



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

**PILA DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO CON
ARQUITECTURA DE CÁTODO ABIERTO**

Tesis que presenta

I.E. Daniel Alejandro Moreno Jiménez

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, Febrero de 2015

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondientes a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida, Yucatán, México. Febrero del 2015



I.E. Daniel Alejandro Moreno Jiménez

El presente trabajo de tesis titulado "Pila de combustible de etanol directo con arquitectura de cátodo abierto", fue realizado por el estudiante Daniel Alejandro Moreno Jiménez en el laboratorio de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Luis Carlos Ordóñez López y la codirección de la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán, en el programa de Maestría en Ciencias en Energía Renovable.



Dr. Manuel Martínez Estevéz

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por el financiamiento otorgado mediante la beca: 345947

Al proyecto FOMIX Quintana Roo “Respaldo energético móvil basado en un sistema híbrido usando tecnología del hidrógeno para casos de desastres naturales” clave: 174895 por el financiamiento de los materiales necesarios para la realización de esta tesis.

Al laboratorio nacional de Brookhaven (Brookhaven National Laboratory, U.S. Department of Energy) por el financiamiento otorgado para la realización de la estancia de investigación.

A mis asesores: el Dr. Luis Carlos Ordoñez López y la Dra. Daniella E. Pacheco Catalán por la oportunidad de trabajar en este proyecto, la asesoría y tiempo.

Al grupo de investigación de BNL, Dr. R. Adzic, Dra. Meng Li, Dr. Kotaro S., y Dr Stovan T por sus conocimientos brindados durante la realización de la estancia.

Al M.C Enrique E. Hernández, al M.C. Romeo Moreno y al Ing. Gustavo E. Martínez por el apoyo técnico en las pruebas de caracterización de las celdas.

A mis revisores de tesis: Dr. Víctor Hugo Ramos Sánchez, Dr. Fernando Hernández Sánchez, Dr. Gonzalo Carrillo Baeza y M.I. Ernesto Ordoñez López por sus valiosas observaciones y comentarios.

Al Ing. Saúl Alexis Heredia por su aportación en el diseño y la construcción de las celdas

Al Ing. Caleb Juárez por su apoyo para pintar los ensambles de la pila

A la Unidad de Energía Renovable del CICY por las instalaciones prestadas para la realización de la experimentación del proyecto.

DEDICATORIA

*A mis abuelos Cori y Rafa, y a mi madre por la libertad y el impulso para seguir
siempre adelante, siempre mejor.*

ÍNDICE

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE	i
Índice de tablas.....	iii
Índice de figuras	iv
Listado de abreviaturas.....	vi
Resumen	vii
Abstract	viii
Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes.....	3
1.1. Celdas de combustible tipo <i>PEM</i>	3
1.2. Celdas de combustible de alcohol directo (CCAD).....	4
1.2.1. Celda de combustible de etanol directo (CCED).....	5
1.2.2. Componentes de una celda de combustible de etanol directo (CCED).....	7
1.2.2.1. Arquitectura de los canales de flujo.....	11
1.2.2.2. Cátodos de auto-respiración.....	15
1.2.2.3. Catalizadores para la electro-oxidación de etanol.....	19
1.2.2.4. Importancia y rendimiento del ensamble electrodo-membrana-electrodo.....	22
1.2.3. Permeación de etanol a través de la membrana.....	30
Hipótesis.....	31
Objetivo general.....	32
Objetivos particulares	32
Capítulo 2. Metodología.....	33
2.1. Procedimiento general para el desarrollo de la pila de combustible.....	33
2.2. Diseños y construcción de platos bipolares	34
2.3. Metodología para la preparación de ensambles EME.....	42
2.3.1. Activación de las membranas	42
2.3.2. Catalizadores utilizados en los ensambles EME.....	42

2.3.2.1. Síntesis del catalizador PtSn/C.....	43
2.3.3. Ensamblados: EME-1, EME-2 y EME-3.....	44
2.4. Activación, condiciones de operación de la celda y caracterización electroquímica de los ensamblados EME.....	48
Capítulo 3. Resultados y discusión de resultados.....	51
3.1. Caracterización de los ensamblados EME.....	51
3.1.1. Comparación del rendimiento electroquímico: EME-1, EME-2 y EME-3a ...	51
3.1.2. Comparación del rendimiento electroquímico del EME-3a y EME-3b: influencia del catalizador y el flujo de aire forzado.....	56
3.2. Rendimiento electroquímico para la pila de combustible de etanol directo con cátodo abierto.....	65
Conclusiones	74
Referencias	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones para los platos bipolares diseñados por S. Giddey <i>et al</i> [25]... 16	16
Tabla 2. Rendimientos reportados en la literatura para celdas de alcohol directo. 28	28
Tabla 3. Especificaciones para el plato anódico de la mono-celda..... 36	36
Tabla 4. Especificaciones para el plato catódico de la mono-celda..... 36	36
Tabla 5. Especificaciones para el plato bipolar anódico. 38	38
Tabla 6. Especificaciones para el cátodo de la pila de combustible. 38	38
Tabla 7. Propiedades del material compuesto para los platos bipolares. 41	41
Tabla 8. Resistencia óhmica determinada mediante EIE potencioestática..... 52	52
Tabla 9. Densidades de potencia de los ensambles EME-3a y EME-3b a 25 °C y 60 °C.. 58	58
Tabla 10. EIE potencioestática: resistencia óhmica para EME-3a y EME-3b. 59	59
Tabla 11. Valores de corriente constante: EIE galvanostática..... 60	60
Tabla 12. Significado físico del coeficiente Y_0 [62]. 62	62
Tabla 13. Valores de los elementos del circuito equivalente para el EME-3a y el EME-3b en AR. 63	63
Tabla 14. Valores de los elementos del circuito equivalente para el EME-3a y el EME-3b en FFA..... 63	63
Tabla 15. Picos de corriente y potencia para mono-celda y pila de 144.4 cm ² de área activa. 73	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del principio de funcionamiento de una CCED [1].	5
Figura 2. Esquema de reacción de la electro-oxidación de etanol.....	6
Figura 3. Arquitectura de una celda de combustible de etanol directo [10].....	7
Figura 4. Pila de combustible, Interconexión entre celdas individuales [13].	9
Figura 5. Ejemplo de diferentes campos de flujo utilizados en celdas tipo PEM [16].....	11
Figura 6. Factores de escalamiento en función del área activa del EME [22].....	14
Figura 7. Diseños de cátodos-abiertos: a) auto-respiración [25]; b) flujo forzado de aire [26].	15
Figura 8. Diseño de los platos bipolares: a) campo de flujo para hidrógeno, b) campo de flujo para el aire, c) vista 3-D del campo de flujo y ranuras de acceso para el aire, d) fotografía del plato bipolar [25].....	17
Figura 9. a) Campo de flujo anódico tipo serpentín y b) campo de flujo catódico de rendija abierta para auto-respiración [37].	18
Figura 10. Esquema de la electro-oxidación de etanol sobre el catalizador de PtSn/C propuesto por S.Q. Song <i>et al.</i>	20
Figura 11. Estructura de la triple unión en el electrodo: electrocatalizador, conductor protónico y conductor electrónico [45].....	22
Figura 12. Esquema de dos métodos de ensamble: a) deposición directamente sobre la membrana y b) deposición sobre los difusores [48].	23
Figura 13. Diagrama del EME propuesto por Chieh-Hao <i>et al</i> [4].....	25
Figura 14. Metodología para la elaboración de la pila de combustible de etanol directo. .	33
Figura 15. Diseño catódico para mono-celda de combustible de etanol directo.	35
Figura 16. Diseño anódico para mono-celda de combustible de etanol directo.	35
Figura 17. Diseño anódico de cuádruple serpentín paralelo para pila de combustible.	37
Figura 18. Diseño de cátodo-abierto para pila de combustible de etanol directo.....	37
Figura 19. Prototipo de mono-celda de combustible de etanol directo con cátodo-abierto: a) diseño asistido por computadora, b) vista del ánodo y c) vista del cátodo.	39
Figura 20. Prototipo de pila de combustible de etanol directo con arquitectura de cátodo abierto.	40
Figura 21. Platos bipolares maquinados material compuesto de grafito/PP.	41
Figura 22. Métodos de ensamble: localización de la capa catalítica para el EME-1.....	45
Figura 23. Métodos de ensamble: localización de la capa catalítica para el EME-2.....	46

Figura 24. Métodos de ensamble: localización de la capa catalítica para el EME-3a y EME-3b.....	46
Figura 25. Dispositivo para impregnación directa sobre la membrana.	47
Figura 26. Operación de la celda: a) auto-respiración; b) flujo forzado de aire.....	49
Figura 27. Curvas de polarización y densidad de potencia para ensambles EME-1, EME-2 y EME-3a: 1.5 mL/min de etanol 1 M, celda a 60 °C en auto-respiración.....	52
Figura 28. Permeación de etanol para los EME-1, EME-2 y EME-3b a temperatura ambiente (25°C): Velocidad de barrido de 2 mVs ⁻¹ , flujo de 1.5 mL/min de etanol 1 M en el ánodo y cátodo inundado con agua desionizada.	54
Figura 29. Curvas de polarización y densidad de potencia para ensambles EME-3a (ánodo: PtRu/C) y EME-3b (ánodo: PtSn/C): 25 °C, auto-respiración y flujo forzado de aire.	56
Figura 30. Curvas de polarización y densidad de potencia para ensambles EME-3a y EME-3b: 60 °C, auto-respiración y flujo forzado.....	58
Figura 31. Espectros de EIE galvanostática para EME-3a y EME-3b en AR y FFA: intervalo de frecuencia de 3 kHz a 0.1 Hz.....	60
Figura 32. Circuitos equivalentes utilizados en el ajuste y simulación de la EIEG:.....	61
Figura 33. Mono-celda de 144.4 cm ² de área activa: Auto-respiración y flujo forzado de aire a 25 °C.....	66
Figura 34. Espectro de EIE galvanostática para mono-celda de 144.4 cm ² a 25 °C en AR.	68
Figura 35. Puntos de presión en el ensamble.	69
Figura 36. Curvas de rendimiento para la pila de combustible de etanol directo con cátodo abierto. 25 °C en auto-respiración.....	70
Figura 37. EIE galvanostática: pila de 20 ensambles, flujo de 20mL/min de etanol 1 M, pila en auto-respiración, corriente fija a 150 mA, amplitud de la corriente de 9 mA, intervalo de frecuencias de 3 kHz a 0.01 Hz, 50 frecuencias.	71
Figura 38. Curvas de rendimiento para la pila en AR y FFA a temperatura ambiente	72

Listado de abreviaturas

AR	Auto-respiración, Auto-respirable
FFA	Flujo Forzado de Aire
RTC	Resistencia a la transferencia de carga
CCAD	Celda de combustible de alcohol directo
CCED	Celda de combustible de etanol directo
PCED	Pila de combustible de etanol directo
EME	Electrodo-Membrana-Electrodo
PEM	Proton exchange membrane o polymer electrolyte membrane
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
MCC	Membrana cubierta de catalizador
EIE	Espectroscopía de impedancia electroquímica
VC	Voltamperometría cíclica
PP	Polipropileno

RESUMEN

Se evaluó la influencia de la localización de la capa catalítica en el desempeño global del ensamble Electro-Membrana-Electrodo (EME) para una celda de combustible de etanol directo con arquitectura de cátodo abierto de 9 cm^2 de área activa, esto mediante la investigación de tres diferentes métodos de manufactura del EME. En todos los casos, se utilizó una carga catalítica constante de 1 mgPtcm^{-2} tanto en ánodo como en cátodo. El EME-1 contiene una capa catalítica de PtRu/C comercial depositada directamente sobre la superficie de la membrana de Nafion® 117 tanto en ánodo como en cátodo. El EME-2 contiene la carga catalítica distribuida en dos capas, una interna depositada directamente sobre la superficie de la membrana y una externa depositada sobre los difusores de tela de carbón. El EME-3 se constituyó, de manera similar, por una capa interna, en este caso, de *Pt-black* (Pt no soportado) depositada sobre la superficie de la membrana y una capa externa anódica de PtRu/C o PtSn/C depositada sobre los difusores de tela de carbón. Adicionalmente, se reportan dos enfoques de operación del cátodo abierto: auto-respiración (AR) y flujo forzado de aire (FFA). Los resultados mostraron que la utilización de multicapas catalíticas ayuda a incrementar la densidad de potencia y corriente mediante una reducción en la resistencia óhmica a causa de un mejor contacto entre los difusores, la capa catalítica y la membrana. El EME-3 mostró que la capa interna de nanopartículas de Pt no soportado promueve un mejor desempeño a través de un significativo incremento en el voltaje a circuito abierto y el aumento en la densidad de corriente de la celda, esto debido a la mitigación de la permeación de etanol y a la disminución del efecto de potenciales mixtos, ya que las nanopartículas de Pt funcionan como una especie de filtro reactivo de etanol. Por otro lado, a partir del análisis de las impedancias galvanostáticas se observó que el uso de PtSn/C como capa catalítica externa anódica (EME-3b) presenta una más rápida cinética de reacción hacia la electro-oxidación de etanol que la capa externa anódica de PtRu/C (MEA-3a), esto aumenta el desempeño de la celda en términos de densidad de potencia y densidad de corriente. Adicionalmente, la utilización del flujo forzado de aire mejora la difusión de oxígeno y disminuye los problemas de transporte de masa en el cátodo. La metodología de preparación del ensamble EME-3b con ánodo de PtSn/C fue utilizada para desarrollar una pila de combustible de etanol directo con cátodo abierto utilizando 20 ensambles EME con área activa de 144.4 cm^2 . Los resultados de la evaluación electroquímica para la pila son comparados con los resultados obtenidos en mono-celda de combustible.

