboratorios con aire acondicionado, el almacenamiento refrigerado de los productos químicos, un suministro constante de calibradores y reactivos, energía eléctrica estable, personal altamente capacitado y transporte rápido de muestras. Los sistemas de microfluidos permiten la miniaturización y la integración de funciones complejas, que podría mover las herramientas de diagnóstico sofisticadas fuera del laboratorio del mundo desarrollado. (Yager et al., 2006).

Mediante la construcción de este microsistema con base en la nanotecnología se pretenden integrar varias áreas de estudio con el fin de la obtención de un sistema autónomo de energía que permita realizar una aplicación biomédica, contribuyendo con esto al avance de la biomedicina y de las energías renovables y amigables con el medio ambiente. Siendo también una buena base para las futuras generaciones interesadas en el uso de los nanomateriales con aplicaciones prácticas.

## **1.2 Hipótesis**

El uso de electrodos nanoporosos (3D) de carbono impregnados con materiales metálicos nanoestructurados basados en Pt y Pd en una celda de combustible de flujo laminar incrementará la superficie de reacción del combustible y por lo tanto su desempeño (mayor densidad de potencia). Esto permitirá su acoplamiento con un dispositivo elevador de voltaje tipo “boost” para su uso en una aplicación biomédica.

### 1.3 Objetivo General:

Evaluar dos tipos de difusores de estructura microporosa y nanoporosa para la construcción de electrodos con catalizadores nanoestructurados basados en Pt y Pd para mejorar el desempeño de una celda de combustible de flujo laminar y acoplar el dispositivo a una interface microelectrónica de adecuación de la señal que permita su uso como fuente de energía para una aplicación de bajo consumo.

#### 1.3.1 Objetivos Particulares:

- Caracterizar fisicoquímica y electroquímicamente un material basado en carbono microestructurado (Papel Toray) como difusor para electrodo en una LM $\mu$ FFC.
- Caracterizar fisicoquímica y electroquímicamente un material basado en carbono nanoestructurado (Nanofoam) como difusor para electrodo en una LM $\mu$ FFC.
- Evaluar el desempeño de electrodos para una LM $\mu$ FFC empleando ambos Pd y Pt nanoestructurados como electrocatalizadores.
- Diseñar y construir una interfaz microelectrónica de adecuación de la señal proveniente de la celda de combustible.
- Integrar los componentes de generación de energía (LM $\mu$ FFC) y microelectrónica para la alimentación de una aplicación de bajo consumo.

## **2. ANTECEDENTES**

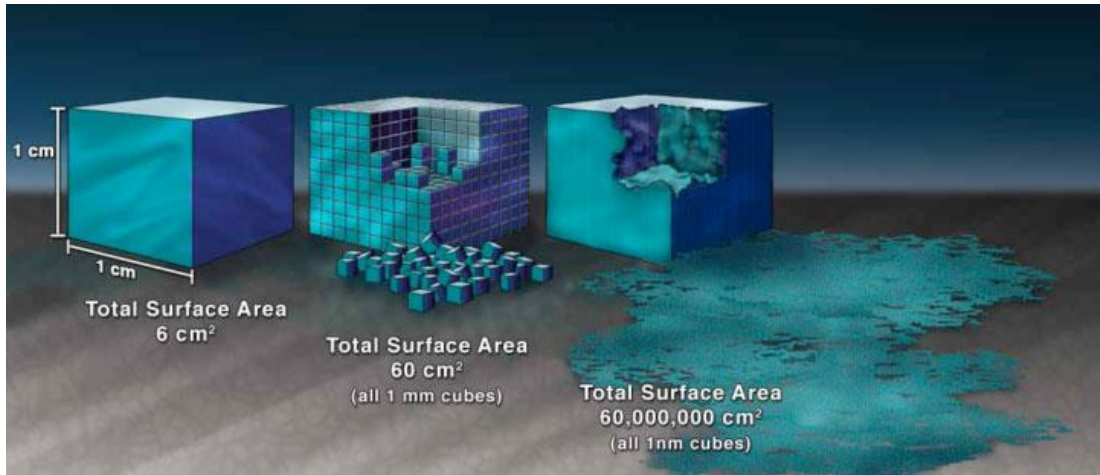
### **2.1 Nanotecnología**

La nanotecnología comprende el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala ( $1 \times 10^{-9}$ ), y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. Teniendo que cuando se manipula la materia a escala tan minúscula, presenta fenómenos y propiedades totalmente nuevas.

El campo de estudio de la nanotecnología es naturalmente muy amplio, que incluye diferentes disciplinas de la ciencia tan diversas como la ciencia de superficies, química orgánica, biología molecular, física de los semiconductores, microfabricación, desarrollo de nuevos materiales con dimensiones en la nanoescalas, etc.

Un campo de amplio interés es el desarrollo de nanomateriales el cual incluye los subcampos que estudian los materiales que tienen propiedades morfológicas únicas que surgen de sus dimensiones a nanoescala (1  $\mu\text{m}$  en al menos una dimensión y hasta 100 nm).

Los materiales miniaturizados a nanoescala pueden súbitamente mostrar propiedades muy diferentes a las que exhiben en una macroescala, posibilitando aplicaciones únicas. Por ejemplo, sustancias opacas se vuelven transparentes (cobre); materiales inertes se transforman en catalizadores (platino); materiales estables se transforman en combustibles (aluminio); sólidos se vuelven líquidos a temperatura ambiente (oro); aislantes se vuelven conductores (silicona). Materiales como el oro, que es químicamente inerte en escalas normales, pueden servir como catalizadores a nanoescalas. La fascinación que produce la nanotecnología proviene de estos peculiares fenómenos cuánticos y de superficie que la materia exhibe en nanoescala.



**Figura 1.- Relación del efecto área volumen en la nanotecnología**

Las nanoestructuras tienen un gran interés científico y tecnológico debido a sus buenas propiedades físicas y químicas, mismas que se definen por las características que poseen los átomos o moléculas del interior del volumen más las propiedades de los átomos o moléculas de la superficie. Para un material macroscópico hay un número de átomos de volumen mucho mayor que el número de átomos de superficie, pero en el caso de una nanoestructura, esta relación cambia y el número de átomos o moléculas del exterior comienza a predominar y a establecer las propiedades del material (figura 1).

## **2.1 Celdas de combustible**

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma la energía química en energía eléctrica (Figura 2). Está conformada por dos electrodos, un ánodo donde ocurre la oxidación de un combustible y un cátodo donde un agente oxidante se reduce (comúnmente oxígeno). La diferencia de potencial entre ambos procesos determina el voltaje teórico de la celda y es por eso que la elección de ambos es fundamental para asegurar un buen funcionamiento de la celda. (Winter & Brodd, 2004).

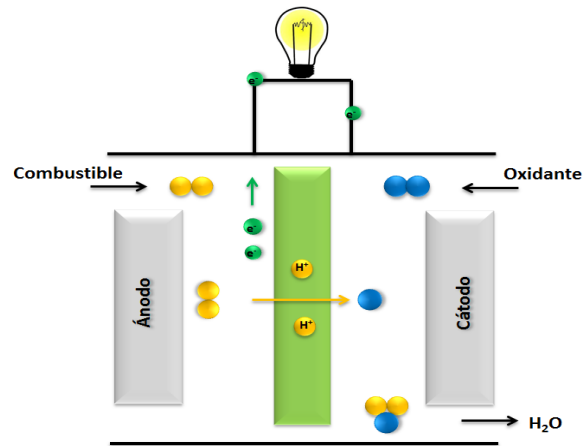


Figura 2.-Celda de combustible tipo PEM. (Winter, 2004)

Cada electrodo se compone de un conductor electrónico y un electrolito, donde: el conductor electrónico permite la conducción eléctrica por medio de electrones, mientras que el electrolito lo hace por medio de iones y de esta forma se cierra el circuito eléctrico. Las propiedades de los conductores electrónicos pueden catalizar la reacción por sus características superficiales; es por eso que actualmente se ha incrementado el uso de nanopartículas para electro-catalizar reacciones electroquímicas.

Cabe mencionar que una celda de combustible produce electricidad de una fuente externa de combustible y de oxígeno en contraposición a la capacidad limitada de almacenamiento de energía que posee una batería.

Otro aspecto importante y fundamental es que el rendimiento de las celdas de combustible, a diferencia de los motores de combustión (interna y externa) no está limitado por el ciclo de Carnot ya que no siguen un ciclo termodinámico. Por lo tanto, su rendimiento es muy alto en comparación, al convertir energía química en eléctrica directamente.

## 2.2 Celda de combustible de flujo laminar sin membrana (Celda de combustible Microfluidica)

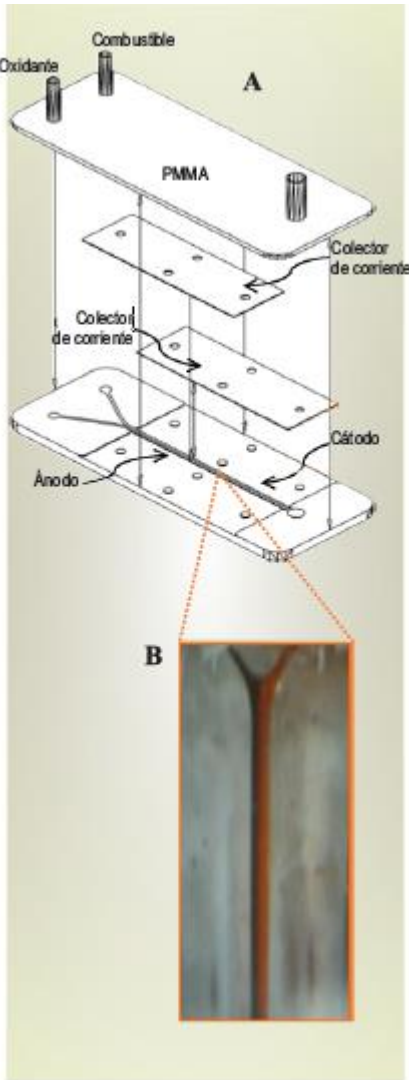
La miniaturización, es un parámetro que mide el avance de la tecnología, incorporar un mayor número de funciones en un espacio cada vez más reducido es un reto importante que

está limitado por la fuente de alimentación. La miniaturización de las celdas de combustible en cuanto a las dimensiones, es ahora posible bajo la plataforma tecnológica de la "microfluídica" y fundamentada por la hidrodinámica presente en un flujo co-lamina en estructuras de microcanales.

En las celdas de combustible microfluídicas, todos los componentes y funciones de administración de fluido incluyendo, sitios de reacción y electrodos se limitan a un canal microfluídico. Las celdas de combustible microfluídica típicamente operan en una configuración de flujo de co-laminar sin una barrera física, (como el separador de las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones), creando una interfaz líquido-líquido para separar el ánodo y el cátodo, lo que implica el uso de menos componentes que las microceldas de combustible convencionales y por lo tanto su funcionamiento es más simple, requieren menos eventos de mantenimiento, y permite un excelente transporte iónico, a estos dispositivos se les conoce como celdas de combustible sin membrana basadas en micro-fluidos laminares (*laminar microfluidic membraneless fuel cell*, LM $\mu$ FFC, por sus siglas en inglés).

(Kjeang et al., 2009) señalan que desde su invención en el 2002, la tecnología de las celdas de combustible microfluídicas se han desarrollado rápidamente. Dichos sistemas emplean dos distintos flujos. Estos se introducen en el microcanal a través de dos entradas que se encuentran separadas. En dichas entradas se hace pasar un flujo acuoso que contiene un líquido combustible --como ácido fórmico, glicerol, glucosa, metanol o hidrógeno disuelto-- y un flujo acuoso que contiene el oxidante --que puede ser oxígeno disuelto, permanganato o peróxido de hidrógeno-- (Figura 3). Ambos flujos son introducidos en un canal micro-fluídico, en donde dos paredes opuestas constituyen los electrodos: ánodo y cátodo, donde se llevarán a cabo la oxidación del combustible y la reducción del oxidante para convertir la energía química del combustible en energía eléctrica (un flujo de electrones). El flujo laminar en las celdas de combustible microfluídicas mantiene la separación del combustible y el oxidante y por lo tanto juega un papel similar a la de la membrana sólida en las de celdas de combustible de membrana polimérica de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés). Sobre la base de este concepto, (Bazylak,

Sinton, & Djilali, 2005) señalan que la invención de la celda de combustible microfluídica fue un importante paso adelante en el desarrollo de las celdas de combustible en miniatura porque este diseño novedoso supera los problemas y limitaciones que imponen las PEMFC tradicionales con la membrana sólida para su miniaturización. Además de las ventajas técnicas de la celda de combustible microfluídicas, hay algunas ventajas relativas a los costes. Por ejemplo, el coste de fabricación, mantenimiento asociado con la membrana también se elimina así con la ventaja de ser sistemas flexibles, ya que la composición de los flujos de combustible y oxidante puede ser seleccionada independientemente, previendo mejorar la cinética de reacción y el potencial de circuito abierto.(Arriaga, 2011).



**Figura 3.-A) Diagrama de ensamble de la celda de combustible basada en micro-flúidos laminares, construida en el CIDETEIQ. B) Esquema del transporte laminar de los micro-fluidos**

Tomando como base las afirmaciones realizadas por (Bazylak et al., 2005); así como las de (Kjeang et al., 2009); cuando los sistemas fluídicos se reducen de tamaño a escalas entre 1 y 1000  $\mu\text{m}$ , se establece régimen de flujo laminar el cual es gobernado por el número de Reynolds, el cual es adimensional. Un número de Reynolds bajo en dos corrientes acuosas, una que contiene al combustible la otra al oxidante, ambas dentro de un electrolito común, facilita el transporte iónico dentro de las corrientes y el mezclado de las especies se limita a mecanismos de difusión.



De acuerdo a lo descrito por Hollinger et al. (2010) y por Moreno-Zuria et al.(2013) el diseño de las celdas de combustible microfluídicas debe considerar la optimización de tamaño, peso y tiempo de vida para mejorar la fuente de alimentación para los dispositivos portátiles.

Existen ciertos factores que permiten que una LM $\mu$ FFC- tenga un buen desempeño, entre los que destaca principalmente la geometría, ya que esta es responsable del uso eficiente de los fluidos involucrados en las reacciones electroquímicas, es decir que tanto se puede consumir y qué velocidad de flujo es la adecuada para un correcto funcionamiento. Otros factores son los catalizadores, combustibles y oxidantes empleados.