ABSTRACT

The influence of the catalytic layer location on the performance of an open-cathode Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC) was investigated using three different methods of membrane electrode assembly (MEA) manufacturing. An active area of 9 cm^2 was used. A catalytic loading of 1 mgPtcm^{-2} was fixed in both electrodes: anode and cathode. In MEA-1, the catalyst layer (CL) of commercial PtRu/C was deposited directly onto the Nafion® 117 membrane surface on both electrodes anode and cathode. In MEA-2, the catalytic load was distributed into two CL's as follows: An inner CL was placed onto the Nafion® membrane surface and outer CL was located onto the carbon cloth diffuser layer (DL). MEA-3 was prepared using Pt-black electrocatalyst in the inner CL and PtRu/C or PtSn/C as the anodic outer CL. Additionally; we report two operational approaches of the open-cathode DEFC: air-self breathing (ASB) and forced-air convection (FAC). It was found that the combination of multi-catalytic layers helps to improve the power density and current density of the cell through an ohmic resistance reduction due to better contact between DL, CL and membrane. MEA-3 showed that the inner CL of Pt unsupported nanoparticles got higher performance through a significant enhancement of the open circuit potential (OCP) and current density since this Pt nanoparticles acts as a reactive ethanol filter, helping to mitigate the ethanol crossover and the effect of mixed potentials. Furthermore, the outer anodic CL of PtSn/C showed the higher performance in comparison with PtRu/C CL. The improvement was mostly related to the lowest resistance to the charge transfer in the MEA. According to the results in MEA-3 with PtSn/C anode outer CL, the different in the power density between the approaches of ASB and FAC is about 23.8 % at $25\text{ }^\circ\text{C}$ and 34.5 % at $60\text{ }^\circ\text{C}$. The methodology of MEA-manufacturing of the MEA-3 was used to develop an Open-Cathode DEFC Stack using 20 MEAs with 144.4 cm^2 of active area. The electrochemical characterization is shown in comparison with the results recorded in the single cell test.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una creciente demanda de energía a nivel mundial, principalmente relacionada al sector de transporte y electricidad, donde en su gran mayoría es cubierta por medio de combustibles fósiles. Es claro que el alto consumo de combustibles fósiles conlleva a un escenario de rápido agotamiento para el petróleo, principal combustible fósil, y a diversos problemas medio ambientales causados por las emanaciones de contaminantes.

Las celdas de combustible tipo PEM son una buena opción para la generación de energía eléctrica con bajas emisiones contaminantes, estas celdas son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química, contenida en el combustible, en energía eléctrica por medio de reacciones electrocatalíticas. En particular, las celdas de combustible de etanol directo (CCED) tienen amplias ventajas en comparación con otras celdas tipo PEM: el etanol presenta una baja toxicidad, baja permeabilidad y mayor densidad de energía en comparación con metanol, el alcohol más usado en estas celdas. Por utilizar un combustible líquido, como el etanol, la distribución y el transporte se pueden realizar a través de la infraestructura que existe actualmente. Además, el etanol tiene la ventaja de poder obtenerse mediante fermentación de biomasa residual, lo cual introduce el concepto de combustible renovable. De esta manera, las ventajas hacen que se visualice a las CCED como una buena opción para la generación de energía eléctrica a bajas temperaturas de operación. Las CCED son principalmente atractivas para impulsar sistemas de baja potencia en el contexto de aplicaciones portátiles, para promover esto, se requiere de dispositivos simples y pequeños, es decir, sin partes móviles, sin sistemas auxiliares y con una operación pasiva para la alimentación de los reactantes. Sin embargo, la alimentación de oxígeno es todo un reto para lograr la portabilidad. Una opción para resolver los retos de portabilidad es incorporar en los diseños de CCED cátodos abiertos, las celdas con cátodo abierto pueden operar tomando el oxígeno proveniente del aire mediante difusión natural o forzada, sin embargo, el rendimiento puede ser comprometido por la insuficiente alimentación de oxígeno. En este sentido, entender los problemas de transporte de masa de oxígeno y transporte de carga, en este tipo de cátodos, ayudará a desarrollar mejores diseños y alcanzar mayores desempeños.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. Celdas de combustible tipo *PEM*

Las celdas de combustible tipo PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*) utilizan una membrana polimérica como electrolito. Este tipo de celdas teóricamente tienen una alta eficiencia, alrededor de 97 % bajo condiciones reversibles [1].

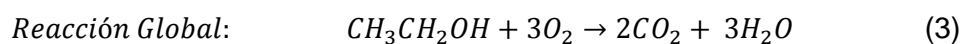
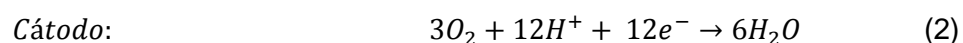
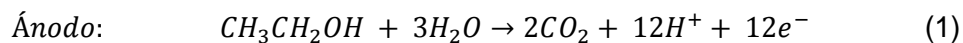
La arquitectura básica de una celda de combustible tipo *PEM* consiste en un ánodo, un cátodo y un electrolito. En el ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación del combustible a partir de la cual se liberan electrones y protones. Estos últimos viajan a través de la membrana polimérica desde el ánodo hacia el cátodo, mientras que los electrones recorren un circuito externo. Por otro lado, en el cátodo, ocurre la reacción de reducción de oxígeno dando lugar a la aparición de agua y calor como únicos sub-productos. Este mecanismo ocurre cuando se utiliza hidrógeno como combustible, sin embargo, es posible utilizar diversos combustibles, entre ellos los alcoholes de bajo peso molecular. El hidrógeno es el combustible más prometedor en celdas debido a su máxima densidad de energía y a sus altas densidades de potencia, sin embargo, aún existen retos por vencer como: su complejo manejo y almacenamiento [2]. Esto retos conduce a buscar combustibles líquidos alternativos que sean fáciles de almacenar y transportar utilizando la infraestructura que existe actualmente. En este sentido, una opción es utilizar alcoholes como etanol o metanol.

1.2. Celdas de combustible de alcohol directo (CCAD)

Cuando el combustible que se utiliza es un alcohol que se electro-oxida directamente en el ánodo, las celdas se nombran: Celdas de Combustible de Alcohol Directo (CCAD o DAFC por sus siglas en inglés). El interés por el uso de las CCAD para la generación de electricidad se ha incrementado debido a que, por ser el alcohol un combustible líquido, se plantea la utilización de la infraestructura ya existente para el transporte y almacenamiento.

Existen diferentes tipos de compuestos orgánicos que pueden ser utilizados en celdas de combustible: ácido fórmico, formaldehído, etilenglicol, n-propanol, etanol y metanol [3], no obstante, de todos estos, los dos últimos han sido mayormente estudiados. El metanol presenta la cinética de reacción más rápida en comparación con otros alcoholes [4]. Sin embargo, presenta una alta toxicidad (es neurotóxico) [2] y adicionalmente se pueden generar problemas medioambientales en relación a su alta miscibilidad con el agua [5]. Por otro lado, el etanol presenta amplias ventajas con respecto al metanol: tiene baja toxicidad y baja permeabilidad a través de la membrana de intercambio protónico [6] presenta una mayor densidad de energía a temperatura ambiente (1325.31 kJ/mol el etanol [2] y 702 kJ/mol [7] el metanol) y puede ser producido a través de la fermentación de biomasa [4]. Por ello, se puede visualizar a las celdas de combustible de etanol directo como una opción promisoría para la generación de energía con el mínimo impacto medio ambiental.

Idealmente en las celdas de combustible, el alcohol se oxidaría completamente hasta CO_2 liberando 12 electrones de acuerdo a las siguientes reacciones:



1.2.1. Celda de combustible de etanol directo (CCED)

El potencial estándar de la reacción de electro-oxidación de etanol es de 0.084 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno). Calculando a partir de datos termodinámicos de la energía estándar de formación ΔG^f_i se tiene:

$$-\Delta G^\circ = 2\Delta G^f_{CO_2} - \Delta G^f_{C_2H_5OH} - 3\Delta G^f_{H_2O} \quad (4)$$

$$-\Delta G^\circ = \left(\frac{kJ}{mol}\right) = -(2 \times 394.4) + 174.8 + (3 \times 237.1) = 97.3 \quad (5)$$

Dando un potencial estándar de: $E^\circ a = -\frac{\Delta G^\circ}{12F} = \frac{97.3 \times 10^3}{12 \times 96485} = 0.084 \text{ V vs ENH}$ [1]

En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno correspondiente a un potencial estándar de $E^\circ c = 1.229 \text{ V vs ENH}$

Entonces, el potencial estándar global de la celda será: $E^\circ = E^\circ c - E^\circ a = 1.229 - 0.084 = 1.145 \text{ V}$ [1].

En la Figura 1 se puede observar un esquema del principio de funcionamiento de una CCED.

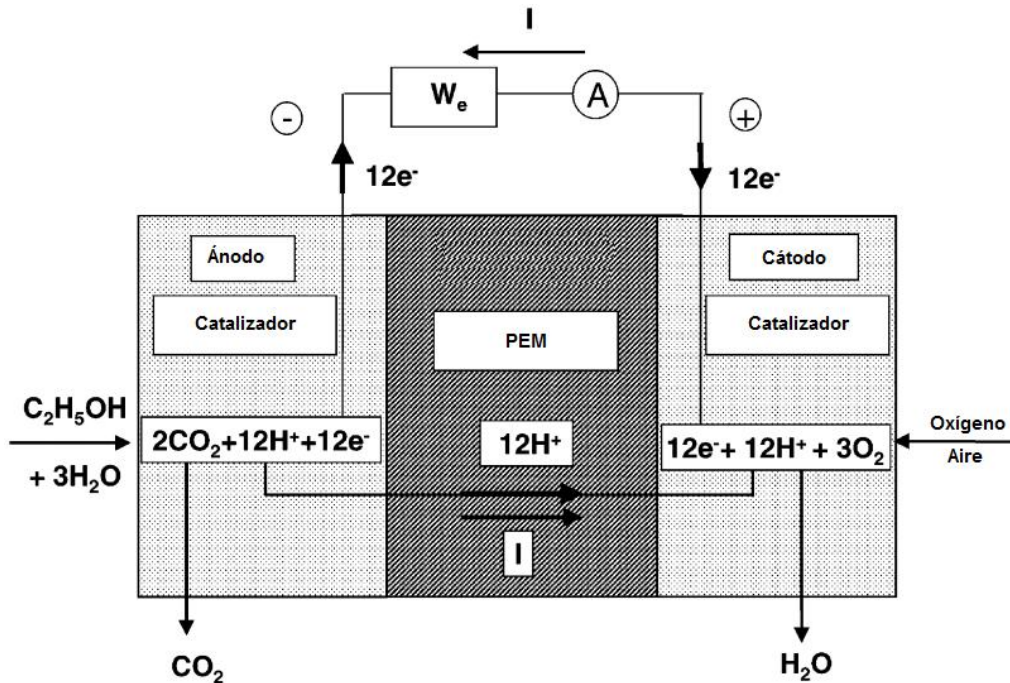


Figura 1. Esquema del principio de funcionamiento de una CCED [1].

La eficiencia y los potenciales teóricos (1.145 V) para las celdas de etanol son altos, sin embargo, experimentalmente existen retos por vencer en cuanto al rendimiento global de la celda, por ejemplo: 1) mejorar la cinética anódica, 2) evitar el envenenamiento de los catalizadores debido a intermediarios de reacción y 3) disminuir la permeación de etanol a través de la membrana (*Crossover* en inglés) [4]. El mecanismo de la reacción de electro-oxidación de etanol es complejo con varias rutas y pasos intermedios en los cuales se producen distintas especies. Se ha observado que a temperaturas altas (arriba de 100 °C) las CCED dan un mejor rendimiento con una mayor formación de CO₂ como producto final de la oxidación. Por el contrario, a temperaturas por debajo de los 100 °C ocurren reacciones paralelas y consecutivas [8] en las que predominan especies como el acetaldehído y el ácido acético (Figura 2).

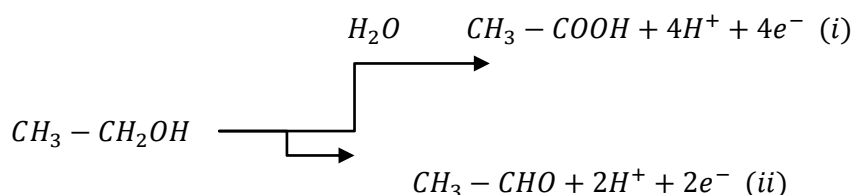


Figura 2. Esquema de reacción de la electro-oxidación de etanol.

En la reacción (i) ocurre la formación de ácido acético a potenciales mayores a 0.8 V vs ENH [8, 9]. La reacción (ii) presenta una formación de acetaldehído a potenciales menores a 0.6 V vs ENH [9]. Para potenciales menores a 0.8 V vs ENH ocurre la adsorción de etanol en el platino por medio del carbón presente en los grupos funcionales del alcohol. Esta adsorción conlleva a una disociación de C-H con la transferencia de un electrón (paso 1). Los intermediarios adsorbidos, pueden desorberse y conducir hacia acetaldehído con el desprendimiento o transferencia de otro electrón (paso 2) [9]. Existe la alternativa de que un segundo hidrógeno sea eliminado por medio de un ataque nucleofílico de un oxígeno proveniente del H₂O (paso 2) y la especie que resultará adsorbida será un acetilo, la cual puede llevar hacia un siguiente paso que es CO_{ads} y a un metilo adsorbido (CH_{3ads}), en donde el CO_{ads} es un intermediario de reacción [9] capaz de envenenar el electrodo.

Es pertinente mencionar que a potenciales mayores a 0.8 V vs ENH, la selectividad se va hacia la producción de ácido acético ya que el potencial se sitúa en la llamada “región de oxígeno” en donde se presenta un oxígeno extra, proveniente de especies oxigenadas de Pt (OH^- , $-\text{OOH}$). Dicho oxígeno extra es requerido para que la reacción se conduzca hasta ácido acético [9].

1.2.2. Componentes de una celda de combustible de etanol directo (CCED)

En la Figura 3 se puede observar la arquitectura de una celda de combustible de etanol directo.

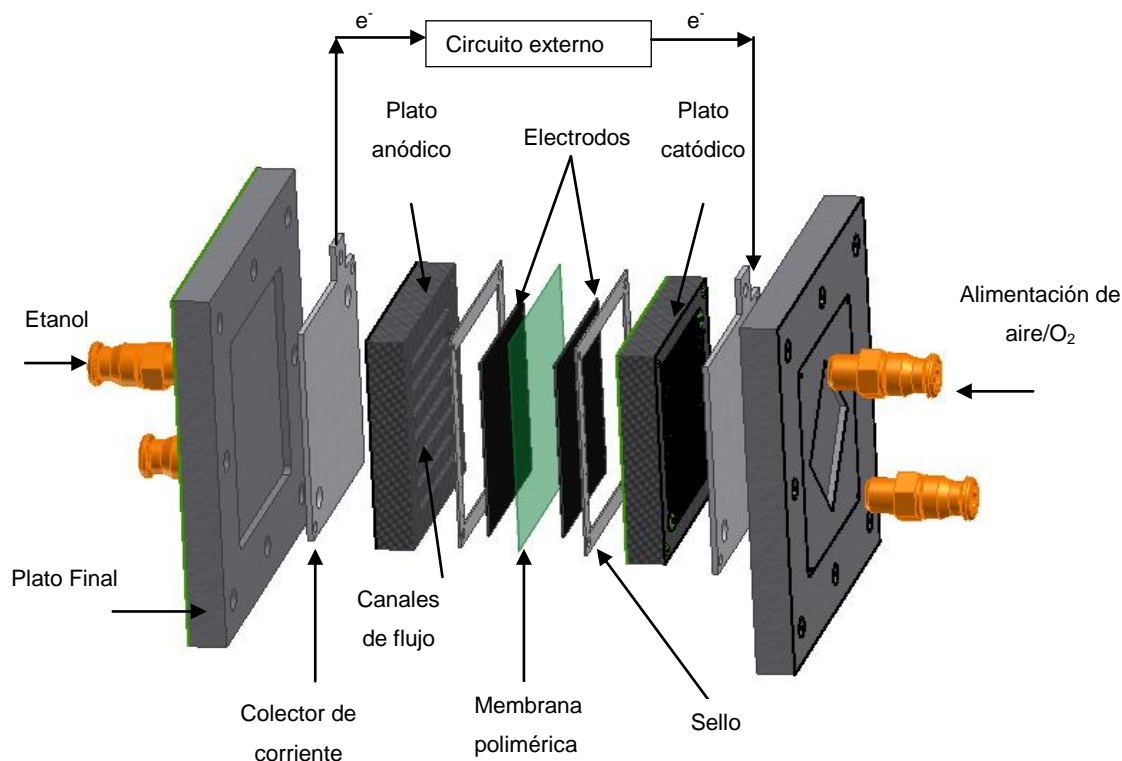


Figura 3. Arquitectura de una celda de combustible de etanol directo [10].

Los platos finales sirven para brindar un soporte mecánico a la celda, compactarla y mantener unidas todas sus partes. Estos platos pueden estar fabricados de diferentes metales, regularmente de aluminio o bien pueden ser polímeros como el acrílico o el nylon de la marca nylamid®. En general, para los platos finales, se busca un material que presente un balance entre la resistencia mecánica a flexión y compresión y el peso.

Los colectores de corriente, como su nombre lo indica, recolectan los electrones producidos mediante las reacciones electroquímicas. Son elaborados con un material con una alta conductividad eléctrica, regularmente de cobre o aluminio. Para seleccionar el material con que se fabrican se debe considerar la relación costo-conductividad.

Los platos bipolares, los cuales son llamados así debido a que en una cara del plato se encuentra el ánodo y en la otra cara el cátodo. Permiten la conexión de una serie de celdas individuales para formar una pila de combustible. Estos abarcan una importante área en la investigación en celdas, ya que representan cerca del 80 % del peso total de una pila y el 45 % del costo de esta misma [11]. Las funciones que cumplen los platos bipolares son:

- Distribuir uniformemente los flujos de combustible y oxígeno a través toda el área activa
- Transferir el calor a través del área activa
- Conducir la corriente (interconexión entre las celdas individuales de una pila)
- Proporcionar el contacto eléctrico con la capa difusora [12]
- Manejo y distribución del agua que se forma a partir de la reacción en el cátodo [12]
- Prevenir fugas
- Separar las celdas individuales en una pila

La Figura 4 muestra una pila de combustible con tres ensambles Electro-Membrana-Electrodo.

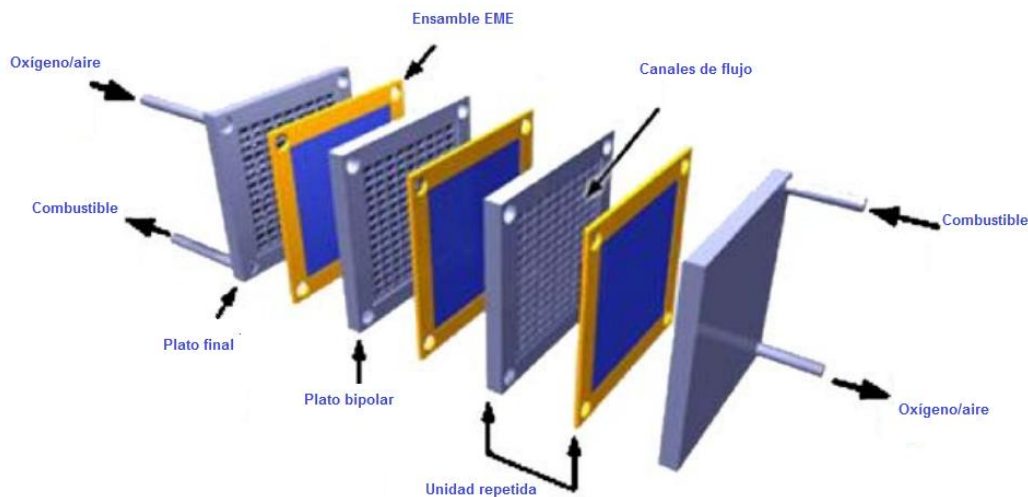


Figura 4. Pila de combustible, Interconexión entre celdas individuales [13].

El material de los platos bipolares no debe contener componentes que pueda envenenar el catalizador o dañar la membrana [14]. Se han utilizado diversos materiales como: grafito, materiales compuestos de grafito con polímero, acero inoxidable, aluminio, níquel, cobre y titanio [14, 15]. El grafito de alta pureza ha mostrado ser un excelente material para la manufactura de platos bipolares, no obstante, el costo y el proceso complejo de procesamiento para la fabricación de los platos bipolares complican su uso en una producción a gran escala [14, 15]. Los materiales compuestos de grafito con polímero en los que se utiliza una matriz termoplástica o termoestable tienen una buena resistencia a la corrosión y bajo peso. Adicionalmente, los platos bipolares elaborados con materiales compuestos pueden ser manufacturados a menor costo mediante los procesos de moldeo por compresión, transferencia o moldeo por inyección. Como matriz polimérica se han estudiado: el polipropileno (PP), polisulfuro de fenileno (PPS), polifluoruro de vinilideno (PVDF) y las resinas fenólicas [15]. Las investigaciones recientes se han centrado en encontrar materiales compuestos que maximicen la conductividad eléctrica al incorporar materiales a base de carbón como rellenos conductores, como por ejemplo: el negro de humo (CB, por sus siglas en inglés), nanotubos de pared múltiple o simple y fibras de carbono, en donde la red conductora y la resistencia mecánica del compuesto dependen del contenido, morfología, proceso y tamaño de las partículas utilizadas como relleno [15].

La configuración o arquitectura de los campos de los canales de flujo es otro tema de gran importancia en el desempeño de la celda. Debido a que una parte del presente trabajo se enfoca al diseño de una pila de combustible, es importante dedicar una sección a la configuración de los canales de flujo (sección 1.2.2.1).

Los sellos se elaboran generalmente, con materiales a base de silicón, sus funciones son evitar fugas de reactivos en la celda de combustible y separar dieléctricamente el ánodo del cátodo. El grosor debe ser óptimo de tal manera que el difusor tenga un buen contacto eléctrico con los platos bipolares. Para definir las dimensiones del sello se debe considerar el grosor de la capa catalítica y de la capa difusora de gases, así como los índices de compresión de los materiales y la deformación de los mismos.