(Choban, Markoski, Wieckowski, & Kenis, 2004) estudiaron los efectos dinámicos que ocurren en una LM $\mu$ FFC. Posteriormente diseñaron y construyeron el dispositivo con una Geometría-Y (fig.4a), empleando Ácido Fórmico (HCOOH) como combustible, y como oxidante utilizaron Oxígeno (O<sub>2</sub>) y Permanganato de Potasio (KMnO<sub>4</sub>).

Por otra parte, (Cohen, Westly, Pechenik, & Abruña, 2005) desarrollaron una LM $\mu$ FFC con una Geometría-F (fig.4b), empleando HCOOH y O<sub>2</sub> saturado como combustible y oxidante respectivamente ambos en una solución de electrolito 0.1 M de Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en donde los electrodos se encontraban a los costados usando diferentes distancias entre los mismo. Con esta celda, obtuvieron una densidad de potencia máxima de 0.18 mW·cm<sup>-2</sup>.

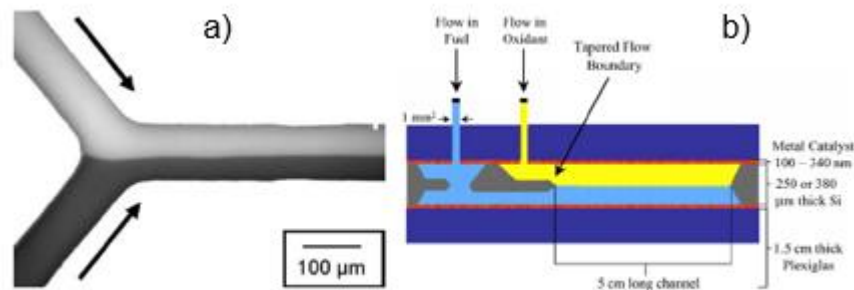


Figura 4.-a) geometría de celda LM $\mu$ FFC tipo Y; b) geometría de LM $\mu$ FFC en forma de F.

Asimismo, los documentos de patente WO2006031268, US2006003217A1 y US7435503B2 proponen una celda de combustible con Geometría-F con diseño plano que proporciona grandes áreas de contacto entre las dos corrientes, que son flujos de combustible y de oxidante, y entre cada corriente el electrodo respectivo. Los microcanales de silicio de longitud fija y la anchura y altura variable, se han utilizado para generar energía usando ácido fórmico como combustible y oxígeno como oxidante; las densidades de potencia entregadas por este dispositivo son del orden de  $180 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Con relación a los materiales, (Morales-Acosta, Rodríguez G., Godinez, & Arriaga, 2010) describen que el uso de materiales poliméricos como el polimetacrilato de metilo (PMMA) y película de acetato de celulosa para la construcción de componentes de LM $\mu$ FFC de bajo costo, simplificando el proceso de fabricación y reduciendo el tiempo de construcción.

Como ya se conoce, las celdas de combustible microfluídica utilizan con frecuencia el ácido fórmico, metanol y glucosa como combustible. En el lado del oxidante, en general el oxígeno se incorpora en el flujo por burbujeo en el electrolito, o bien, obtienen el oxígeno directamente del aire, denominándose a éstas últimas como celdas de combustible microfluídica con respiración.

Respecto a la integración de respiraderos, se han encontrado referencias como la de (Hsieh, Wu, & Her, 2012), en donde se muestra un arreglo de Celdas Combustible de Metanol Directo (DMFC por sus siglas en inglés). Se conectaron en serie ocho celdas usando una concentración 0.5 M de metanol a un flujo de  $16 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $960 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ ) las cuales obtuvieron un máximo potencial a circuito abierto de 4.52 V, una densidad máxima de corriente de  $105.40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y una potencia de  $10.39 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A diferencia de la presente invención, no incluye la incorporación de depuradores de Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ).

A la fecha existen pocos trabajos que hayan colocado un respiradero en una LM $\mu$ FFC empleando HCOOH como combustible.(Jayashree et al., 2005); construyeron una LM $\mu$ FFC con respiradero y una Geometría-F, cuyo cátodo consistió en un electrodo poroso de difusión de gas; este desarrollo no incorpora depuradores de  $\text{CO}_2$ . En su operación, se usaron distintas concentraciones de HCOOH en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y al optimizar la

LM $\mu$ FFC se obtuvo una densidad máxima de potencia de  $26 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  con HCOOH 1 M y la densidad máxima de corriente fue de  $130 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Las diferentes investigaciones de celdas han provocado que cada vez se vean mayores salidas en densidades de potencia. Y que las celdas sean cada vez más pequeñas y compactas dependiendo del tipo de combustible que le sea suministrado así como del material del que sean elaborados sus electrodos. Tal es el caso de (Morales-Acosta et al., 2010) los cuales trabajaron con ácido fórmico como combustible y electrodos de nanotubos de carbono de pared múltiple cargados con nanopartículas de paladio obteniendo densidades de potencia de  $2.9 \text{ mWcm}^{-2}$ .

Otros estudios de microceldas también encaminan hacia el uso de materiales biocompatibles tales como lo realizado por (Cuevas-Muñiz et al., 2012) donde la glucosa se empleó como combustible para una LM $\mu$ FFC, obteniendo buenos resultados pero sobre todo abriendo un camino hacia una futura implantación de celdas con base en la sangre de cuerpo.

La tendencia actual nos está llevando cada vez más a la miniaturización de todos los componentes, las tecnologías de microfabricación permiten escalar dispositivos del orden de microflúidos a nanoflúidos, una celda de combustible nanofluídica utiliza electrodos de material conductor nanoporoso, en las cuales a través de orificios de entrada separados, el combustible y el oxidante son suministrados por una bomba de jeringa obligándolos a fluir a través de los nanoporos internos de los electrodos. Cuando se compara con las celdas de combustible de microflúidos, la celda de combustible nanofluídicos prototipo demuestra una mayor área de superficie, la reducción de sobrepotencial de activación, características cinéticas superiores, y moderadamente mayor rendimiento de la celda de combustible en el régimen de alta tensión con un máximo de 14 % mayor densidad de potencia. (Lee & Kjeang, 2013)

### 2.3 Convertidor “DC-DC”

Sin embargo el voltaje de salida de las LM $\mu$ FFC (0.8V a 1V) no resulta suficiente para una aplicación de uso comercial además de ser un tanto inestable en su salida, debido a esto y a manera de solución se decidió usar un convertidor de voltaje DC-DC.

El convertidor Boost (o elevador) (Fig. 5) es un convertidor DC a DC que obtiene a su salida una tensión continua mayor que a su entrada. Es un tipo de fuente de alimentación conmutada que contiene al menos dos interruptores semiconductores (diodo y transistor), y al menos un elemento para almacenar energía (condensador, bobina o combinación de ambos). Frecuentemente se añaden filtros construidos con inductores y condensadores para mejorar el rendimiento.

Un conector de suministro de energía habitual normalmente no se puede conectar directamente a dispositivos como ordenadores, relojes o teléfonos. La conexión de suministro genera una tensión alterna (AC) y los dispositivos requieren tensiones continuas (DC). La conversión de potencia permite que dispositivos de continua utilicen energía de fuentes de alterna, este es un proceso llamado conversión AC a DC y en él se usan convertidores AC a DC como rectificadores.

La energía también puede provenir de fuentes DC como baterías, paneles solares, rectificadores y generadores DC, pero ser de niveles inadecuados. El proceso de cambiar una tensión de continua a otra diferente es llamado conversión DC a DC. Un convertidor Boost es uno de los tipos de convertidores DC a DC. Presenta una tensión de salida mayor que la tensión de la fuente, pero la corriente de salida es menor que la de entrada.

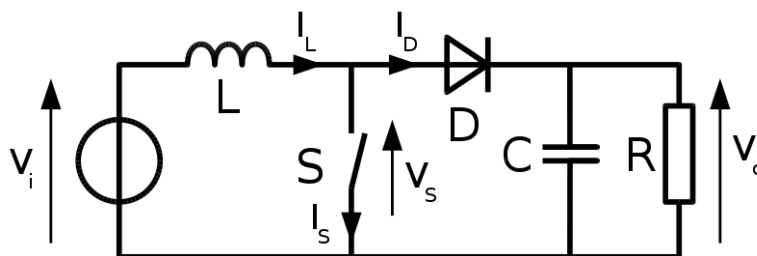
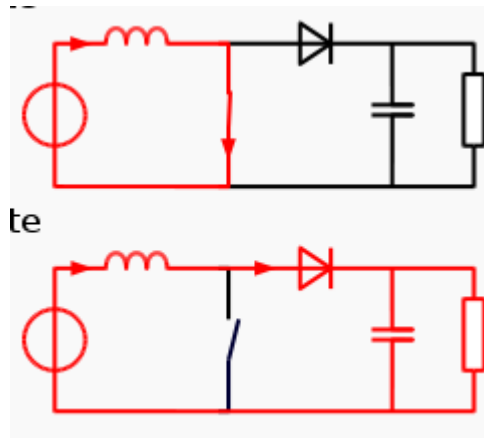


Figura 5.-Esquema general de un elevador boost

El principio básico del convertidor “Boost” consiste en dos estados distintos dependiendo del estado del interruptor S (fig.6):



**Figura 6.- Dos etapas de funcionamiento de un boost**

Cuando el interruptor está cerrado (On-state) la bobina L almacena energía de la fuente, a la vez la carga es alimentada por el condensador C.

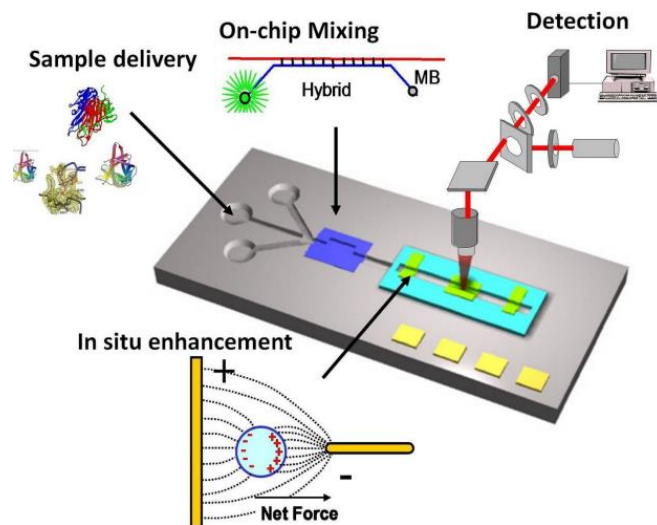
Cuando el interruptor está abierto (Off-state) el único camino para la corriente es a través del diodo D y circula por el condensador (hasta que se carga completamente) y la carga.

Existen dos situaciones de funcionamiento: Modo continuo (toda la energía se transfiere a la carga, sin llegar a que la corriente se anule), y Modo Discontinuo (la carga consume menos de lo que el circuito puede entregar en un ciclo) (“Wiley,” n.d.)

## 2.4 Tecnología Lab-On-a-Chip

Un "lab on a chip" (LOC) es un dispositivo que integra una o varias funciones propias de un laboratorio en un único chip cuyas dimensiones van desde solo unos milímetros hasta unos pocos centímetros cuadrados permitiendo con esto su uso en aplicaciones tanto en la industria clínica como en la aeroespacial principalmente. Un LOC permite el manejo de volúmenes de fluidos extremadamente pequeños, incluso más bajo del orden de picolitros,

siendo una herramienta fundamental para el avance de la microfluidica (figura 7). Los dispositivos LOC son un subconjunto de los dispositivos MEMS y a veces también indicados como “sistemas de micro análisis total” ( $\mu$ TAS)--. El término microfluidos se usa para describir dispositivos de control de flujo bombas y válvulas o sensores como flujo-metros y visco-metros. Sin embargo, se considera estrictamente “Lab-on-a-chip”, generalmente indicando, el escalamiento de procesos únicos o variados bajo el formato de un chip mientras que “ $\mu$ TAS” es usado para la integración de secuencias totales de procesos de laboratorio para realizar análisis químicos.(Whitesides, 2006).



**Figura 7.- Funcionamiento de un dispositivo Lab on a chip (Sin, Gao, Liao, & Wong, 2011)**

#### 2.4.1 Ventajas de los LOC

LOC pueden proveer varias ventajas, que están especificadas en sus aplicaciones. Algunas típicas ventajas son:

- Consumo de pequeñas cantidades de fluidos (menos gasto, menor costo de materiales y menos volumen por muestra para diagnóstico).

- Análisis más rápido y tiempos de respuesta debido a distancias de difusión cortas, rápido calentamiento, mayor superficie respecto al volumen, pequeñas capacidades de calentarse.
- Mejor proceso de control por una respuesta rápida del sistema (ejemplo: control termal para reacciones químicas exotérmicas)
- Sistemas compactos, debido a la integración de varias funcionalidades en pequeños volúmenes.
- Paralelización masiva, debido a su tamaño compacto, lo cual permite análisis de alto rendimiento.
- Costos de fabricación más bajos, haciendo rentables los chips desechables, fabricación y producción en masa.
- Una plataforma segura para estudios químicos, biológicos y radioactivos, debido a la integración de funcionalidad, pequeños volúmenes de fluidos y energía almacenada.

#### 2.4.2 Desventajas de los LOC

Algunas desventajas de los dispositivos LOC son:

- Tecnología novedosa, que aún no se ha desarrollado por completo.
- Efectos físicos y químicos-como fuerzas capilares, superficies rugosas, interacciones químicas de los materiales de construcción en el proceso de reacción- se vuelven más dominantes en escalas tan pequeñas. Esto en ocasiones puede hacer de los procesos los en el LOC más complicados que los procesos con los materiales de un laboratorio convencional.
- Los principios de detección a esta escala no siempre se cumplen de forma positiva, debido a pequeñas señales de ruido.
- A pesar de una alta precisión en la geometría y micro-fabricación, son clasificados como de forma relativa como pobres, comparadas por ejemplo con la precisión de la ingeniería.