El núcleo de la celda es el ensamble Electrodo-Membrana-Electrodo (EME). Este se conforma por una membrana de intercambio protónico que funciona como electrolito y dos electrodos: ánodo y cátodo. Estos electrodos constan de una capa catalítica usualmente de Pt/C y una capa difusora de reactantes, normalmente de tela o papel carbón. La estructura del electrodo y en general del ensamble es compleja. El rendimiento global de la celda de combustible depende, en gran medida, de la composición y método de fabricación de este ensamble. En la sección 1.2.2.4 se describirá ampliamente la estructura del electrodo y los métodos de preparación del ensamble.

1.2.2.1. Arquitectura de los canales de flujo

Los platos bipolares pueden tener diferentes configuraciones en los campos de flujo, algunas de las más básicas son: a) canales en paralelo, b) serpentin, c) serpentin paralelo, d) reja o rejilla y e) canales paralelos y alargados (Figura 5) [16].

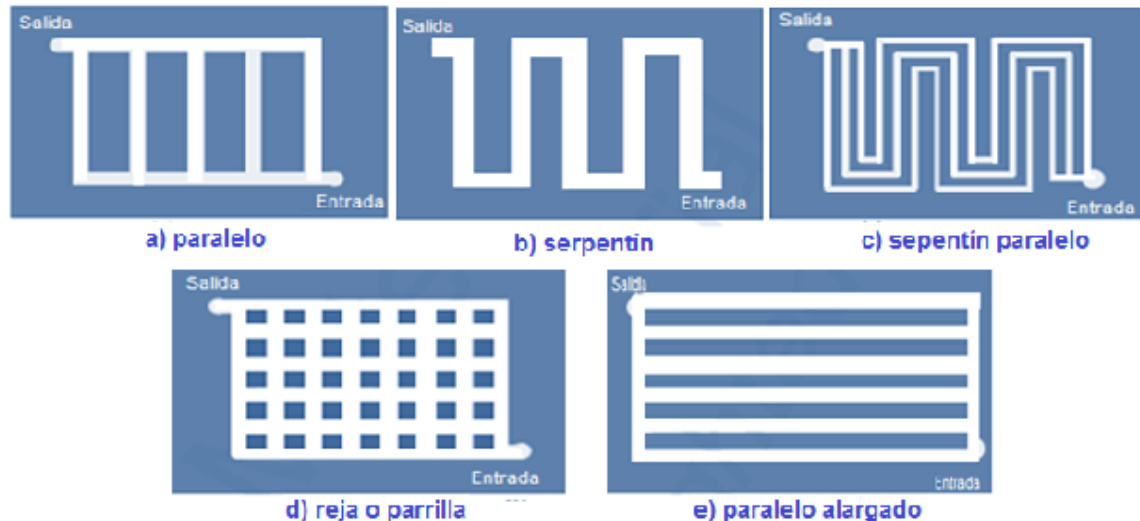


Figura 5. Ejemplo de diferentes campos de flujo utilizados en celdas tipo PEM [16].

Diversos trabajos han estudiado el diseño del campo de flujo en celdas de combustible tipo PEM [13, 17, 18], en general este debe ser de tal forma que las caídas de presión a través de la geometría sean mínimas, además de mantener una distribución uniforme del combustible a través de toda el área activa de reacción.

P. Argyropoulos *et al* [17], menciona que existen factores específicos que influyen en el comportamiento de las caídas de presión en el campo de flujo: 1) caída de presión debido a pérdidas por fricción y 2) caídas de presión debido a cambios de dirección del canal o en la forma de la geometría de flujo o el volumen del sistema. Adicionalmente, existen dos factores importantes que determinan la distribución del flujo de entrada y salida: 1) la inercia del fluido, la cual corresponde al cambio de velocidad y se puede visualizar fácilmente en los distribuidores en donde la velocidad cambia debido a que el reactante está fluyendo a lo largo de los canales de flujo, entonces su velocidad longitudinal decrece

a causa del volumen del fluido que se descarga a los costados a través de las entradas de los canales de flujo, 2) la fricción del fluido con las paredes de los canales de flujo.

En celdas de etanol directo normalmente se emplean configuraciones de serpentín paralelo debido a que presentan menores caídas de presión considerando reactantes líquidos [10]. Las caídas de presión en la geometría de un plato bipolar dependen de la configuración del serpentín, el diámetro hidráulico del canal y las curvaturas [19]. El análisis de las caídas de presión y el perfil de velocidades del fluido se puede realizar mediante simulación del flujo mediante el método de volúmenes finitos en un programa computacional como ANSYS Fluent®. El método de volumen finito consiste en discretizar o dividir una geometría en un conjunto de pequeños elementos interconectados por nodos, esto permite formular ecuaciones para cada elemento y encontrar una aproximación para toda la geometría. ANSYS Fluent® resuelve las ecuaciones de conservación de masa y *momentum* para encontrar la velocidad del fluido a partir de ciertas condiciones de frontera [20]. De esta forma se puede estudiar la dinámica de fluidos en diferentes topologías de canales de flujo.

En un estudio previo se encontró que para los platos de una mono-celda diseñados para flujos de etanol con una topología de triple serpentín paralelo con área de estudio de 5 x 5 cm, las caídas de presión se sitúan en 5.23 Pa con un número máximo de Reynolds de 5.8 y una velocidad máxima de la solución de etanol de 8×10^{-3} m/s [21]. Del Rio Rivera [10], simuló campos de flujo para una pila de combustible de etanol directo, en su trabajo propuso diferentes topologías y realizó dinámica computacional de fluidos por medio de ANSYS Fluent® para evaluar los perfiles de velocidad y caídas de presión. Del Rio Rivera, encontró que el diámetro de curvatura óptima en los canales de flujo está alrededor de 2 mm, lo que concuerda con el diámetro de curvatura encontrado por S. Maharudrayya *et al* [19]. La velocidad máxima del flujo que reporta Del Rio Rivera para el diseño que utilizó en la manufactura de una pila de combustible con platos de área activa de 8 x 8 cm fue de 6×10^{-4} ms⁻¹ con número de Reynolds de 5.1 y caída de presión total de 1.43 kPa.

S. Squadrino *et al* [22]., desarrollaron una metodología para acercarse al diseño y escalamiento de una celda de combustible con parámetros generales que después se pueden ir refinando para cada investigación en particular. Utilizaron un *software* llamado “FDES”, este programa utiliza un algoritmo para generar todos los diseños de campos de flujo permitidos por las restricciones geométricas impuestas y selecciona las que

concuerdan con el comportamiento requerido del fluido, para validar el estudio realizaron un escalamiento de la geometría de serpentín simple de 5 cm² de área activa a 125 cm², tomando en cuenta: el número y ancho de los canales (α_i), diseño del EME (β_i), caídas de presión, aspectos dinámicos del fluido (γ_i) y el área activa del ensamble electrodo-membrana-electrodo (AMEA por sus siglas en inglés), el algoritmo genera y selecciona el diseño de los canales de flujo, por ejemplo: en la Figura 6a se muestra el comportamiento de los parámetros (α_1 y α_2) relacionados con el ancho y número de sub-canales paralelos en cada serpentín con respecto al área activa del EME (AMEA), el número de sub-canales (α_2) incrementa de 1 a 2, 3, 4 y 5 conforme aumenta el área activa de reacción, el ancho de los canales (α_1) incrementa para cada valor de (α_2), de esto concluyen que el simple serpentín puede ser considerado únicamente para áreas activas menores a 15 cm², como siguiente ejemplo: en la Figura 6b se muestra el comportamiento de los parámetros (β_1 y β_2) relacionados con el área de reacción y factor de cobertura respectivamente, β_1 tiene valores entre 1 y 1.35 y se relaciona con el ancho de los sub-canales(α_1); entonces, si se considera la tendencia gradual de α_1 para cada α_2 de la Figura 6a, cuando α_1 y el área activa del EME incrementan, β_1 incrementa también, mientras que si α_1 es constante y el área activa del EME incrementa, β_1 decrece, este comportamiento sigue una tendencia en zig-zag, por otro lado, en la Figura 6c se observan los resultados para los aspectos dinámicos del fluido en el campo de flujo, en este caso, cuando incrementa el área activa del EME las caídas de presión γ_1 incrementan si α_1 se mantiene constante y el largo del serpentín (N) incrementa. Por el contrario, cuando N es constante y α_1 incrementa, la caída de presión decrece y los parámetros de velocidad de entrada γ_2 y número de Reynolds γ_2 incrementan.

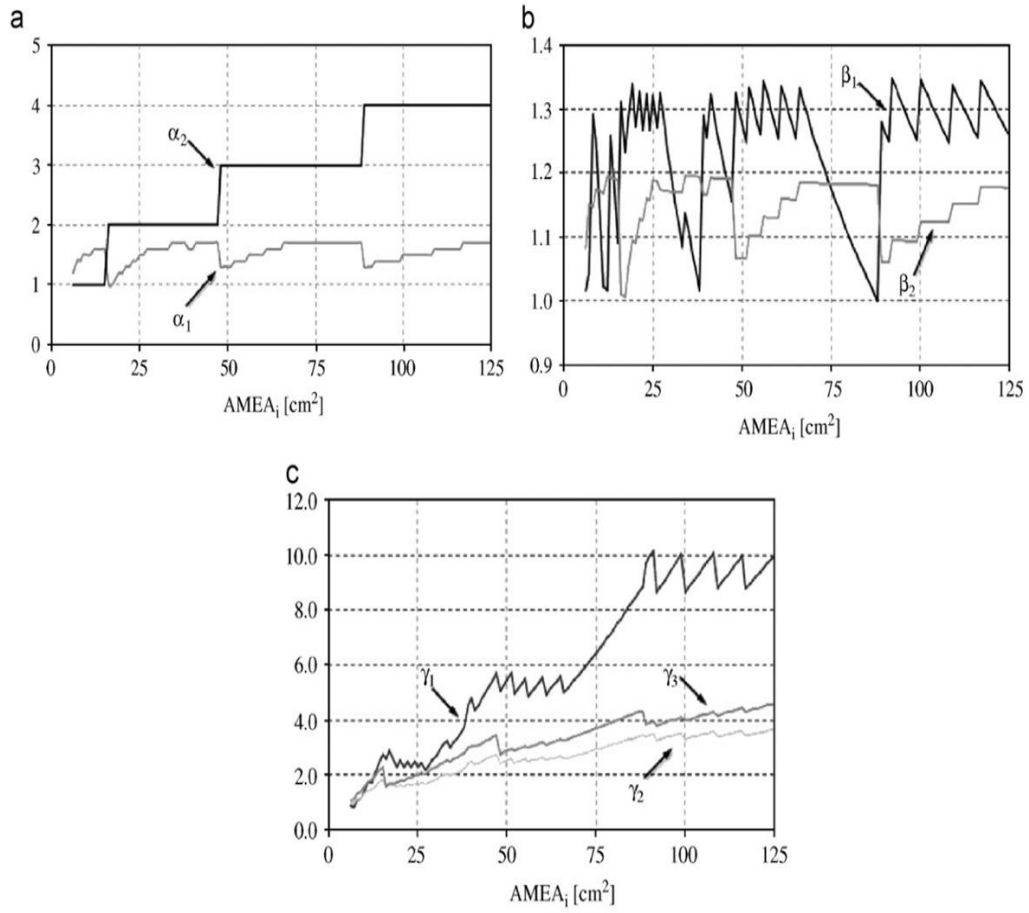


Figura 6. Factores de escalamiento en función del área activa del EME [22].

1.2.2.2. Cátodos de auto-respiración

Las celdas de combustible de etanol directo son atractivas principalmente para aplicaciones portátiles, sin embargo, la alimentación de oxígeno al cátodo representa un reto para lograr la portabilidad, ya que generalmente se requiere de bombas para controlar los flujos de reactantes. Una opción para lograr la portabilidad es incorporar en los nuevos diseños de las CCED cátodos abiertos que permitan operar utilizando el oxígeno proveniente del aire a condiciones atmosféricas. Se plantean dos enfoques de operación con cátodos abiertos (Figura 7):

- Auto-respiración: toman el oxígeno proveniente del aire por medio de difusión [23].
- Flujo forzado de aire: se utiliza un ventilador para forzar la convección del aire hacia los canales [24].

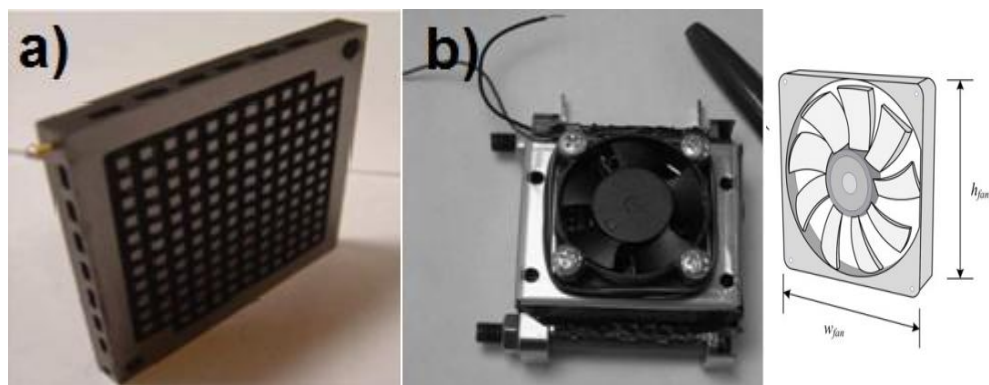


Figura 7. Diseños de cátodos-abiertos: a) auto-respiración [25]; b) flujo forzado de aire [26].

El enfoque de operación con auto-respiración es sumamente atractivo, aunque este puede disminuir el rendimiento total de la celda. Uno de los principales problemas es la lenta difusión de oxígeno y, por otro lado, las dificultades en el manejo del agua [23]. El enfoque de operación con flujo forzado de aire puede alcanzar un mejor rendimiento en comparación con el modo de operación en auto-respiración [27]. Sin embargo, debe existir un balance óptimo en el flujo de aire, ya que un exceso puede reducir la temperatura promedio de la pila, causando así, un decremento en la velocidad de reacción electroquímica [28]. Por otro lado, se ha reportado que la conductividad iónica de la membrana de Nafion® 117 experimenta una reducción importante cuando la humedad

relativa está por debajo del 100 % [29]. En cátodos abiertos, el oxígeno se toma del aire a condiciones ambientales, es probable que la humedad relativa del cátodo esté en dependencia de dichas condiciones ambientales y sea diferente al 100 %, entonces, las celdas con cátodo abierto podrían presentar una limitación para alcanzar conductividades similares a las alcanzadas en celdas con cátodos cerrados. Sin embargo, en el enfoque de portabilidad el cátodo abierto es una tendencia que se está siguiendo en la actualidad [28] y es por esto que diversos trabajos se relacionan con arquitecturas de cátodo abierto [2, 23, 25, 28, 30-36].

S. Giddey *et al* [25]., reportan el diseño de una pila de combustible de 12.2 W (4.07V/3A) con cátodo abierto (Tabla 1 y Figura 8), en esta pila utilizaron grafito de alta conductividad eléctrica como material para los platos bipolares, configuraciones de campo de flujo con un ancho de canales y profundidad de 1 mm en el ánodo, en el cátodo utilizaron una configuración de columnas con profundidad de 3 mm y separación entre columnas de 2 mm, cabe resaltar que el perímetro del plato conserva la superficie de grafito lo cual funciona como soporte para los sellos y la membrana evitando puntos sin presión al ensamblar y evitando posibles fugas de combustible, en el diseño alcanzaron una máxima densidad de potencia de 81 mW/cm² con valores de resistencia óhmica de 1.15 a 1.17 Ωcm² y una eficiencia eléctrica en términos diferencia de potencial de 45 %, donde se identificaron fuentes de pérdidas en la eficiencia a causa de la disipación de calor (27-33 %) y pérdidas por el efecto del enfriamiento (15%) que es causado por la evaporación de agua en cátodos abiertos.

Tabla 1. Especificaciones para los platos bipolares diseñados por S. Giddey *et al* [25].

Densidad	3 g/cm ³
Conductividad	715 S/cm
Resistencia a la flexión	67 MPa
Conductividad térmica	85 W/mK
Dimensiones	6 mm X 60 mm X 60 mm
Diseño anódico	Doble serpentín paralelo
Área activa	50 mm X50 mm
Número de canales anódicos	36
Ancho y profundidad de canales anódicos	1 mm
Número de filas y columnas del cátodo	12 X12
Sección transversal de cuadros	2 mm X 2 mm
Profundidad de canales catódicos	3 mm
Separación entre canales	2 mm

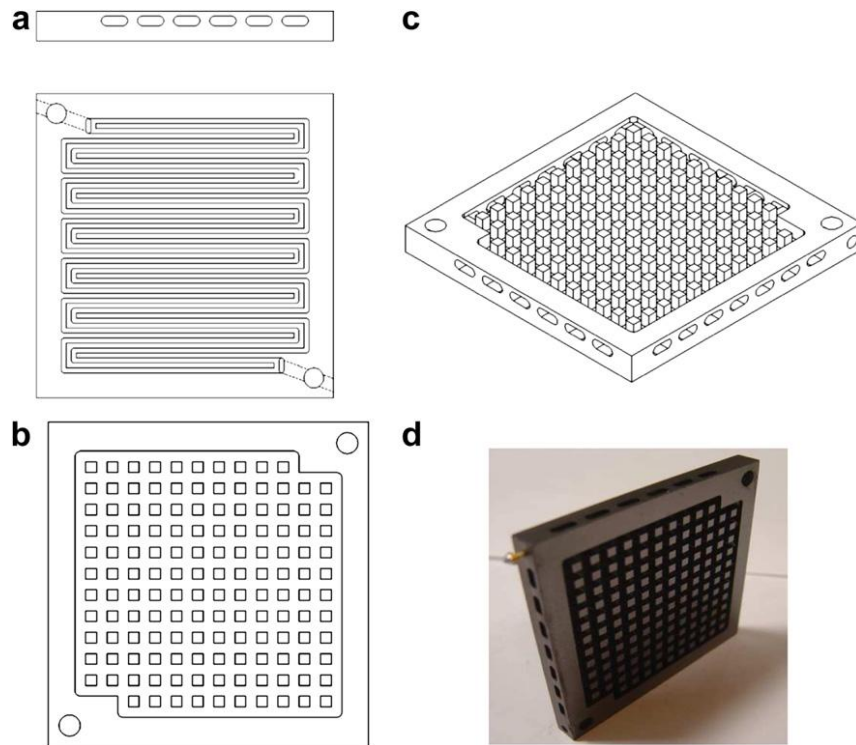


Figura 8. Diseño de los platos bipolares: a) campo de flujo para hidrógeno, b) campo de flujo para el aire, c) vista 3-D del campo de flujo y ranuras de acceso para el aire, d) fotografía del plato bipolar [25].

Guo-Bin *et al* [37]., estudiaron el comportamiento de una pila de combustible de 6 celdas tipo PEM con auto-alimentación de aire utilizando un diseño con área activa de 5 X 5 cm, un porcentaje de área del campo de flujo de 52.61 % para el plato anódico (Figura 9a) y 23 % para el catódico (Figura 9b). Guo-Bin *et al* [37]., utilizaron ensambles EME con una carga catalítica anódica de 0.4 mgcm^{-2} y una carga catalítica catódica de 0.6 mgcm^{-2} , en la investigación evaluaron el efecto de la humedad relativa en el rendimiento de la pila y observaron que en general el rendimiento incrementa conforme incrementa la humedad relativa y que para una humedad relativa igual o mayor a 55 % la celda opera con un voltaje estable, a partir de esto concluyen que el efecto negativo del bajo porcentaje de humedad relativa es atribuido a un decremento en la conductividad iónica del Nafion® a bajos porcentajes de humidificación. Guo-Bin *et al* [37]., reportan una potencia máxima de 25 W.

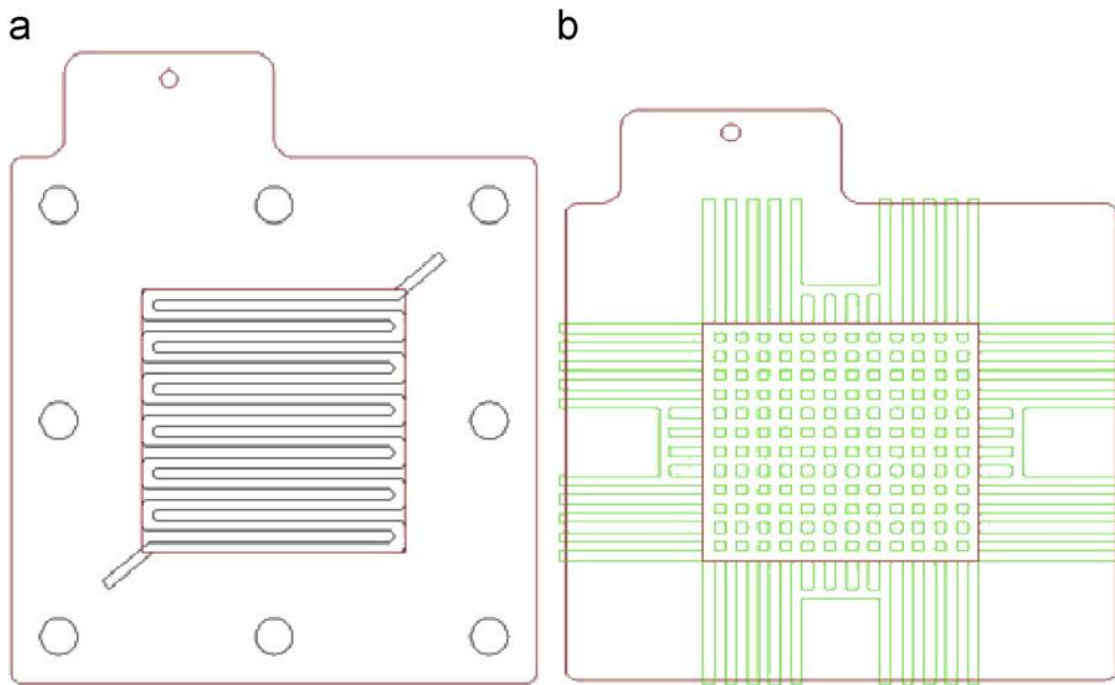


Figura 9. a) Campo de flujo anódico tipo serpiente y b) campo de flujo catódico de rendija abierta para auto-respiración [37].

Por otro lado, se observó que la configuración de cátodo abierto podría favorecer la remoción de agua del cátodo y prevenir las pérdidas por inundación en el electrodo, lo cual, es un factor importante que afecta el rendimiento global de la celda [31]. Sin embargo, se debe considerar una óptima relación entre el contacto eléctrico y el área abierta del cátodo. El alto porcentaje de área abierta puede causar incrementos en la resistencia óhmica [23]. De manera opuesta, un bajo porcentaje de área abierta a la atmósfera conlleva a problemas de transferencia de masa debido a escasos espacios para la difusión de oxígeno [30].

1.2.2.3. Catalizadores para la electro-oxidación de etanol

La efectividad de un catalizador se puede describir en términos de su capacidad para electro-oxidar etanol directamente hacia CO_2 . El Pt es el mejor catalizador para etanol, sin embargo, su actividad tiende a disminuir con el tiempo a causa del envenenamiento con intermediarios de reacción, como el CO, que se adsorbe fuertemente en la superficie de Pt [5]. Para evitar o mitigar este efecto se ha investigado la adición de un segundo o tercer metal que modifique la superficie del platino favoreciendo la completa oxidación de etanol y evitando el rápido envenenamiento. Se ha estudiado la incorporación de metales como Ru, Sn, Mo y Rh. Los materiales de PtSn y PtRu, en óptimas composiciones y estructuras, han mostrado mejorar la actividad hacia la electro-oxidación de etanol en comparación con otros catalizadores [38]. El material bimetálico de PtSn presenta un rendimiento superior en comparación a PtRu en términos de electro-oxidación de etanol [4, 39], aunado a esto, el Sn tiene menor precio en el mercado que el Ru y su uso reduciría el costo global de la CCED.