Los sistemas LOC permiten la miniaturización y la integración de funciones complejas, que podrían moverse herramientas de diagnóstico sofisticadas de laboratorio del mundo desarrollado. Estos sistemas deben ser de bajo costo, pero también precisa, fiable, robusto y bien adaptado a los contextos médicos y sociales de los países en desarrollo. (Yager et al., 2006)



### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Mediciones de conductividad eléctrica de los electrodos a usar

Se llevaron a cabo mediciones de conductividad eléctrica mediante un método de cuatro puntos con un miliohmmeter Agilent 4338B (Bonini et al., 2000) y se evaluó en dos diferentes electrodos porosos 3D (de papel Toray y nanoespuma de carbon) utilizando un área geométrica de  $59,4 \text{ mm}^2$ .

#### 3.2 Preparación de los electrodos

La preparación de los electrodos se realizó de la siguiente manera (fig. 8), primeramente la tinta electrocatalizador se preparó con 120 ml de alcohol isopropílico por miligramo de catalizador Pd/C para el ánodo y Pt/C para el cátodo (20 y 30%, respectivamente, ETEK) y se sonicó por 15 minutos, después de eso, 14 ml de Nafion (5%, diluido en alcohol isopropílico, Electrochem®) por miligramo de catalizador se añadieron a la solución y enseguida se colocó en el sonicador por 15 minutos. Una vez obtenida una mezcla uniforme de tinta, esta se deposita en la matriz de electrodos por técnica de pulverización empleando un aerógrafo hasta obtener una carga de metal base de 0,6 mg.



Figura 8.- Diagrama de elaboración de tintas catalíticas

### 3.3 Diseño y construcción de celda de combustible microfluídica

La construcción de la celda de combustible microfluídica (LM $\mu$ FFC) consta de dos sustratos de fibra de vidrio (1,5 mm) de ancho con fina capa superficial de cobre, el sustrato superior tiene dos entradas para los reactivos (combustible y oxidante) y una ventana en el electrodo de cátodo para permitir el ingreso de oxígeno del aire, por su parte, el sustrato inferior tiene sólo una salida para los productos de reacción, las placas fueron fabricados por un sistema de Control Numérico Computarizado (CNC). El microcanal y el empaque se hicieron 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 corte Silhouette®. Los colectores de corriente (10mm x 3mm) fueron cortadas de papel comercial (Alumark 50). Finalmente se empleó una cinta de doble cara en la parte posterior del sustrato para adherir todas las piezas empleando sólo la presión de las manos; eliminando la necesidad de utilizar tornillos u otro sistema de sujeción (Figura 9).



Figura 9.-Representación esquemática de la elaboración de las partes del dispositivo

### 3.4 Caracterizaciones electroquímicas y fisicoquímicas de los electrodos.

#### 3.4.1 SEM

Imágenes de SEM e imágenes de cortes transversales fueron tomadas usando un microscopio de electrones de emisión de campo de barrido JEOL JSM-7401F (FE-SEM).

#### 3.4.2 Voltamperometría cíclica

Se utilizó voltamperometría cíclica (VC) para adquirir el perfil electroquímico y el área superficial electroquímica (ASE) del electrodo, utilizando un potenciostato / galvanostato Biologic VSP. Se preparó una solución de  $0.5 \text{ M H}_2 \text{ SO}_4$  (JT Baker, 99,7%) como el electrolito de soporte purgada con gas nitrógeno antes de cada medición.

Los voltamperogramas cíclicos fueron obtenidos en una convención de tres electrodos electroquímicos usando Pt / Papel Toray y Pt / nanoespuma de carbono (Las dimensiones de los electrodos son de 20 mm de largo, 2 mm de ancho y 0,1 mm de altura (área geométrica:  $0.02 \text{ cm}^2$ ) como un electrodo de trabajo,  $0,5 \text{ M Hg} / \text{H}_2 \text{ SO}_4 / \text{Hg}_2 \text{ SO}_4$  de solución como electrodo de referencia y una varilla de grafito como contraelectrodo. Los perfiles electroquímicos se realizaron a diferentes velocidades de barrido de 50, 40, 30, 20 y  $10 \text{ mV}^{-1}$  en un intervalo de potencial entre 0 y 1.4 V y evaluando el área bajo la curva para determinar el área superficial electroquímico (ASE) y factor de rugosidad (S) de cada electrodo (Trasatti & Petrii, 1992), (José M. Doña Rodríguez, 2000). Las mediciones electroquímicas fueron registradas comparadas con un electrodo normal de hidrógeno (NHE) a temperatura ambiente. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada ( $\rho \geq 18 \text{ mOcm}$ ).

### 3.4.3 XRD (Difracción de Rayos X)

Se realizó análisis de Rayos-X con un Difractómetro de Rayos-X, ( D8- ADVANCE ), las condiciones de trabajo fueron: radiación de cobre,  $\lambda = 1.52$ , 45 kV y 40 mA.

### 3.5 Evaluación de los dos diferentes difusores en celda de combustible.

La evaluación de la celda fue realizada a temperatura ambiente, alimentando las entradas con velocidad de flujo de  $6 \text{ ml h}^{-1}$  utilizando bombas de jeringa (NE-4000, New Era Pump Systems Inc) con 1,5 M. de ácido fórmico como combustible y una solución de  $\text{O}_2$  saturada y  $\text{O}_2$  del aire disuelto en  $0,5 \text{ M H}_2 \text{ SO}_4$  como oxidante.

Se realizaron mediciones por tres técnicas electroquímicas; curvas de polarización, cronoamperometría cíclica e impedancia, utilizando un equipo Biologic VSP potencióstato / galvanostato comprobando el funcionamiento de los dos difusores usados (Papel Toray y nanoespuma de carbón), determinando el más eficiente de ellos.

### 3.6 Diseño y construcción de la Interface microelectrónica de voltaje

Se realizó una investigación de los tipos de circuitos integrados que existen actualmente para lograr elevar el voltaje de 0.8V a 3V , de los cuales se eligieron dos para realizar dos principales (TS 3310 de Touchstone Semiconductor y TPS61200 de Texas Instruments) posteriormente se configuró cada circuito integrado para obtener el nivel de voltaje deseado y se realizó el diseño del circuito impreso mediante el programa tipo CAD llamado ARES, posteriormente se utilizó el programa COPPERCAM para realizar el maquinado, utilizando un min-routerCNC, una vez que se tuvo este diseño ya maquinado, se procedió a soldar sus componentes mediante un caudín y una pistola de calor.



Figura 10.- Diagrama de elaboración del circuito microelectrónico.

### 3.7 Integración

Por último una vez obtenidas las optimizaciones tanto de celda como de circuito se realizó la integración de la interfaz microelectrónica a la celda, esto se realizó montando el circuito en una de las tapas de la celda mediante el maquinado de éste con el equipo microCNC de la UAQ

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización electroquímica y fisicoquímica de los electrodos.

Los datos de conductividad eléctrica de los electrodos de papel de carbono Toray y nanoespuma se obtuvieron por el método de cuatro puntos. La conductividad eléctrica fue  $159.42 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$  y  $142,85 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$  para el papel Toray y nanoespuma de carbón, respectivamente, Tabla 1. El valor de conductividad para el papel Toray es 10,4% superior al de la nanoespuma de carbón a pesar de que la nanoespuma de carbón tiene mayor área superficial ( $400\text{-}800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (Hagberg, Leijonmarck, & Lindbergh, 2015), (Marković et al., 2012) aproximadamente 2000 veces que el papel Toray ( $190 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (Krishnamurthy, Johansson, Lee, & Kjeang, 2011). La menor conductividad que presenta la nanoespuma de carbón se debe a la existencia de poros no uniformes y poros aislados no interconectados, (Banerjee & Tyagi, 2011), a causa de esto, la regulación cuidadosa de las condiciones de activación es necesario para controlar el tamaño de poro (Zhang, Zhong, Chen, Gao, & Li, 2014).

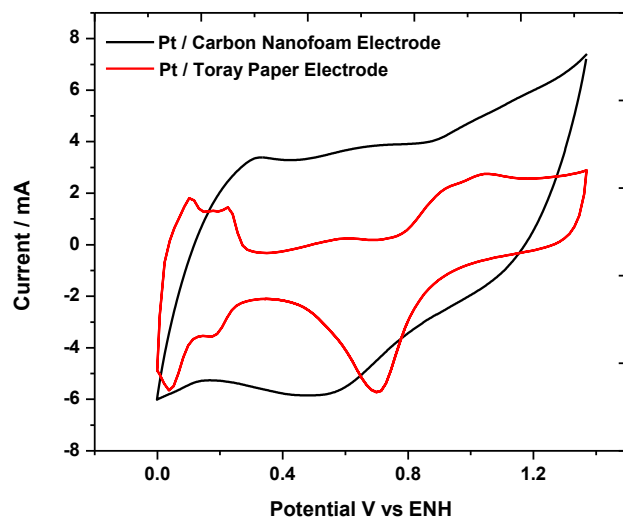
El área superficial electroquímica (ESA) de Pt se calculó a partir de la carga ( $Q = n F A \Gamma$ ) para oxidar una monocapa completa de átomos de hidrógeno adsorbidos en cada perfil electroquímico como una presentación en la Tabla 1.

Electrodo	ESA (cm <sup>2</sup> )	Factor de Rugosidad	Conductividad eléctrica (S m <sup>-1</sup> )
Pt/ Toray Paper	100.56	25.78	$159.52 \times 10^3$
Pt/ Carbón Nanofoam	--	--	$142.85 \times 10^3$

Tabla 1.- Comparación de nanoespuma de carbón y papel Toray

#### 4.1.1 Voltamperometría cíclica

Para fines de comparación, caracterizamos dos electrodos (papel Toray y nanoespuma de carbón) en media celda. La figura 11 muestra los perfiles voltamperometricos en medio ácido para Pt / Papel Toray y Pt / nanoespuma de carbón.

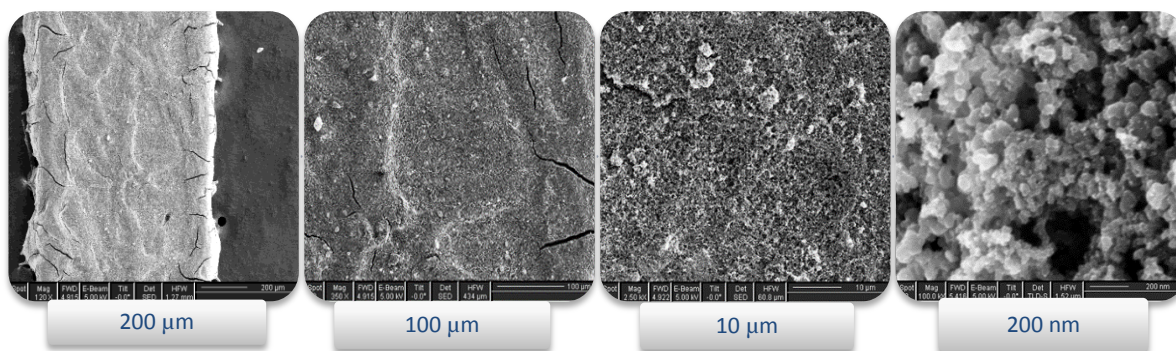


**Figura 11.- Voltamperograma cíclico de Pt / nanoespuma de carbón y Pt / electrodos Toray en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en velocidad de barrido de 10 mV s<sup>-1</sup> en una atmósfera saturada con N<sub>2</sub>.**

En el caso del nanoespuma de carbón, los picos relacionados con la adsorción y desorción de hidrógeno no se observan claramente, de manera similar no se observa el pico relacionado con la oxidación de Pt, atribuyendo a la gran capacitancia que tiene la nanoespuma de carbón. Como se muestra en los estudios anteriores de la conductividad eléctrica. Por el contrario, en el caso del papel Toray, parece que las reacciones asociadas con la superficie de Pt en ácido no están limitadas por la presencia del papel Toray, que identifica los picos característicos de Pt. De acuerdo con los estudios clásicos, tres regiones pueden ser observadas. Región oxígeno es en un área potencial positiva entre 0,5 V y 1,4 V. Durante el barrido positivo, antes de la producción de oxígeno, se forma un óxido hidratado de Pt. En el centro, la región de la doble capa eléctrica donde sólo los procesos capacitivos se producen. Por último, la región de potencial de hidrógeno va alrededor de 0 V a 0,3 V.

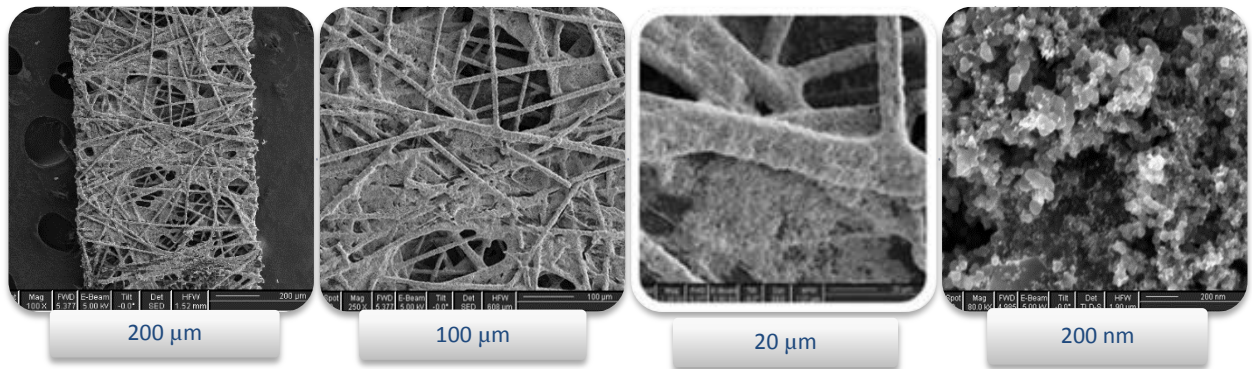
#### 4.1.2 Análisis por SEM

Las imágenes de SEM para los dos electrodos se muestran en la Figura 12 y 13. En el caso para el papel Toray se puede observar fibras interconectadas, que trabajan para el aumento de la conductividad eléctrica del electrodo. Mientras que para el electrodo nanoespuma de carbono se puede observar la estructura no porosa con defectos de interconexión, responsable de la baja conductividad eléctrica, incluso si la nanoespuma de carbón tiene mayor área superficial que el papel Toray.