S.Q. Song *et al* [39]., mencionan que para diferentes catalizadores bimetálicos se observa la siguiente tendencia en el rendimiento en términos de electro-oxidación de etanol: PtSn/C > PtRu/C > PtW/C > PtPd/C > Pt/C. Por otro lado, V. Celorrio R [40]., menciona que los catalizadores ternarios de PtRuM, siendo M un tercer metal, han presentado una mejor actividad que los bimetálicos de PtRu, y los catalizadores ternarios de PtSnM siendo M un tercer metal como por ejemplo: Ir [41] y Rh [42] han presentado una mejor actividad que los bimetálicos de PtSn.

El aumento en la actividad con PtSn/C se puede explicar en términos de una mejor selectividad para electro-oxidar etanol hacia ácido acético, la selectividad de PtSn/C es aproximadamente de 95% hacia ácido acético y 5 % hacia acetaldehído, por otro lado, la selectividad del PtRu/C hacia ácido acético es de aproximadamente 73.1% y 26.9% hacia acetaldehído [39], la oxidación hacia ácido acético libera más electrones que la de acetaldehído, por lo cual, se espera un mayor rendimiento con catalizadores basados en PtSn.

La Figura 10 muestra el mecanismo de reacción del Sn como promotor en la actividad de Pt hacia la electro-oxidación de etanol propuesto por S.Q. Song *et al* [39]., en el mecanismo se asume que el primer paso es la adsorción de etanol sobre los sitios de Pt, posteriormente, a más bajos potenciales que para Pt se comienzan a formar especies OH^-

sobre la superficie del Sn, las cuales ayudan a oxidar las especies intermediarias adsorbida en los sitios catalíticos de platino, como por ejemplo: $\text{Pt-CO-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ y $\text{Pt-CO} \rightarrow \text{CO}_2$ de acuerdo al efecto bifuncional [39].

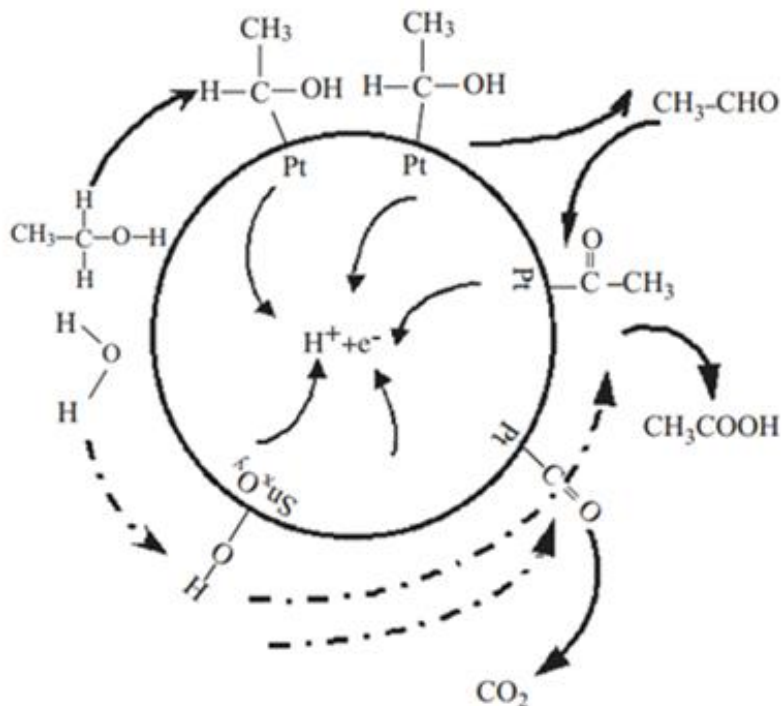


Figura 10. Esquema de la electro-oxidación de etanol sobre el catalizador de PtSn/C propuesto por S.Q. Song *et al.*

El grado de aleación del PtSn afecta la actividad hacia la reacción de oxidación de etanol. Se ha reportado que con una mayor proporción de Sn en estado oxidado y sin formar una aleación con el Pt se promueve el rendimiento del ánodo de una CCED [43]. El SnO₂ provee especies OH⁻, formadas a partir de la electro-disociación del agua a potenciales más bajos que el Pt por si solo [44]. Esta activación de la superficie permite que los intermediarios como el CO reaccionen con las especies OH⁻ a los alrededores de las partículas de Pt, de esta forma se promueve la liberación de sitios activos y la mejora en el rendimiento [43]. Las especies OH⁻ se relacionan mayormente a una fase separada de Pt-SnO₂ que a la fase en aleación entre Pt y Sn [44].

Otra propuesta del incremento en la actividad del PtSn hacia la oxidación de etanol es explicada mediante un efecto ligante donde el Sn baja la energía de adsorción del CO_{ads}

en los sitios de Pt, aumenta la difusión de las especies CO_{ads} y se incrementa la frecuencia de colisiones con especies OH_{ads} [44].

Mingyuan Zhu *et al* [43]., evaluaron el efecto del grado de aleación del Pt-Sn sintetizado mediante reducción por NaBH_4 y etilenglicol (EG) en la actividad para la oxidación de etanol, mediante espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) describen el porcentaje de SnO_2 existente en la superficie del material y lo relacionan con el grado de aleación entre Pt-Sn, en el estudio mencionan que una mayor cantidad de especies oxidadas de Sn en la superficie refleja un menor grado de aleación, también reportan que los catalizadores sintetizados mediante reducción por NaBH_4 , en comparación con los catalizadores sintetizados mediante EG, muestran un bajo contenido de Sn oxidado en la superficie atribuido a una mayor capacidad reductora del NaBH_4 , por otro lado, mencionan que el catalizador PtSnO_2/C , con un bajo grado de aleación entre Pt-Sn, promueve la reacción hacia ácido acético y el PtSn/C con un alto grado de aleación entre Pt-Sn, promueve la actividad global para la oxidación de etanol, en conjunto proponen que el SnO_2 oxida los intermediarios adsorbidos hacia ácido acético proporcionando especies OH^- de acuerdo a un mecanismo bi-funcional, mientras que la fase aleada de PtSn acelera la velocidad de deshidrogenación de etanol hacia acetaldehído de acuerdo a un efecto electrónico.

1.2.2.4. Importancia y rendimientos del ensamble electrodo-membrana-electrodo

Uno de los puntos más importantes que influye en el rendimiento total de una celda es el procedimiento de manufactura del ensamble Electrodo-Membrana-Electrodo (EME). De esta manera, para mejorar el rendimiento de un EME es necesario encontrar la composición óptima de la microestructura de la capa catalítica, es decir, la correcta interacción entre el reactante (líquido o gas), el sitio catalítico, el electrolito y el poro, esto es la interacción en la triple unión (Figura 11) que se refiere al conductor protónico, conductor electrónico y electrocatalizador.

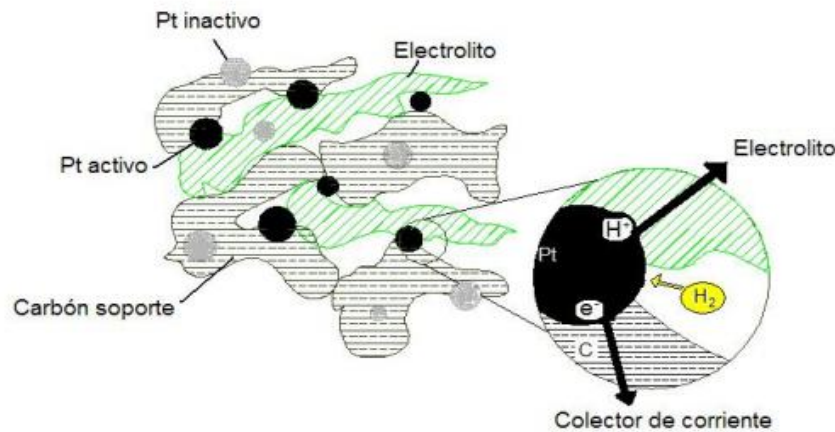


Figura 11. Estructura de la triple unión en el electrodo: electrocatalizador, conductor protónico y conductor electrónico [45].

En el EME se pueden considerar tres procesos básicos de transporte: 1) transporte protónico entre la membrana y el catalizador, 2) electrónico entre el colector de corriente y los electrodos y 3) el transporte de reactantes y productos entre la capa catalítica y los canales de flujo [46]. En general, se puede considerar dos aspectos que influyen en el rendimiento global de un ensamble: los componentes y la manera de ensamblarlos [46]. Es importante obtener un buen contacto entre la membrana, la capa difusora de gases y la capa catalítica.

La microestructura de la capa catalítica es fuertemente dependiente de la composición de la tinta catalítica y del método de deposición de esta. Básicamente se puede considerar dos métodos para ensamblar: a) la aplicación de la capa catalítica directamente sobre la membrana seguida del prensado de la capa difusora (se le puede llamar membrana cubierta de catalizador, MCC) y b) La aplicación de la tinta catalítica sobre los difusores seguido de la adición o prensado a la membrana [47] (Figura 12).

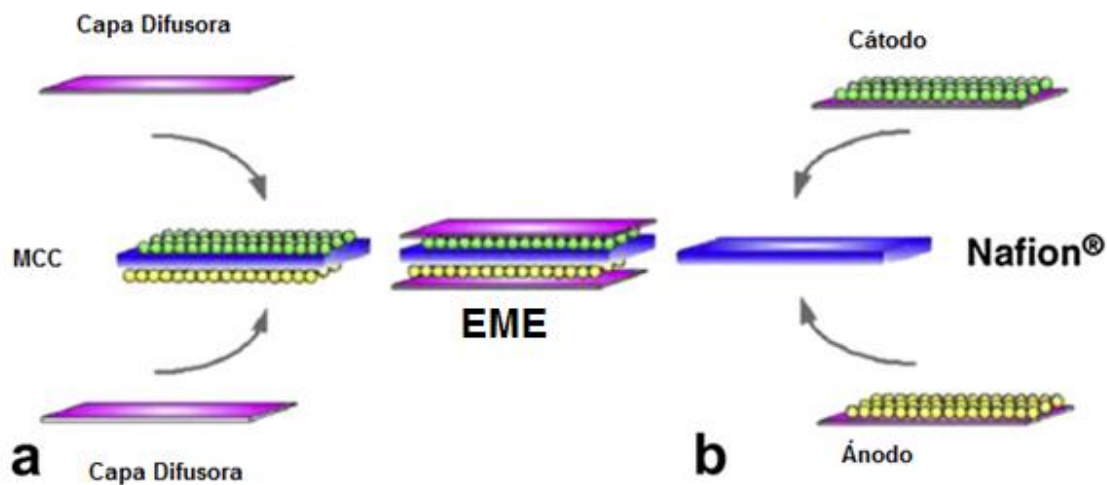


Figura 12. Esquema de dos métodos de ensamble: a) deposición directamente sobre la membrana y b) deposición sobre los difusores [48].

Actualmente, existen diferentes métodos de deposición de la tinta catalítica sobre los difusores y directamente sobre la superficie de la membrana. Viral Mehta *et al* [47]., enumeran estos métodos considerando que los primeros 5 se usan mayormente para impregnación sobre la capa difusora y los siguientes para impregnación directamente sobre la membrana: 1) esparcimiento, 2) deposición mediante atomizador, 3) deposición de catalizador en polvo, 4) impregnación con ionómero, 5) Electro-deposición 6) Impregnación-reducción, 7) deposición por evaporación, 8) pulverización seca, 9) impregnación por calcomanía y 10) método de pincel. Algunos de estos métodos se discutirán en esta sección, poniendo especial atención en los rendimientos alcanzados para celdas de alcohol directo.

Luhua Jiang *et al* [49]., encontraron que el rendimiento en celdas de etanol con el EME fabricado mediante método de pincel decrece a causa de la degradación, mucho más rápido, que en ensambles elaborados mediante método de transferencia por calcomanía, este incremento del tiempo de vida del ensamble en una CCED elaborado mediante transferencia por calcomanía es atribuido al mejor contacto entre la capa catalítica y la membrana y a la mayor eficiencia o utilización del catalizador, mientras que la disminución en el rendimiento del ensamble elaborado mediante método de pincel puede asociarse a la delaminación de la capa catalítica, adicionalmente, plantean que el empleo de altas cargas metálicas en el catalizador, especialmente con catalizadores no soportados, (Pt *black* o PtRu *black*) se enfrenta al reto de la aglomeración de partículas que conlleva a la disminución del rendimiento de la celda, sin embargo, el empleo de metales no soportados puede hacer que el EME sea más delgado y exista un mejor contacto en la interfaz catalizador-membrana, de la investigación se concluye que la aglomeración de platino es uno de los principales retos para lograr la estabilidad en celdas.

Chien-Hao Wan *et al.* [4], reportan una estructura multicapa catalítica que tiene la finalidad de mitigar la permeación de etanol, con esta estructura se alcanzó una mitigación de la permeación de etanol alrededor de 17 % y un aumento de 6 % en el rendimiento en comparación con ensambles elaborados mediante el método convencional de prensado a temperatura. La estructura del EME que propone Chien Hao Wan *et al.* [4], (Figura 13) está compuesta por una capa catalítica anódica externa de Pt₅₀-Ru₅₀, una capa interna anódica de Pt₅₀-Sn₅₀ depositada directamente sobre la membrana de Nafion®, del lado catódico utilizan una capa interna y externa de Pt con carga catalítica total de 1.80 mgPtcm⁻², la capa externa de Pt₅₀-Ru₅₀ fue depositada sobre el difusor y sobre la membrana de Nafion® con una carga total de 1.65 mgcm⁻², la capa interna de Pt₅₀-Sn₅₀ contiene una carga catalítica de 0.88 mgcm⁻² y desempeña la función de una especie de filtro reactivo de etanol, esta capa fue depositada mediante un método de impregnación-reducción utilizando un reactor que expone la superficie de la membrana para lograr la síntesis del catalizador directamente sobre ella, en el proceso de síntesis se adicionó una cantidad adecuada de metanol a la sal precursora de estaño (SnCl₂) a una temperatura de 70 °C durante 3 h. seguido de la adición de una adecuada cantidad de (Pt(NH₃)₄)Cl₂, la reducción se llevó a cabo adicionando NaBH₄ sobre la solución de metanol con las sales

de estaño y platino, una vez que se obtuvo la capa catalítica sobre la superficie, la membrana es sometida a un tratamiento ácido con H_2SO_4 y lavada hasta remover los residuos de la síntesis, cabe resaltar que con el ensamble descrito logran alcanzar un voltaje máximo de 0.687 V a 80 °C.

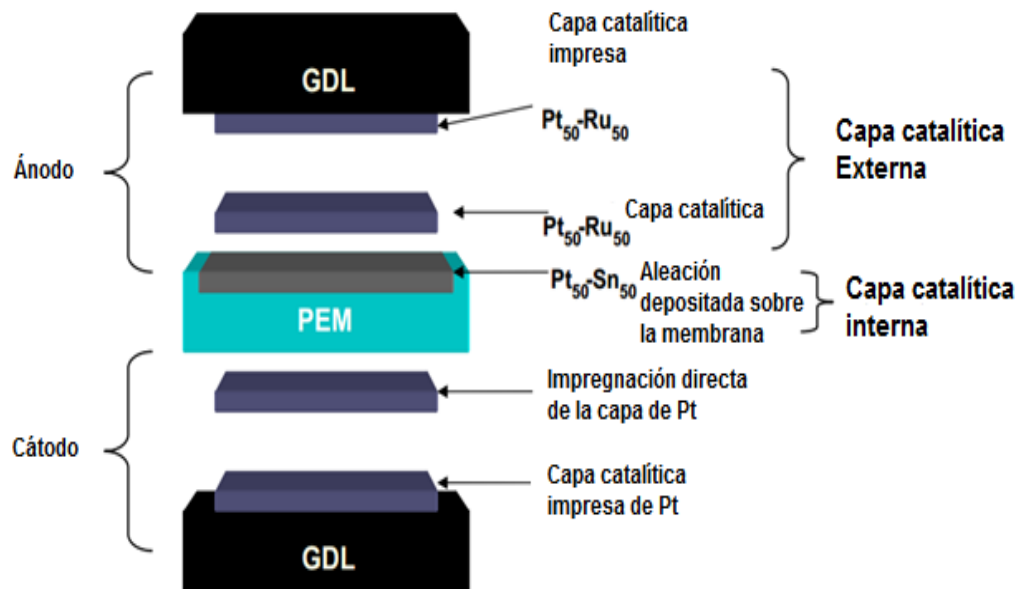


Figura 13. Diagrama del EME propuesto por Chieh-Hao *et al* [4].

H. Pramanik *et al.* [8], estudiaron el efecto que tienen los parámetros de operación tales como la temperatura y la concentración de etanol sobre el rendimiento en celdas de combustible de etanol directo, a partir de esto, reportan una potencia máxima de 2.5 mW/cm^2 utilizando catalizadores de PtRu/C con carga de 1 $mgPtcm^{-2}$, en ambos electrodos, para pruebas con alimentación de aire, en comparación con PtRu/C, obtuvieron 1.2 $mWcm^{-2}$ utilizando Pt/C con carga catalítica de 1 $mgPtcm^{-2}$ y ocupando una disolución de etanol 2 M como combustible a una temperatura de operación de 52 °C, adicionalmente, investigaron la influencia en el rendimiento de la celda con diferentes cargas catalíticas anódicas de PtRu/C en un intervalo de 0.6 $mgcm^{-2}$ a 1.5 $mgcm^{-2}$ dejando fija la carga catódica en 1 $mgcm^{-2}$ de Pt-black de alta área superficial, donde encontraron que la densidad de potencia incrementa proporcionalmente con el aumento de la carga de catalizador hasta 1 $mgcm^{-2}$, que es donde se observó el pico máximo de

potencia, con valor de 7.83 mWcm^{-2} , cuando la carga de catalizador se incrementó hasta 1.5 mgcm^{-2} se observó un decremento en la densidad de potencia, este decremento fue atribuido a la aglomeración del catalizador, lo cual afecta la porosidad de la capa catalítica e incrementa la resistencia a la difusión y el transporte de masa del combustible.

Jafri R. *et al.* [2], estudiaron el rendimiento de una CCED fabricada con catalizador de PtSn/MWCNT (nanotubos de carbón de pared múltiple) con proporción atómica 1:1 entre Pt:Sn para el ánodo y Pt/MWCNT + Pt/C para el cátodo, ambos con 20 % en peso de los metales, en este estudio, compararon la operación con cátodos cerrados y cátodos abiertos para auto-respiración, donde utilizaron un método tradicional de deposición de las tintas catalíticas sobre los difusores y ensamble a presión y temperatura del EME. Para el enfoque de cátodo cerrado se alimentó oxígeno puro con flujo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ y una disolución de etanol 1 M a un flujo de $1 \text{ mL}/\text{min}$ como combustible, se estudiaron tres temperaturas de operación: 60, 70 y $80 \text{ }^\circ\text{C}$, para el caso del sistema con cátodos de auto-respiración, alimentaron 1 M de etanol a $0.5 \text{ mL}/\text{min}$ como combustible, los resultados, en el caso de cátodos cerrados con alimentación de oxígeno, muestran una densidad de potencia máxima de 38.6 mWcm^{-2} a temperatura de operación de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y una densidad de potencia mínima de 26.4 mWcm^{-2} a temperatura de operación de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, en el caso de auto respiración reportan una densidad de potencia de 2.2 mWcm^{-2} con voltaje a circuito abierto de 0.32 V a temperatura ambiente y con alimentación de etanol 1 M a un flujo de $0.5 \text{ mL}/\text{min}$. En la evaluación electroquímica mediante voltamperometría cíclica de los catalizadores PtSn/MWCNTs y Pt/MWCNTs, Jafri R. *et al.* [2], mencionan que la proporción del pico anódico de corriente (I_f) y el pico de oxidación en el barrido de reversa (I_b), I_f/I_b puede describir la tolerancia del catalizador a acumular especies carbonosas, una baja proporción I_f/I_b muestra una pobre oxidación del alcohol hacia CO_2 durante el barrido anódico, y una excesiva acumulación de residuos carbonosos o intermediarios de reacción en la superficie del catalizador.

S.K. Biswas *et al.* [50], evaluaron el rendimiento de una celda de combustible de etanol directo incorporando un formador de poros durante el proceso de manufactura del ensamble EME, para esto, inicialmente depositaron la capa catalítica mediante el método de transferencia por calcomanía, utilizaron una carga de catalizador en el ánodo de 1

mgPtcm⁻² de PtRu/C (40 % Pt, 20 % Ru en peso) más 10 % de PTFE, a esta tinta catalítica posteriormente le agregaron una disolución de NaHCO₃, el cual es el agente formador de poros, en el caso del cátodo emplearon Pt/C con una carga de 1 mgPtcm⁻², las condiciones de operación fueron: temperatura de 60 °C y 1 M de etanol como combustible, en el estudio compararon 2 ensambles EME con diferentes porcentajes de formador de poro en la capa catalítica: 10 % y 20 %, de esto concluyen que una mayor cantidad de porosidad en la capa catalítica promueve un mejor rendimiento obteniendo una densidad de potencia de 6.8 y 8.5 mWcm⁻² para 10 y 20 % de formador de poro respectivamente.

A partir de los estudios presentados es claro que el método de ensamble, la técnica de deposición de la tinta catalítica y los parámetros de operación son fuertemente influyentes en el desempeño de la celda, para visualizar esto, en la Tabla 2 se muestra una recopilación de los desempeños encontrados en la literatura en términos de densidad de potencia máxima para celdas de combustible de etanol directo.

Tabla 2. Rendimientos reportados en la literatura para celdas de alcohol directo.

Referencia	Catalizadores	Condiciones de operación	Potencia máxima/ mWcm ⁻²
Zhaobin Wei [51]	Ánodo: 2 mgPtcm ⁻² Cátodo: 1 mgPt/cm ² En ambos casos PtRu/C	1 mL/min de etanol 1 M Oxígeno a 2 atm Temperatura de operación: 90 °C Método de ensamble: transferencia por calcomanía	120
H. Pramanik [8]	Ánodo: PtRu/C Cátodo: Pt-Black Ánodo: 1 mgcm ⁻² Cátodo: 1 mgcm ⁻²	1.2 mL/min de etanol 2 M Oxígeno a 1 atm Temperatura de operación: 42 °C Sinterizan los electrodos a 300 °C por 3 horas Método de pincel: ensamblado a temperatura de 90 °C 10 kgcm ⁻² por 2 minutos	7.83
H. Pramanik [8]	Ánodo: PtRu/C Cátodo: PtRu/C Ánodo: 1 mg Ptcm ⁻² Cátodo: 1 mg Ptcm ⁻²	Alimentación de aire	2.5
H. Pramanik [8]	Ánodo: Pt/C Cátodo: Pt/C Ánodo: 1 mgPtcm ⁻² Cátodo: 1 mgPtcm ⁻²	Etanol 2 M Temperatura de operación: 52 °C	1.2
S.K. Biswas et al. [50]	Ánodo: PtRu/C Cátodo: Pt/C Ánodo: 1 mgPtcm ⁻² Cátodo: 1 mgPtcm ⁻²	1 M de etanol Temperatura de operación: 60 °C Capa catalítica depositada mediante transferencia por calcomanía	8.5

Tabla 2. Rendimientos reportados en la literatura para celdas de alcohol directo (continuación).