**Figura 12.- Micrografías SEM para electrodos de nanoespuma de carbón**

La comparación respecto al tamaño de los poros se puede observar en las figuras 12 y 13, teniendo en el papel Toray un tamaño mayor, respecto a la nanoespuma de carbón, afectando directamente en los sitios de impregnación de los catalizadores, fue realizada una técnica llamada contraste Z para poder determinar la cantidad de material de catalizador impregnada en cada electrodos respectivamente, encontrando en ambos una buena fijación de material, sin embargo, para el caso del papel Toray hubo un esparcimiento más homogéneo sobre todo el material, incluyendo los poros, sin embargo para la nanoespuma se observan sitios de aglomeración sobre el material impregnado,, y algunos sitios oscuros que corresponden a los huecos en el material donde no se logró una adecuada impregnación.

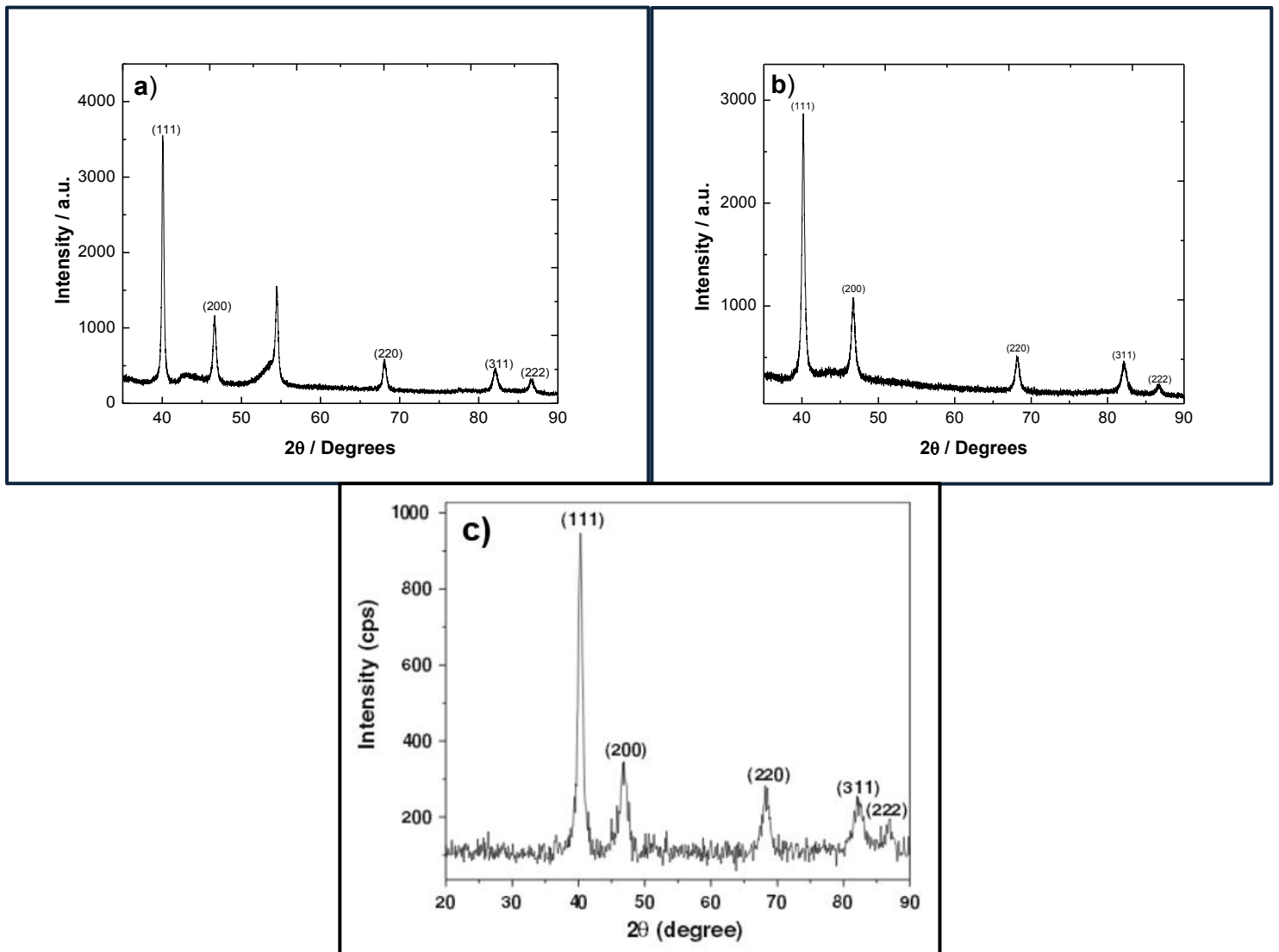


**Figura 13.- Micrografías SEM para electrodos de papel Toray**

#### 4.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

Otras pruebas que fueron hechas a estos tipos de electrodos (Papel Toray y Nanoespuma de carbón), fueron las de análisis por difracción de rayos X, para determinar el tamaño de partícula de cada uno la presencia del electrocatalizador en cada electrodo. Encontrando los resultados siguientes (figura 14.)





**Figura 14.- Diagramas de difracción de Rayos X; a) Pd / Papel Toray, b) Pd /Nanoespuma de carbon, c) Archivo de difraccion de polvos (PDF) del Pd**

Como ya se ha mencionado para el caso del ánodo, se utilizó Pd, y con lo que mediante estos patrones de difracción podemos comprobar que en ambos electrodos; a) Papel Toray y b) Nanoespuma de carbón, existe una buena impregnación del material, lo cual lo podemos comprobar mediante su archivo de difracción de polvos (fig. 12c) al coincidir la mayoría de los picos encontrados tanto en a) como en b).

También se calculó el tamaño de los cristales utilizando la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos \theta}$$

Donde:

$\beta$  es el tamaño promedio de cristal

k es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

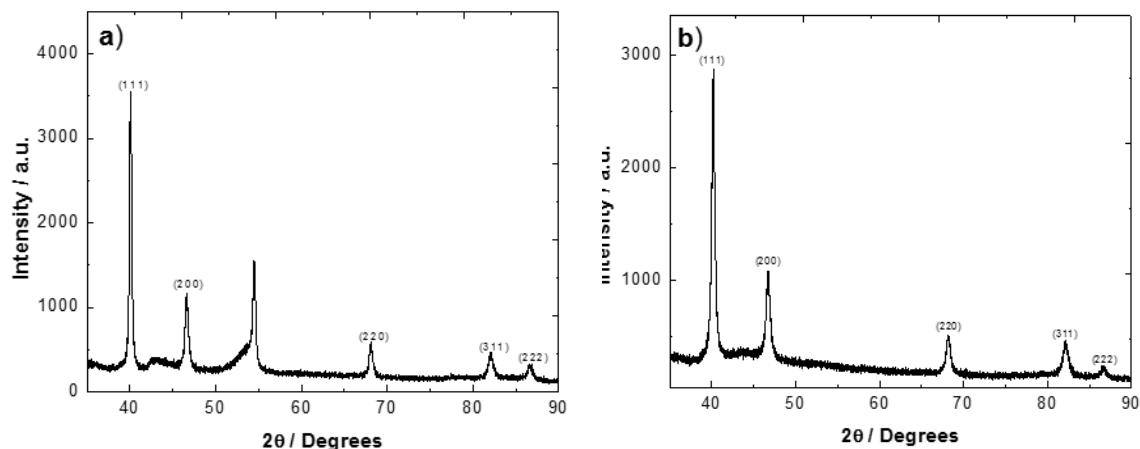
$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda$  Cu)

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

FWHM (S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

En este caso, el procedimiento del cálculo del tamaño promedio del cristal se realizó por medio del programa EVA, el cual ya nos otorga el tamaño del cristal de acuerdo al pico seleccionado. Resultando en este caso un tamaño promedio de cristal de 10nm.

De igual manera se realizó en difractograma para el cátodo (figura 15), encontrando presencia de Pt y Pd para ambos tipos de electrodos, al igual que en el anterior caso se calculó el tamaño del cristal, encontrando cristales de un tamaño de 5nm. Demostrando con esto que en ambos catalizadores se presentan nanopartículas de Pt y Pd correspondientemente.



**Figura 15.- Diagramas de difracción de Rayos X; a) Pt/ Papel Toray, b) Pt /Nanoespuma de carbón,**

Cabe mencionar que para ambos casos fueron encontradas estructuras con una orientación (111), con lo que se puede decir que su orientación preferencia tanto para ánodo(figura 14) como para cátodo (figura 15), es cubica centrada en la cara.

#### **4.2 Evaluación del desempeño en celda completa para electrodos de papel Toray y nanoespuma de carbón.**

Después de que fueron realizadas las diferentes pruebas fisicoquímicas y electroquímicas de los dos difusores y antes de determinar cuál es mejor para nuestra optimización, se realizaron pruebas en celda completa, para evaluar su desempeño.

La evaluación fue realizada a mismas condiciones de estequiometria, combustible (ácido fórmico a 1.5 M sobre una solución de  $H_2NO_4$ ), flujo de inyección de combustible y oxidante, carga de material catalítico respectivamente para ánodo y cátodo, y geometría de celda para ambos casos, diferenciándose únicamente por el material difusor usado en los electrodos, que como se ha venido manejando es nanoespuma de carbón que se puede

observar en color azul en las gráficas y papel Toray que se puede observar de color rojo en la gráficas. Estas caracterizaciones se realizaron en el siguiente orden, primero se hizo una medición de la resistencia, y luego una descarga y, finalmente, un análisis de su estabilidad.

La caracterización de densidad de potencia se realizó por descargas de la celda de combustible microfluídica, que se muestra en 3 pruebas diferentes se describe a continuación:

Prueba 1: Cuando la celda alcanza su potencial al circuito abierto máximo.

Prueba 2; después de conectar el circuito elevador de voltaje (Pruebas electrónicas del dispositivo elevador de voltaje.) con un led durante 20 minutos.

Prueba 3; después de la prueba de estabilidad con 450 mV flujo.

Como resultado se encontró que el papel Toray en las tres pruebas (tabla 2 y fig. 16) muestra una densidad de potencia en el rango de 73 a 77  $\text{mW cm}^{-2}$ , que es muy buen resultado comparado con celdas similares reportadas en trabajos previos del grupo (Ortiz-Ortega et al., 2014). Por el contrario, los resultados obtenidos con nanoespuma de carbón fueron muy bajos en comparación con los del papel Toray, presentando valores de densidad de potencia en el rango de 35 a 37  $\text{mW cm}^{-2}$ . Esto puede ser atribuido al limitado ingreso de material catalítico a los poros durante la impregnación ya que debido a que el tamaño de poro de la nanoespuma de carbón, como se analizó en las imágenes SEM, ronda en el rango de los 100 nm, haciendo más complicado que el material catalítico se deposite en el interior de los poros, quedando la mayoría aglomerado en la superficie.

Es de destacar que las pruebas se realizaron secuencialmente, también cabe mencionar que la celda con los electrodos de papel Toray junto con el dispositivo elevador de voltaje con LED integrado trabajó por 20 minutos, comprobando que el dispositivo puede funcionar de forma continua.

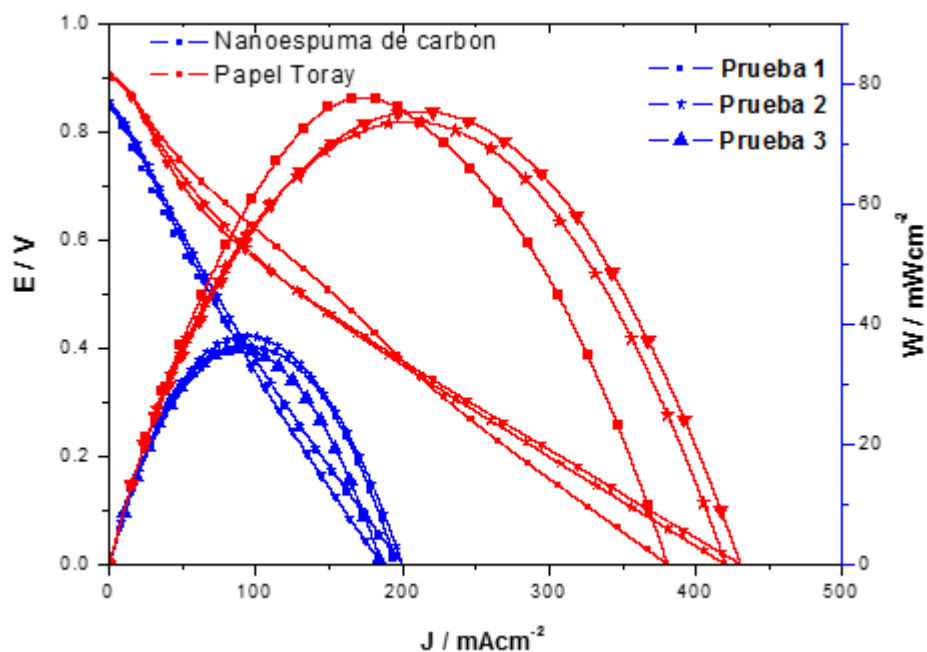


Figura 16.-Curvas de polarización y de densidad de potencia después de tres pruebas con combustible de ácido fórmico (HCOOH,) 1.5M flujo de 6 ml / h a temperatura ambiente de 25 °C para nanoespuma de carbón (azul) y papel Toray (rojo).

No. De prueba	Nanoespuma de carbón	Papel Toray
Prueba 1	36 mW cm <sup>-2</sup>	77 mW cm <sup>-2</sup>
Prueba 2	37 mW cm <sup>-2</sup>	73 mW cm <sup>-2</sup>
Prueba 3	35 mW cm <sup>-2</sup>	75 mW cm <sup>-2</sup>

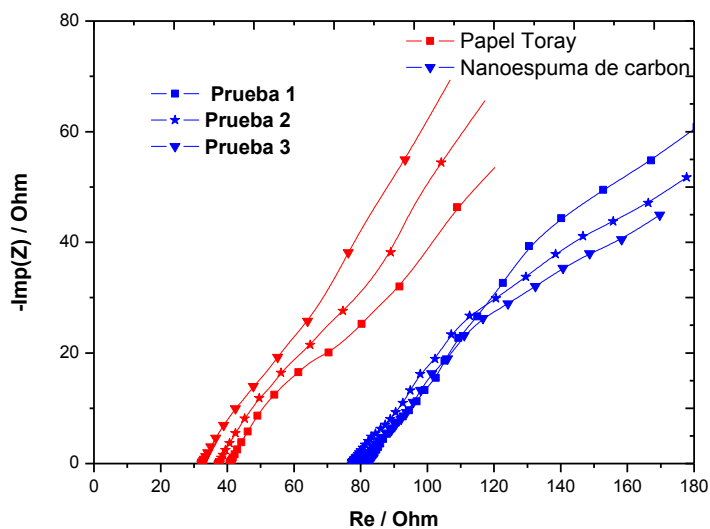
Tabla 2.- Densidad de corriente y potencia máximas

### Resistencia

Para la caracterización de la resistencia, se siguió el mismo mecanismo que la caracterización de las curvas de polarización, encontrando los siguientes resultados (tabla 3 y fig. 17), en la prueba 1 una resistencia de 40 Ω para el papel Toray, que está dentro de los resultados esperados comparando con (Moreno-Zuria et al., 2014), sin embargo para la

nanoespuma de carbón fue encontrado un valor muy elevado de  $82 \Omega$ , más del doble en comparación con el papel Toray, afectándoles directamente en la corriente, tal como se apreció en el apartado anterior.

Para las 2 pruebas restantes fueron arrojados valores para el papel Toray de  $37 \Omega$  y  $32 \Omega$ , y  $77 \Omega$  y  $80 \Omega$  para la nanoespuma de carbón, a pesar de las pruebas ambos se mantuvieron en el rango con cambios poco significativos entre pruebas, por lo tanto, la vida útil de los electrodos a pesar de las pruebas no se ve afectada. En estas pruebas resalta la diferencia presente en ambos electrodos atribuible a la obstrucción en los nanoporos de la nanoespuma de carbón al momento de la impregnación de los catalizadores.



**Figura 17.- Impedancias de tres pruebas con combustible de ácido fórmico (HCOOH,) 1.5M flujo de 6 ml / h a temperatura ambiente de 25 °C para nanoespuma de carbón (azul) y papel Toray (rojo).**

No. De prueba	Nanoespuma de carbón	Papel Toray
---------------	----------------------	-------------

Prueba 1	82 $\Omega$	40 $\Omega$
Prueba 2	77 $\Omega$	37 $\Omega$
Prueba 3	80 $\Omega$	32 $\Omega$

Tabla 3.- Tabla de impedancias para nanoespuma de carbón y papel Toray

### Cronoamperometría

Finalmente, las pruebas de estabilidad de 20 min. se llevaron a cabo en la celda por cronoamperometría a 450 mV, con flujo en 6 mlh<sup>-1</sup>, para observar su comportamiento a través del tiempo, (fig. 18), el papel Toray se tiene una mayor caída de corriente a través del tiempo en comparación de la nanoespuma de carbón que mantiene una línea más estable, esto puede ser debido la formación de CO<sub>2</sub> que promueve cierta pérdida de densidad de corriente al obstruir los sitios activos de los electrodos, presentándose mayormente en el papel Toray debido a que en este ocurre la reacción en mayor proporción. Resultando como un futuro reto a resolver.

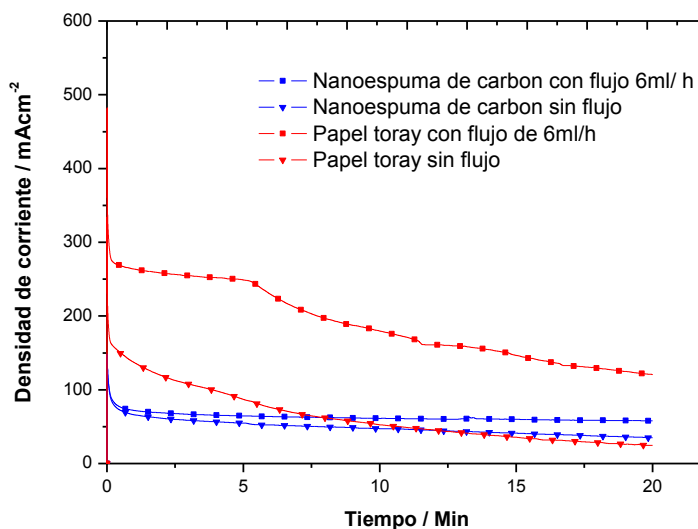


Figura 18.- Cronoamperometrías realizadas a 0.45V durante 20 min. con y sin flujo

### 4.3 Pruebas electrónicas del dispositivo elevador de voltaje.

El mayor reto que presentan las LM $\mu$ FFC es la utilización práctica de la energía generada, este trabajo presenta el diseño de una interfaz microelectrónica capaz de elevar el bajo nivel de voltaje obtenido a un nivel uso comercial que pueda alimentar dispositivos de bajo consumo eléctrico.

Como parte de esta solución se encontraron dos dispositivos elevadores de voltaje DC-DC, denominados booster, y dentro de las características deseadas se encontraron dos modelos, los cuales se pueden observar en la tabla 4.

	TPS 61200	TS3310
Vin (V)	0.3-5.5	0.9-3.6
Vout (V)	1.8-5.5	1.8-5.5
I <sub>op</sub> ( $\mu$ A)	55	.15
Tamaño (mm)	3x3	2x2

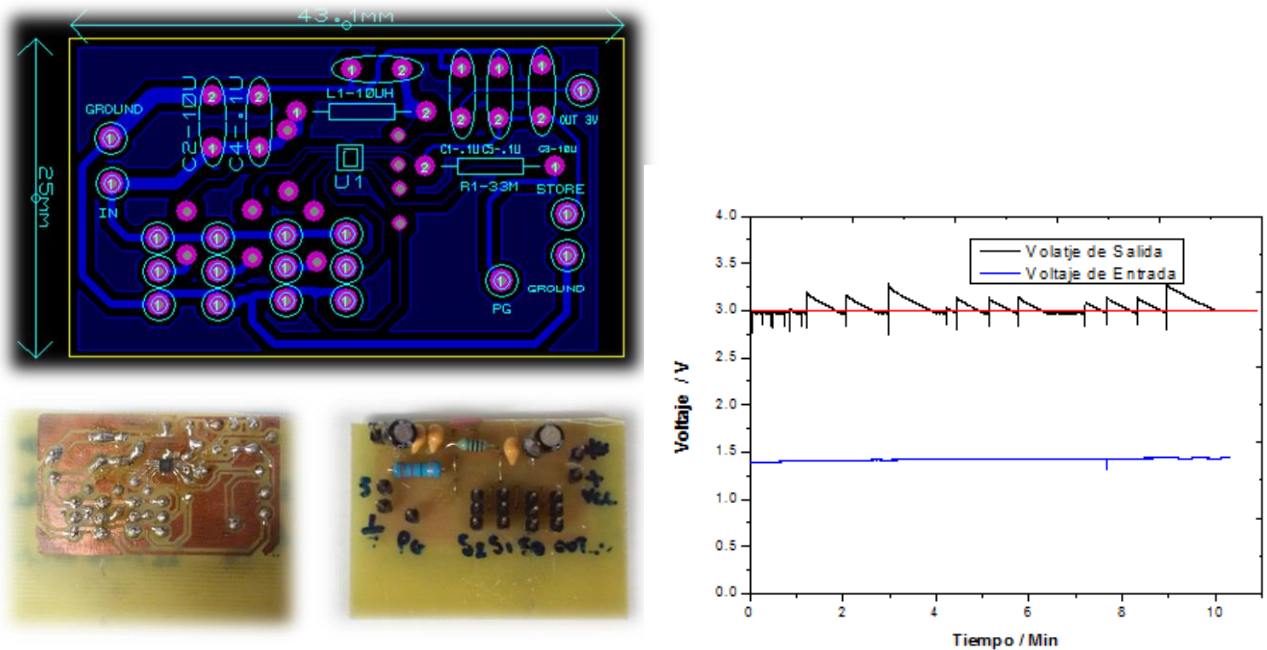
**Tabla 4.-Comparación de características eléctricas de los booster TS 3310 y TPS 61200**

De acuerdo a las características teóricas obtenidas de las hojas de datos de estos elementos, y a pesar de tener características muy similares, se pensaría que el TPS 61200 es el mejor candidato para la solución a nuestro problema debido al poco voltaje que requiere para su operación, sin embargo, se realizaron las pruebas para determinar cuál es la opción mas viable.

El siguiente paso fue proceder a la realización del diseño y construcción de los circuitos. Primeramente se construyó el primer prototipo del TS3310 usando materiales del tipo Through-Hole Technology o tecnología de agujeros pasantes (fig. 19), y se procedió a evaluarlo por medio de la conexión de una batería AA a manera de entrada, observando su comportamiento a la salida, como se aprecia en la fig. 19, la entrada es muy estable a 1.37V color azul, a su vez la salida se logra ver por encima de los 3 V(color rojo). Sin embargo debido a que los capacitores son muy grandes (10 $\mu$ F) para este tipo de circuito, provocan



un comportamiento de carga y descarga en forma de tipo diente de sierra, lo que podría afectar el funcionamiento de los futuros equipos que se pretendan conectar.



**Figura 19.- Diseño, construcción y evaluación de circuito TS3310 through hole**

Se optó por utilizar componentes de montaje superficial para salvar esta oscilación de voltaje a la salida, incluyendo también capacitores de menor capacidad ( $1\mu\text{F}$ ), y rediseño del circuito. Como se puede observar en la figura 20, fue evaluado el funcionamiento colocándole un voltaje de entrada por medio de una batería AA, se puede observar como el voltaje se incrementó a los 3V como era lo establecido, y a diferencia del circuito anterior, en este caso, el comportamiento de carga y descarga del capacitor se observa de una manera mucho más reducida. Teniendo una señal estable a la salida.

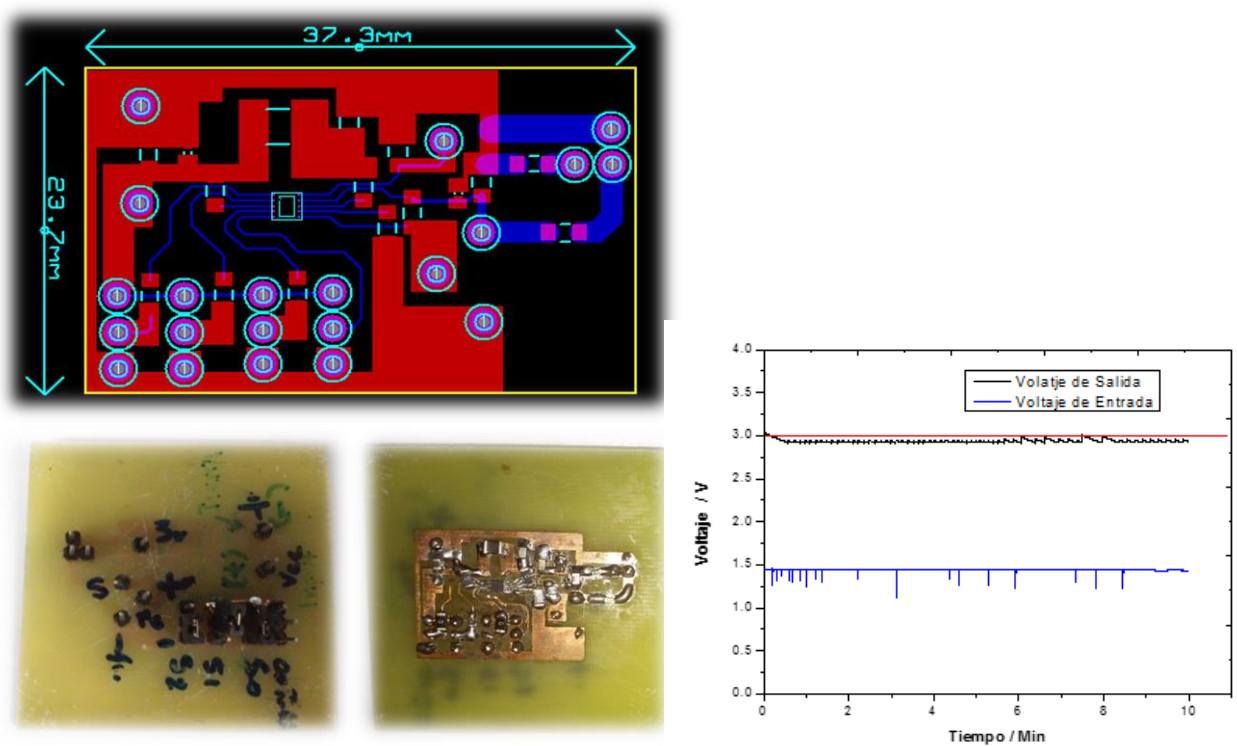


Figura 20.- Diseño, construcción y evaluación de circuito TS3310 SMT

Una vez que se obtuvieron estos resultados, se realizó la selección entre los dos tipos de circuitos mencionados anteriormente, y su diseño miniaturizado eliminando componentes que no fueran de montaje superficial, y adecuando a las características deseadas de voltaje. Mismas que fueron para estas pruebas de 3 V, ya que la mayoría de elementos existentes en el mercado ocupan este voltaje para su funcionamiento.

La miniaturización de los componentes la podemos apreciar en la fig. 21 y 22, donde a

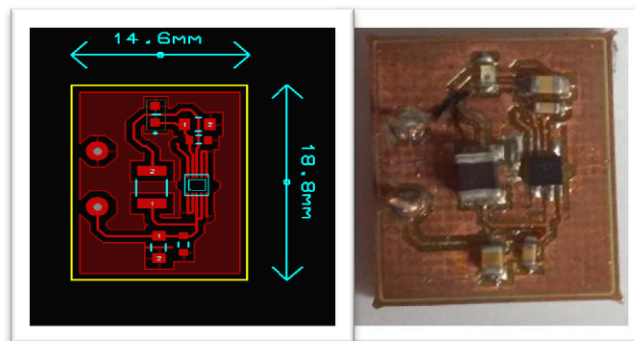


Figura 21.- Miniaturización de circuito TS3310

diferencia de los anteriores casos se redujo en una cuarta parte de tamaño.

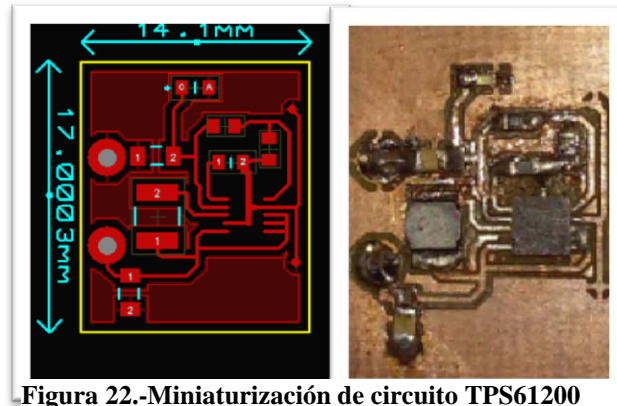


Figura 22.-Miniaturización de circuito TPS61200

En cuanto a la evaluación de estos, se realizó una rampa de voltaje (Fig. 23 y 24) que incrementa desde 0 V – 1.5 V, (color rojo) la cual fue conectada a la entrada del circuito, para determinar el voltaje mínimo real al cual comienza a trabajar cada uno de los circuitos, y de forma simultanea se medía la corriente (color verde) consumida, así como la salida de

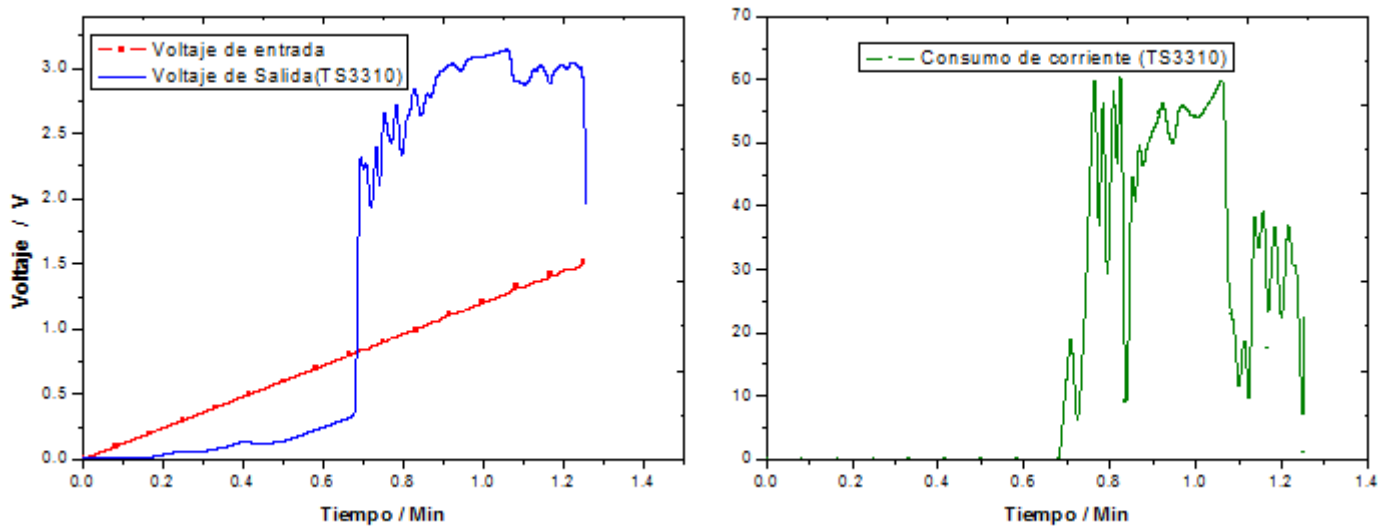


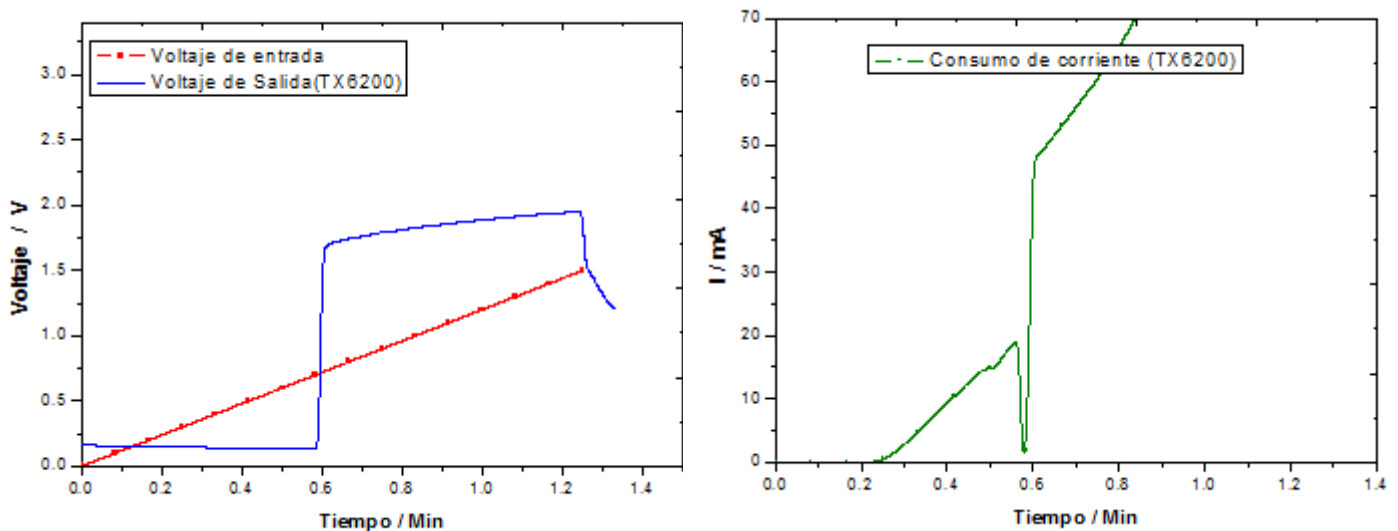
Figura 23.- Evaluación de circuito TS3310

voltaje (color azul).

Como se puede apreciar en la fig. 23 y tabla 5, el circuito TS3310 comienza a operar en valores de 0.81 V a una corriente ideal de 21 mA, alcanzando una corriente máxima de 60 mA, a diferencia del circuito TPS61200 (fig. 24) donde el valor inicial de voltaje es 0.71, menor a lo del circuito TS3310, sin embargo la exigencia de corriente está muy por encima del valor de las especificaciones(47 mA) (tabla 5 ), imposibilitando su aplicación como fuente de alimentación en dispositivos electrónicos.

Características	TS 3310	TPS61200
V inicio (V)	0.81	0.71
I inicio (mA)	21	47
I max. (mA)	60	>70

**Tabla 5.- Comparación de características eléctricas**



**Figura 24.- Evaluación de circuito TPS61200**

Por lo tanto y debido a las características de voltaje y corriente que presentan las celdas microfluídicas que se habían analizado anteriormente, la interfaz microelectrónica viable es la que opera con el circuito TS3310.

#### 4.4 Optimización de celda

Las curvas de polarización de la Figura 25 muestra la comparación entre potencióstato / galvanostato Biologic VSP y una estación de pruebas diseñada y construída específicamente para la evaluación de dispositivos microfluídicos (Ver Anexo 1). El gráfico 25, es evidencia de que la estación de prueba de acuerdo con las curvas de polarización, representa un comportamiento similar al del potencióstato. Por lo tanto, estos gráficos muestran que la fabricación de la estación de pruebas es fiable para realizar mediciones en la optimización del dispositivo.

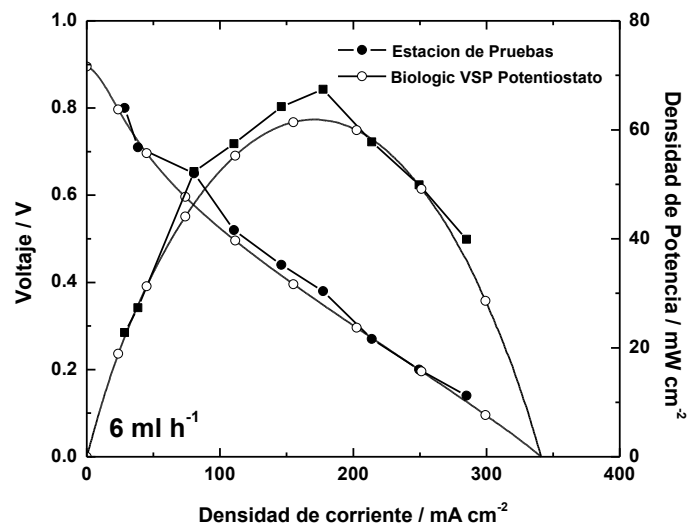
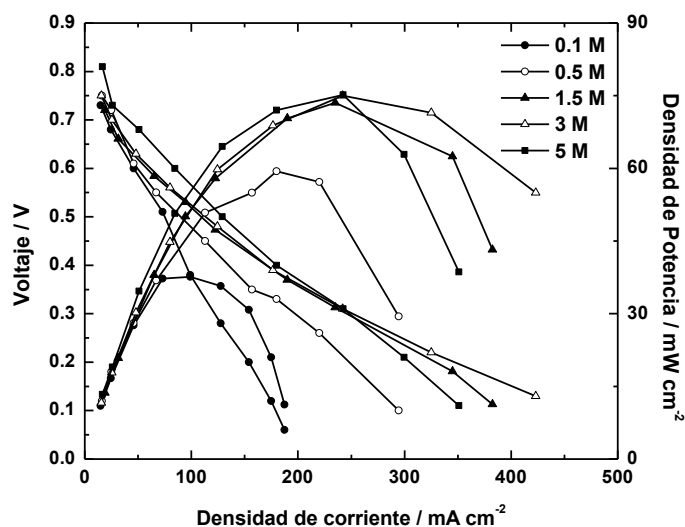


Figura 25.- Comparación de potencióstato con estación de pruebas

##### 4.4.1 Evaluación del efecto de la concentración en el rendimiento para papel Toray

Las curvas de polarización y las curvas de densidad de potencia (Figura 26) muestran un comportamiento típico con el efecto de la concentración de ácido fórmico, cuando este aumenta el rendimiento también, la densidad de corriente y la densidad de potencia máxima alcanzada fueron alrededor de  $460 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $85 \text{ mW cm}^{-2}$ , respectivamente, en 3M. Sin embargo, la celda de combustible muestra una buena tolerancia al envenenamiento de CO y  $\text{CO}_2$  a alta concentración de ácido fórmico (5 M), el rendimiento sólo disminuye 25% (alrededor de  $355 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $60 \text{ mW cm}^{-2}$ ) con respecto al máximo alcanzado.

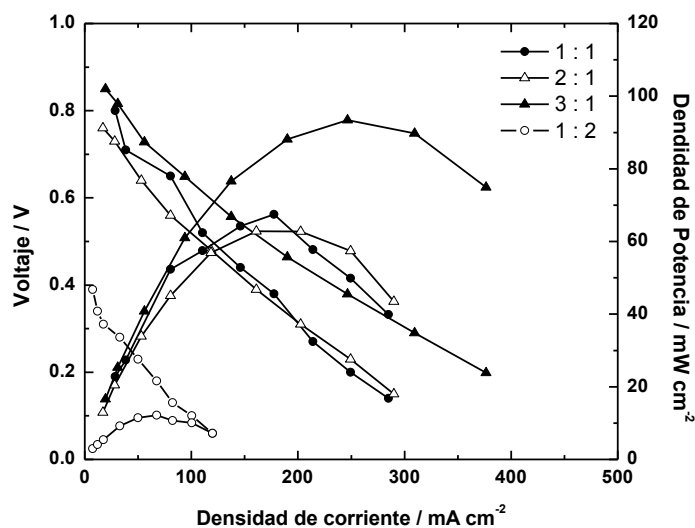


**Figura 26.-** Curvas de polarización y densidad de potencia para electrodos de Pt / Papel Toray a diferentes concentraciones de ácido fórmico a un flujo de  $6 \text{ ml h}^{-1}$  en una estación de pruebas.

#### 4.4.2 Evaluación del efecto estequiométrico en el desempeño para papel Toray.

De acuerdo con la estequiometría de reacción global de la celda es necesario que dos moléculas de ácido fórmico y una molécula de oxígeno reaccionen para producir energía eléctrica, pero la disponibilidad limitada de las moléculas de oxígeno sobre la superficie del electrodo presenta que una limitada cantidad de ácido fórmico sea usado. Este problema puede ser atacado modificando la estequiometría de las entradas de alimentación, el

rendimiento de la celda de combustible aumentó de  $60 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $80 \text{ mW cm}^{-2}$  (fig. 27) cuando el flujo catódico suministrado se incrementa 3 veces debido al aumento del oxígeno disponible, por el contrario cuando el flujo de corriente anódica alimentado aumentó, el rendimiento disminuye significativamente ( $10 \text{ mW cm}^{-2}$ ), porque la concentración de ácido fórmico es demasiado grande para la concentración de oxígeno.

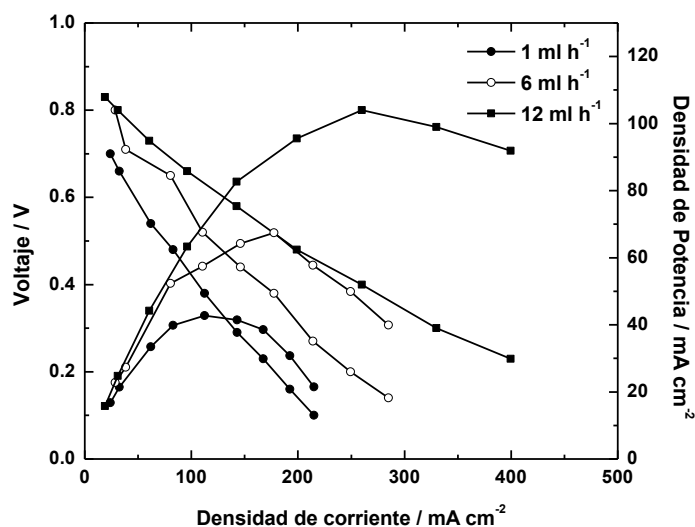


**Figura 27.-** Curvas de polarización y densidad de potencia para electrodos de Pt / Papel Toray con efecto estequiométrico en ácido fórmico 3 M en una estación de pruebas. El caudal alimentado en corrientes catódicas y anódicas (1: 1, 2: 1, 3: 1 y 1: 2)

#### 4.4.3 Evaluación de la velocidad de flujo para papel Toray.

El CO y  $\text{CO}_2$  formado durante la reacción de oxidación de ácido fórmico reducen el área electroactiva debido a la adsorción de CO y la acumulación de burbujas de  $\text{CO}_2$ , el aumento del flujo de  $1 \text{ ml h}^{-1}$  a  $12 \text{ ml h}^{-1}$  puede ayudar a eliminar cierta cantidad productos de reacciones que disminuyen el efecto de envenenamiento y al mismo tiempo

mejoran el transporte de masa siendo que la reacción de oxidación es relativamente rápido porque el ácido fórmico es una molécula pequeña. Las curvas de polarización y densidad de potencia (Figura 28) muestran el aumento de rendimiento el incremento de la velocidad de flujo, partiendo de  $40 \text{ mW cm}^{-2}$  a alrededor de  $80 \text{ mW cm}^{-2}$  debido a la disminución del efecto de envenenamiento y al aumento de la disponibilidad de ácido fórmico.



**Figura 28.-Curvas de polarización y densidad de potencia para electrodos de Pt / Papel Toray con efecto del tipo de exploración en ácido fórmico 3M en una estación de pruebas.**

Comprobando de esta manera que para el uso de electrodos de papel Toray el rendimiento máximo conseguido fue usando concentración de ácido fórmico 3 M, caudal  $12 \text{ ml h}^{-1}$  y en una proporción de 3: 1 (cátodo: ánodo).

#### 4.5 Integración de celda de combustible con microelectrónica

Finalmente, fue evaluada la celda de combustible junto con la interfaz microelectrónica (booster), para esto fue necesario alcanzar el máximo potencial de circuito abierto una vez obtenido se conectó el booster junto con un led integrado a la interfaz, el cual funcionó a por 15 minutos continuos, la disminución de curva de  $0.9\text{V}$  a  $0.8\text{V}$  (fig. 30) fue debido a la



energía necesaria para encender el LED , la tensión se mantuvo prácticamente constante a

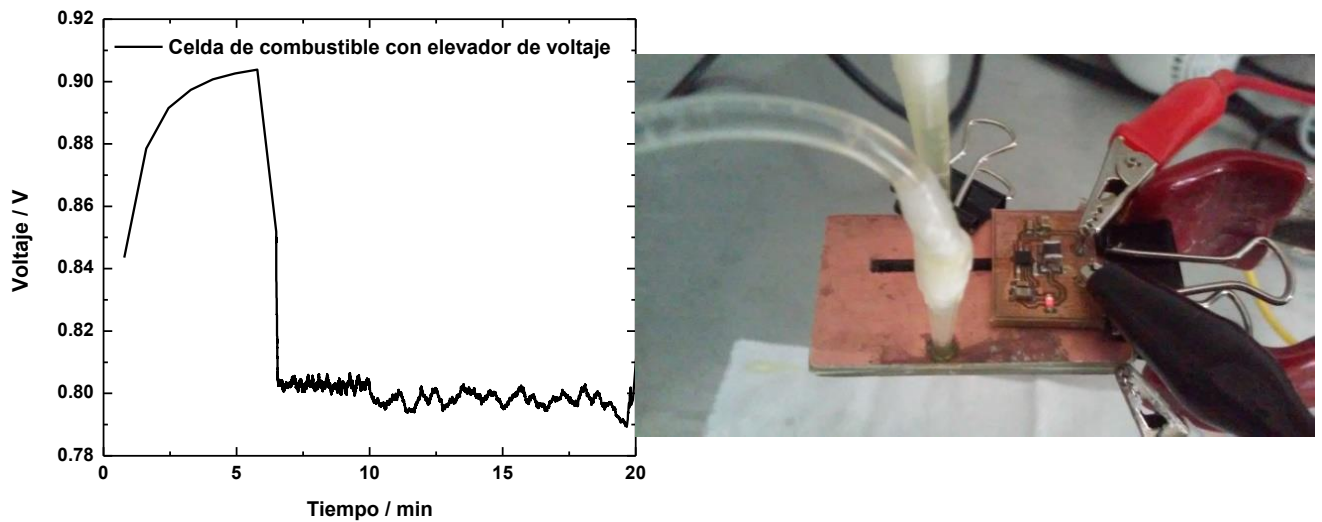


Figura 29.- Grafica de salida de la celda con el circuito elevador de voltaje conectado y fotografía de la celda junto al circuito

lo largo de la prueba lo que indica que la celda de combustible junto con el dispositivo es capaz de suministrar energía para su posible aplicación en dispositivos de baja potencia.

Como parte final del proyecto, se encuentra la fig. 29, donde se puede apreciar el sistema elevador de voltaje, embebida en la celda de combustible, bajo una plataforma LOC, teniendo de esta manera un sistema optimizado capaz de convertir energía química en

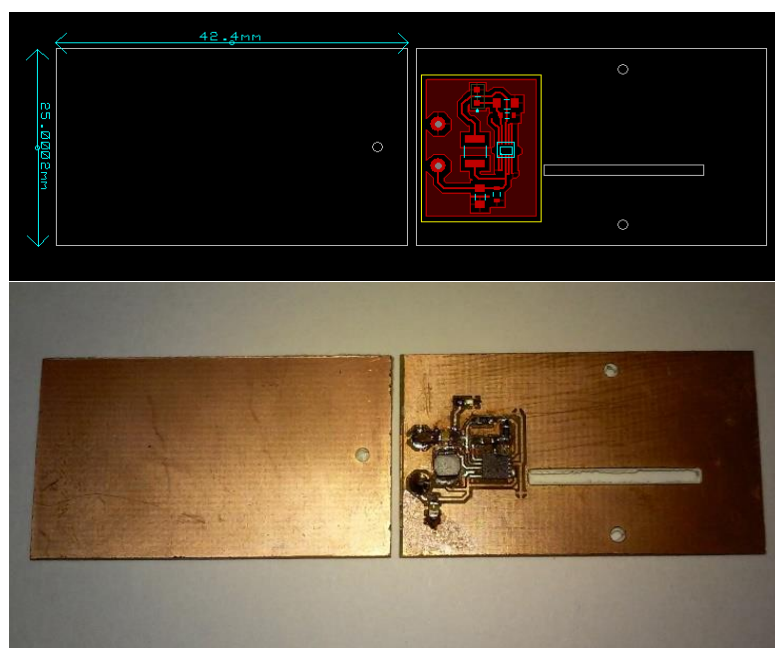


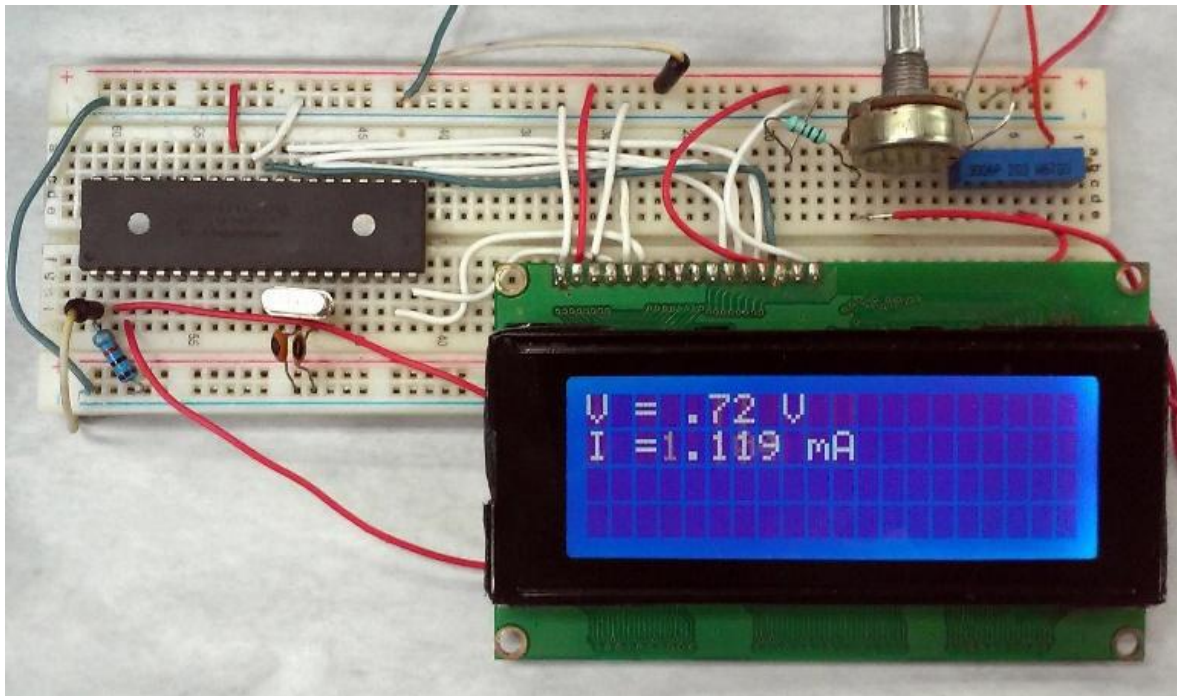
Figura 30.-Sistema integrado de celda microfluídica con elevador de voltaje

eléctrica, y adecuarla para que logre tener un voltaje comercial para una aplicación de bajo consumo.

## 5. ANEXOS

### 5.1 Estación de pruebas casera

Para evaluar la LM $\mu$ FFC en términos de consumo de energía real, se llevaron a cabo todas las pruebas en temperatura ambiente. En primer lugar, la estación de pruebas casera se acopló a la LM $\mu$ FFC con un resistencia variable comercial (de 0 a 5 K  $\Omega$  con una potencia máxima de 0,5 W). De acuerdo con una curva de polarización basado en estudios anteriores, las resistencias eran de 2360, 1370, 654, 346, 192, 110, 62, 33 y 14.



**Figura 31.-Estación de pruebas casera para LM $\mu$ FFC**

Esta resistencia estaba conectada a un microcontrolador (pic16F877a de la marca microchip) el cual registraba los valores de voltaje y resistencia de entrada y mediante ley de ohm calculaba la corriente. Datos que desplegaba en una pantalla, tal como se puede observar en la fig. 31.

## 6. CONCLUSIONES

Dos tipos de difusores para la construcción de electrodos en LM $\mu$ FFC fueron evaluados en este trabajo. Papel Toray (estructura microporosa) y nano espuma de carbono (estructura nanoporosa). De acuerdo a las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas realizadas a los electrodos de los dos materiales impregnados con catalizadores de Pd y Pt, se puede concluir que el mejor que nos resultó en este caso fue el de papel Toray ya que presentó una mayor conductividad eléctrica así como una mayor absorción de los catalizadores debido a la técnica usada para la este fin.

La técnica de impregnación de material electrocatalítico utilizada en la evaluación de ambos difusores, no es la adecuada para el empleo de electrodos nanoporosos (3D) de carbono ya que el tamaño del poro impide el acceso a las nanoestructuras de Pt y Pd generando aglomeraciones y zonas huecas que hacen menos eficiente la reacción con las especies combustible y oxidante. Adicionalmente el difusor nanoporoso presentó defectos de interconexión entre responsable de la baja conductividad eléctrica. La evaluación de los electrodos en celda completa permite definir que el papel Toray es un mejor candidato para esta aplicación ya presento mayor densidad de potencia, así como una menor resistencia, a pesar de tener una mayor caída de corriente cuando se somete a largos periodos de actividad.

Se logró diseñar y evaluar una interfaz microelectrónica que adecúe la energía generada por la LM $\mu$ FFC para aplicaciones electrónicas de bajo consume, seleccionando el elevador de voltaje TS3310, puede operar con los bajos niveles de voltaje y corriente de la celda, consumiendo una menor cantidad de energía, y dejando energía suficiente para alimentar un circuito eléctrico. No se descarta el uso del circuito TPS 61200 en un futuro si se llegan a realizar stack de microceldas que logren incrementar su entrega de energía.

## 7. REFERENCIAS

- Banerjee, S., & Tyagi, A. K. (2011). *Functional Materials: Preparation, Processing and Applications*. Elsevier.
- Bazylak, A., Sinton, D., & Djilali, N. (2005). Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells: A computational study. *Journal of Power Sources*, 143(1–2), 57–66. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.11.029>
- Bonini, N., Carotta, M. C., Chiorino, A., Guidi, V., Malagù, C., Martinelli, G., ... Sacerdoti, M. (2000). Doping of a nanostructured titania thick film: structural and electrical investigations. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 68(1–3), 274–280. [http://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00444-5](http://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00444-5)
- Choban, E. R., Markoski, L. J., Wieckowski, A., & Kenis, P. J. A. (2004). Microfluidic fuel cell based on laminar flow. *Journal of Power Sources*, 128(1), 54–60. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.052>
- Cohen, J. L., Westly, D. A., Pechenik, A., & Abruña, H. D. (2005). Fabrication and preliminary testing of a planar membraneless microchannel fuel cell. *Journal of Power Sources*, 139(1–2), 96–105. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.072>
- Cuevas-Muñiz, F. M., Guerra-Balcázar, M., Esquivel, J. P., Sabaté, N., Arriaga, L. G., & Ledesma-García, J. (2012). Glucose microfluidic fuel cell based on silver bimetallic selective catalysts for on-chip applications. *Journal of Power Sources*, 216, 297–303. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.101>
- Du, Y., & Lu, D. D.-C. (2011). Battery-integrated boost converter utilizing distributed MPPT configuration for photovoltaic systems. *Solar Energy*, 85(9), 1992–2002. <http://doi.org/10.1016/j.solener.2011.05.008>

- Hagberg, J., Leijonmarck, S., & Lindbergh, G. (2015). Electrochemical Performance of Commercial Carbon Fibers Towards Usage As Electrodes in Structural Li-Ion Batteries. *Meeting Abstracts, MA2015-01(2)*, 527–527.
- Hollinger, A. S., Maloney, R. J., Jayashree, R. S., Natarajan, D., Markoski, L. J., & Kenis, P. J. A. (2010). Nanoporous separator and low fuel concentration to minimize crossover in direct methanol laminar flow fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3523–3528. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.063>
- Hsieh, S.-S., Wu, H.-C., & Her, B.-S. (2012). Design, fabrication and characterization of micro-electro mechanical system based micro direct methanol fuel cell stacks. *Sensors and Actuators A: Physical*, 187, 57–66. <http://doi.org/10.1016/j.sna.2012.08.026>
- Jayashree, R. S., Gancs, L., Choban, E. R., Primak, A., Natarajan, D., Markoski, L. J., & Kenis, P. J. A. (2005). Air-Breathing Laminar Flow-Based Microfluidic Fuel Cell. *Journal of the American Chemical Society*, 127(48), 16758–16759. <http://doi.org/10.1021/ja054599k>
- José M. Doña Rodríguez, J. A. H. M. (2000). Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education - J CHEM EDUC*, 77. <http://doi.org/10.1021/ed077p1195>
- Kjeang, E., Djilali, N., & Sinton, D. (2009). Microfluidic fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, 186(2), 353–369. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011>
- Krishnamurthy, D., Johansson, E. O., Lee, J. W., & Kjeang, E. (2011). Computational modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes. *Journal of*

*Power Sources*, 196(23), 10019–10031.

<http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.024>

Lee, J. W., & Kjeang, E. (2013). Nanofluidic fuel cell. *Journal of Power Sources*, 242, 472–477. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.129>

Mantysalo, M., Xie, L., Jonsson, F., Feng, Y., Lopez Cabezas, A., & Zheng, L.-R. (2012). System integration of smart packages using printed electronics. In *Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2012 IEEE 62nd* (pp. 997–1002). <http://doi.org/10.1109/ECTC.2012.6248957>

Marković, Z. M., Babić, B. M., Dramićanin, M. D., Holclajtner Antunović, I. D., Pavlović, V. B., Peruško, D. B., & Todorović Marković, B. M. (2012). Preparation of highly conductive carbon cryogel based on pristine graphene. *Synthetic Metals*, 162(9–10), 743–747. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.03.019>

Morales-Acosta, D., Rodríguez G., H., Godinez, L. A., & Arriaga, L. G. (2010). Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst. *Journal of Power Sources*, 195(7), 1862–1865. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.007>

Moreno-Zuria, A., Dector, A., Arjona, N., Guerra-Balcázar, M., Ledesma-García, J., Esquivel, J. P., ... Chávez-Ramírez, A. U. (2013). Formic acid microfluidic fuel cell based on well-defined Pd nanocubes. *Journal of Physics: Conference Series*, 476(1), 012033. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/476/1/012033>

Moreno-Zuria, A., Dector, A., Cuevas-Muñiz, F. M., Esquivel, J. P., Sabaté, N., Ledesma-García, J., ... Chávez-Ramírez, A. U. (2014). Direct formic acid microfluidic fuel

- cell design and performance evolution. *Journal of Power Sources*, 269, 783–788.  
<http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.049>
- Nguyen, N.-T., Shaegh, S. A. M., Kashaninejad, N., & Phan, D.-T. (2013). Design, fabrication and characterization of drug delivery systems based on lab-on-a-chip technology. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(11–12), 1403–1419.  
<http://doi.org/10.1016/j.addr.2013.05.008>
- Ortiz-Ortega, E., Goulet, M.-A., Lee, J. W., Guerra-Balcázar, M., Arjona, N., Kjeang, E., ... Arriaga, L. G. (2014). A nanofluidic direct formic acid fuel cell with a combined flow-through and air-breathing electrode for high performance. *Lab on a Chip*, 14(24), 4596–4598. <http://doi.org/10.1039/C4LC01010H>
- Sin, M. L., Gao, J., Liao, J. C., & Wong, P. K. (2011). System Integration - A Major Step toward Lab on a Chip. *Journal of Biological Engineering*, 5(1), 1–22.  
<http://doi.org/10.1186/1754-1611-5-6>
- Trasatti, S., & Petrii, O. A. (1992). Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 327(1–2), 353–376.  
[http://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](http://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W)
- Whitesides, G. M. (2006). The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101), 368–373. <http://doi.org/10.1038/nature05058>
- Wiley: Power Electronics: Converters, Applications, and Design, 3rd Edition - Ned Mohan, Tore M. Undeland, William P. Robbins. (n.d.). Retrieved June 12, 2015, from <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471226939.html>
- Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4270. <http://doi.org/10.1021/cr020730k>

- Wu, P. K., Biffinger, J. C., Fitzgerald, L. A., & Ringeisen, B. R. (2012). A low power DC/DC booster circuit designed for microbial fuel cells. *Process Biochemistry*, 47(11), 1620–1626. <http://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.06.003>
- Yager, P., Edwards, T., Fu, E., Helton, K., Nelson, K., Tam, M. R., & Weigl, B. H. (2006). Microfluidic diagnostic technologies for global public health. *Nature*, 442(7101), 412–418. <http://doi.org/10.1038/nature05064>
- Zhang, J., Zhong, X., Chen, H., Gao, Y., & Li, H. (2014). Synthesis and electrochemical performance of porous carbon by carbonizing PF/PMMA interpenetrating polymer networks. *Electrochimica Acta*, 148, 203–210. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.023>



## 8. APÉNDICE

En este apéndice se presentarán algunas de las abreviaturas más comunes de revistas científicas (Tabla 6) así como otras abreviaturas de uso frecuente en español (Tabla 7).

Tabla 6 Abreviatura de algunas revistas científicas

Acta Agric. Scand.	Can. J. Anim. Sci.	Lipids
Acta Endocrinol.	Can. J. Res. Sect. D Zool. Sci	Livest. Prod. Sci.
Adv. Appl. Microbiol.	Cell	Meat Sci.
Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.	Cereal Chem	Metabolism
Adv. Genet.	Clin. Toxicol.	Methods Enzymol
Adv. Lipid Res.	Comp. Biochem. Physiol.	Mol. Cell Endocrinol.
Adv. Protein Chem.	Domest. Anim. Endocrinol.	N. Engl. J. Med.
Agric. Eng.	Endocrinology	N.Z. J. Agric. Res.
Agron. J.	Eur. Assoc. Anim. Prod. Publ.	Nature (Lond)
Am. J. Anat.	Fed. Proc.	Nature (Paris)
Am. J. Clin. Nutr.	Feedstuffs.	Neth. J. Agric. Res.
Am. J. Clin. Pathol.	Fertil. Steril.	Neuroendocrinology
Am. J. Hum. Genet.	Feed Res.	Nutr. Abstr. Rev.
Am. J. Obstet. Gynecol.	Food Technol.	Nutr. Metab.
Am. J. Pathol.	Gastroenterology	Nutr. Rep. Int.
Am. J. Physiol	Genetics	Nutr. Res.
Am. J. Vet. Res.	Growth	Obstet. Gynecol.
Anal. Biochem.	Gut	Pharmacol. Rev.
Anal. Chem.	Horm. Behav.	Physiol. Rev.
Anim. Behav.	Immunology	Pig News Info
Anim. Breed. Abstr.	Infect. Immun.	Poult. Sci
Anim. Feed Sci. Technol.	Ir. J. Agric. Res.	Proc. N.Z. Grassl. Assoc.
Anim. Prod.	J. Agric. Food Chem.	Proc. Nutr. Soc.
Ann. Hum. Genet.	J. Agric. Sci	Proc. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.
Annu. Rev. Biochem.	J. Am. Oil Chem. Soc.	Proc. Soc. Exp. Biol. Med.
Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol	J. Am. Vet. Med. Assoc.	Q.J. Exp. Physiol.
Annu. Rev. Physiol.	J. Anim. Physiol. Anim. Nutr.	Recent Prog. Horm. Res.
Antibiot. Chemother. (Basel)	J. Anim. Sci.	Residue Rev.
Antibiot. Chemother. (Washington, DC)	J. Assoc. Off. Anal. Chem.	S. Afr. J. Anim. Sci.
Appl. Environ. Microbiol.	J. Br. Grassl. Soc.	Sci. Agric.
Appl. Microbiol.	J. Clin. Endocrinol. & Metab.	Science (Washington, DC)
Arch. Biochem. Biophys.	J. Dairy Sci.	Steroids
Aust. J. Agric. Res.	J. Food Compos. Anal.	Theor. Appl Genet.
Aust. J. Biol. Sci.	J. Gen. Physiol.	Theriogenology
Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.	J. Hered.	Toxicol. Appl. Pharmacol.
Biochem. J.	J. Nutr.	Trans. Am. Soc. Agric. Eng.
Biochemistry	J. Nutr. Biochem.	Vet. Rec.
Biochim. Biophys. Acta	J. Physiol (Lond.)	Vet. Res. Commun.
Biol. Reprod.	J. Physiol. (Paris)	Vitam. Horm
Biometrics	J. Range Manage.	World Anim. Rev.
Biometrika	J. Reprod. Fertil	Z. Tierz. Zuechtungsbiol.
Blood	J. Sci. Food. Agric.	Zentralbl. Veterinaermed. Reihe A
Br. J. Nutr.	Journ. Rech. Porcine Fr.	Veterinaermed. Reihe A
Br. Vet. J.	Lab. Anim.	

Tabla 7 Abreviaturas de empleo común en español

A	Amperio	etc.	etcétera
Á	Angström	EV	electronvoltio
a. C.	antes de Cristo	Estr.	estratigrafía

a.l.	años luz	F	faradio
Ac.	Acústica	°F	grado Fahrenheit
Aeron.	Aeronáutica	f.c.e.m.	fuerza contra-electromotriz
Agr.	Agricultura	f.e.m.	fuerza electromotriz
Álg.	Álgebra	Farmacol.	farmacología
An.mat	análisis matemático	fig.	figura
Anat.	Anatomía	Fís. gral.	física general
Anat.comp.	Anatomía comparada	Fisiol.	fisiología
Antr.	antropología	Fisiol. an.	fisiología animal
Arit.	aritmética	Fisiol.gral.	fisiología general
Arm.	armamento	Fisiol. veg.	fisiología vegetal
Arq.	arquitectura	Fitosoc.	fitosociología
Art.gr.	artes gráficas	Fot.	fotografía
Art. y of.	artes y oficios	G	gramo
Astr.	astronomía	Genét.	genética
Astron.	astronáutica	Geod.	geodinámica
Atm.	atmósfera	Geof.	geofísica
Atom.	atomística	Geogr.	geografía
Biol. gral.	biología general	Geol.gral.	geología general
Bioq.	bioquímica	Geol.hist.	geología histórica
Bot.des.	botánica descriptiva	Geom.	geometría
Bot. sist.	botánica sistemática	Geoq.	geoquímica
Brom.	bromatología	GeV	gigaelectronvoltio
C	centígrado (s)	CHz	gigahertz
°C	grado centígrado	H	hora
c.a.	corriente alterna	Ha	hectárea
cal	caloría	Ha	hectárea (s)
Cal	kilocaloría	Hb	hemoglobina
c.d.g.	centro de gravedad	Histol.an.	histología animal
cg	centigramo	Histol.veg.	histología vegetal
Cin.	cinematografía	HP	caballo de fuerza
Cir.	cirugía	Hz	hertz
Citol.	citología	Ind.	industria
cl	centilitro	Ind. alim.	industria alimentaria
cm	centímetro	Ing. gral.	ingeniería general
Const.	construcción	J	joule (s)
Crist.	cristalografía	°K	grado Kelvin
d. C.	después de Cristo	Kcal	kilocaloría
d.d.p.	Diferencia de potencial	KeV	kiloelectronvoltio
Diag.	Diagnóstico	kg.	kilogramo
Dib.	Dibujo	KHz	kilohertz
E.	Este	Km	kilómetro
Ecol.	Ecología	km <sup>2</sup>	kilómetro cuadrado
Edaf.	Edafología	km <sup>3</sup>	kilómetro cúbico
Electrón.	Electrónica	Kp	kilopondio

Electrot.	Electrotecnia	Kpm	kilopondímetro
Embriol.	Embriología	Kw	kilowatio
Entom.	entomología	Kwh	kilowatio hora
Est.	estadística	L	litro
lat.	latitud	Pat.	patología
Ln	logaritmo neperiano	Pat. veg.	patología vegetal
log	logaritmo base 10	Petr.	petrografía
log <sub>a</sub>	logaritmo base a	Petroq.	petroquímica
mw	miliwatio	Ppm	partes por millón
Mw	megawatio	Protoz.	protozoología
mμ	Milimicra	Psic.	psicología
N.	Norte	Psiq.	psiquiatría
n.a.	Número atómico	Qm	quintal métrico
NE.	Nordeste	Quím.an.	química analítica
ng	nanogramo (s)	Quím.apl.	química aplicada
m	metro	Quím.fís.	química física
m <sup>2</sup>	metro cuadrado	Quím.gral.	química general
m <sup>3</sup>	metro cúbico	Quím.inorg.	química inorgánica
MA	megaamperio	Quím.org.	química orgánica
Mar.	marina	r.p.m.	revoluciones por minuto
Mastoz.	mastozoología	r.p.s.	revoluciones por segundo
mb	milibar	S.	Sur
Mcal	megacaloría (s)	SE.	Sudeste
Mec.	mecánica	Seg	segundo
Mec.apl.	mecánica aplicada	SO.	Sudoeste
Met.	metalurgia	Tecnol.	tecnología
Meteor.	meteorología	Tect.	tectónica
Metrol.	metrología	Terap.	terapéutica
MeV	megaelectrovoltio	Termol.	termología
mg	miligramo	Tm	tonelada métrica
MHz	megahertz	TND	total de nutrientes digestibles
Microb.	microbiología	Top.	topografía y geodesia
min.	minuto	Torr	torricelli (mmHg)
Min.	minería	Trig.	trigonometría
MJ	megajoule (s)	UI	unidades internacionales
ml	mililitro (s)	V	voltio
mm	milímetro	Vet.	veterinaria
Morf.veg.	morfología vegetal	vol.	volumen
msnm	metros sobre el nivel del mar	Vs	versus
mV	milivoltio	W	watio
MV	megavoltio	Zool.gral.	zoología general
n.m.	número de masa	μ	micra
NO.	Noroeste	μg	microgramo (s)
Un	nanomicra	μm	micrómetro (s) (micras(s))

O.	Oeste	$\mu\text{l}$	microlitro (s)
Ocean.	oceanografía	$\Omega$	ohmio
Ópt.	óptica	° ' '' , ,	grados, minutos y segundos de arco
p	página	%	tanto por ciento
pp	páginas	$\text{‰}$	tanto por mil
p.a.	peso atómico	→	véase
p.e.	peso específico		
p.eb.	punto de ebullición		
p. ej.	por ejemplo		
p.f.	punto de fusión		
p.mol.	peso molecular		
Paleont.	paleontología		
Parasit.	parasitología		