R. Imran Jafri, S. Ramaprabhu [2]	Ánodo: PtSn/MWCNTs Cátodo: Pt/MWCNTs + Pt/C	1 mL/min de etanol 1 M 100 sccm de O ₂ humidificado	T1: 26.4 T2: 28.4
	Ánodo: 2.5 mgPtcm ⁻² Cátodo: 2.5 mgPtcm ⁻²	Temperatura 1 (T1): 60 °C Temperatura 2 (T2): 70 °C Temperatura 3 (T3): 80 °C	T3: 33.7
	R. Imran Jafri, S. Ramaprabhu [2]	Ánodo: PtSn/MWCNTs Cátodo: Pt/MWCNTs + Pt/C	1 mL/min de etanol 1 M 100 sccm de O ₂ humidificado
R. Imran Jafri, S. Ramaprabhu [2]	Ánodo: 5 mgPtcm ⁻² Cátodo: 2.5 mgPtcm ⁻²	Temperatura 1 (T1): 60 °C Temperatura 2 (T2): 70 °C Temperatura 3 (T3): 80 °C	T3: 38.6
	Ánodo: PtSn/MWCNTs Cátodo: Pt/MWCNTs + Pt/C en proporción 1:1. Ánodo: 2.5 mgPtcm ⁻² Cátodo: 2.5 mgPtcm ⁻²	0.5 mL/min de etanol 1 M Temperatura ambiente Celda con cátodo abierto en modo de operación de auto-respiración	2.2
Chieh-Hao Wan, Chin-Lou Chen [4]	Ánodo: capa externa de Pt ₅₀ Ru ₅₀ + capa interna de Pt ₅₀ Sn ₅₀	1 mL/min de etanol 1 M 100 mL/min de O ₂ seco	12
	Cátodo: Pt	Temperatura operación: 80 °C	
	Ánodo: 2.53mgPtcm ⁻² Cátodo: 1.80mgPtcm ⁻²	Utilizan multicapas catalíticas en el EME	

1.2.3. Permeación de etanol a través de la membrana (*Crossover*).

La permeación de etanol ocurre cuando este alcohol pasa a través de la membrana desde el compartimento del ánodo hacia el cátodo. La velocidad de permeación de etanol (*crossover*) es definida como la diferencia de concentración de este alcohol en el ánodo y en el cátodo [52, 53]. Esta velocidad es afectada por la temperatura, la densidad de corriente y la concentración del combustible [48]. Una opción para disminuir la permeación de etanol es alimentar soluciones diluidas, sin embargo, esto conlleva a pérdidas de energía en el sistema [48].

Este fenómeno tiene lugar cuando el etanol que se permea al cátodo reacciona y se convierte en ácido acético [54], la oxidación del etanol causa potenciales mixtos y una disminución del potencial del cátodo, lo cual provoca la caída del voltaje a circuito abierto de la celda conllevando a una disminución en el rendimiento global. La permeación del alcohol es uno de los principales retos por vencer en las celdas de alcohol directo, ya que el desempeño está comprometido por la cantidad de combustible que se permea, es por esto que la mitigación de la permeación es un punto muy importante en la investigación para lograr mejorar el rendimiento de las celdas de combustible de alcohol directo y hacer cada vez más eficiente esta tecnología.

HIPÓTESIS

La utilización de una capa catalítica interna de Pt no soportado y una capa externa anódica de catalizador PtSn/C mitiga la permeación de etanol y promueve un mayor desempeño del ensamble en términos de voltaje, densidad de potencia, resistencia óhmica y resistencia a la transferencia de carga en una celda de combustible de cátodo-abierto.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia de la localización de la capa catalítica, en el desempeño y la permeación de etanol, del ensamble electrodo-membrana-electrodo para el desarrollo de una pila de combustible de etanol directo con arquitectura de cátodo-abierto.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Construir una mono-celda de 9 cm^2 de área activa con diseño de cátodo abierto
- Estudiar el efecto de la localización de la capa catalítica en el ensamble EME sobre su desempeño y la permeación de etanol
- Comparar el rendimiento global de la mono-celda utilizando ensambles con catalizador anódico de PtRu/C y PtSn/C
- Construir platos bipolares con diseño de cátodo abierto para una pila de 144.4 cm^2 de área activa
- Evaluar la influencia del flujo de aire, en el rendimiento, utilizando las celdas con los diseños de cátodo abierto
- Caracterizar el rendimiento electroquímico de la pila de combustible que contiene 20 ensambles EME

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

2.1. Procedimiento general para el desarrollo de la pila de combustible

Para el desarrollo de la pila de combustible de etanol directo se tomaron como base los diseños propuestos en el grupo de investigación. Se evaluaron dos diseños, el primero es una mono-celda con un área activa de 9 cm^2 la cual se utilizó en la caracterización electroquímica de diferentes metodologías para la elaboración de ensambles EME. El segundo diseño es una pila de combustible de 144.4 cm^2 de área activa. La Figura 14 muestra la metodología general en 4 pasos.

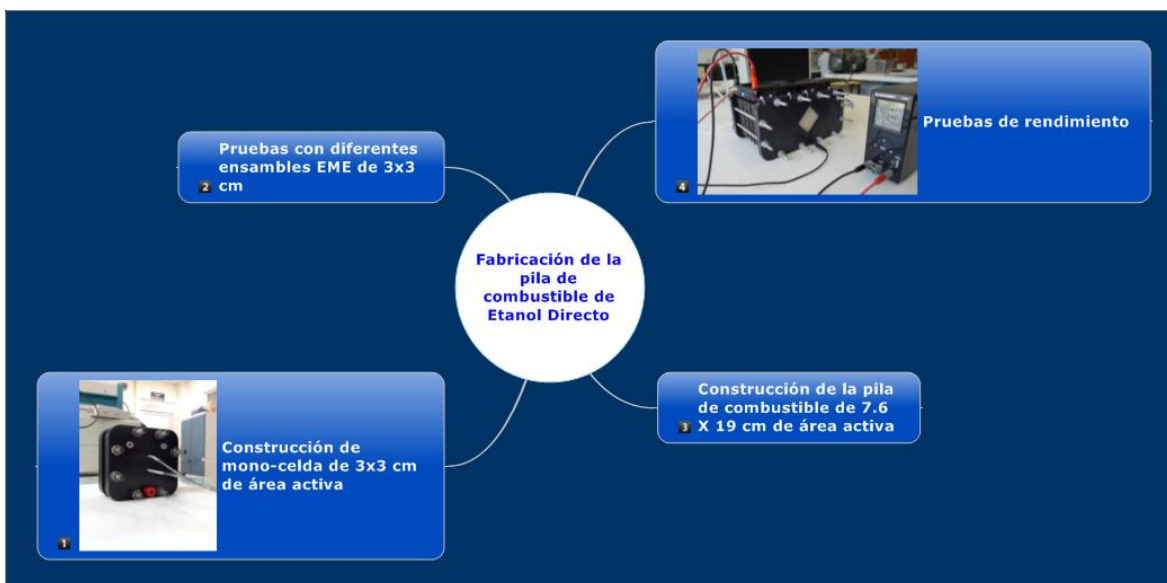


Figura 14. Metodología para la elaboración de la pila de combustible de etanol directo.

2.2. Diseños y construcción de platos bipolares

En la Figura 15 y Figura 16 se muestran los diseños correspondientes al cátodo y ánodo respectivamente, para la mono-celda de combustible de 9 cm^2 de área activa. En la Figura 17 y la Figura 18 se muestran los diseños del ánodo y cátodo respectivamente para la pila de combustible de 144.4 cm^2 de área activa. En ambos casos, para el campo de flujo anódico se tomó como referencia los estudios realizados por Squadrito *et al.* [22], para la relación entre el área activa, el número de serpentines y el ancho de los canales. Para el ánodo de la mono-celda de 3×3 se utilizó un diseño de simple serpentín paralelo y cátodo-abierto, para la pila de combustible se utilizó cuádruple serpentín paralelo y, de la misma manera, cátodo abierto En la Figura 19 se muestra el prototipo final con todos los componentes ensamblados para la mono-celda de combustible de etanol directo. En la Figura 20 se muestra el prototipo final con todos los componentes para la pila de combustible de etanol directo. En ambos casos los componentes fueron: platos anódicos y catódicos de material compuesto de grafito con polímero, colectores de corriente de cobre, sellos de acetato con cortes de precisión laser y platos finales de Nylamid®.

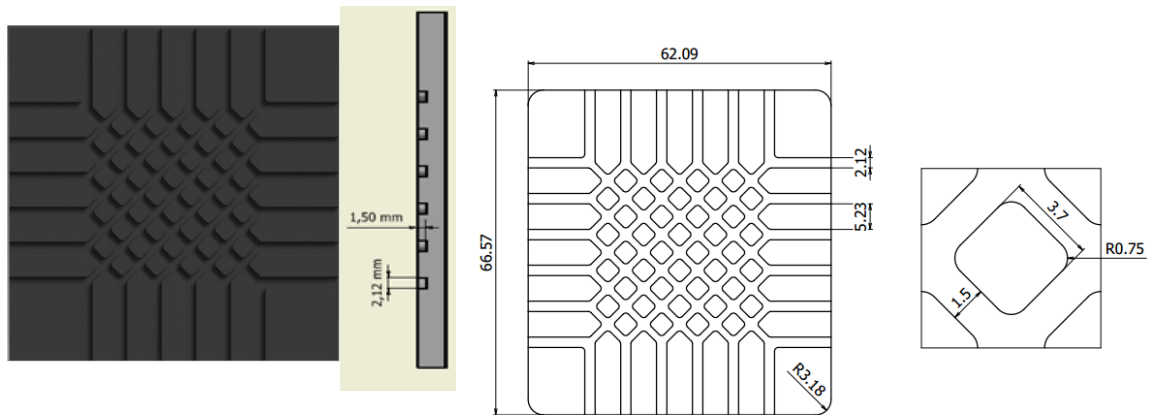


Figura 15. Diseño catódico para mono-celda de combustible de etanol directo.

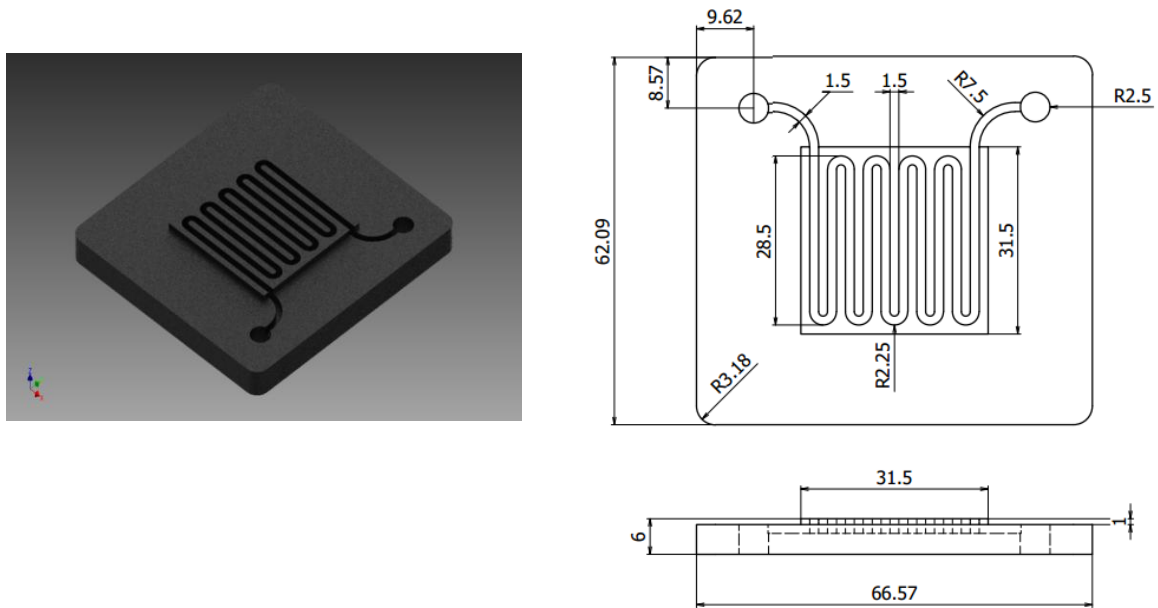


Figura 16. Diseño anódico para mono-celda de combustible de etanol directo.

La Tabla 3 muestra las especificaciones generales para el ánodo de la mono-celda de combustible de 9 cm² de área activa.

Tabla 3. Especificaciones para el plato anódico de la mono-celda.

Plato anódico: mono-celda	
Dimensiones	66.57 X 62.09 mm
Ancho de canales	1.5 mm
Espacio intercostal	1.5 mm
Profundidad de canales	1.5 mm
Área del electrodo/área activa	9 cm ²
Porcentaje de contacto eléctrico con respecto al área del electrodo	~ 50 %

La Tabla 4 muestra las especificaciones generales para el diseño de cátodo-abierto para la mono-celda de combustible de etanol directo de 9 cm² de área activa.

Tabla 4. Especificaciones para el plato catódico de la mono-celda.

Plato catódico: mono-celda	
Dimensiones	66.57 X 62.09 mm
Ancho de canales	2.12 mm
Profundidad de canales	1.5 mm
Área del electrodo/área activa	9 cm ²
Porcentaje de contacto eléctrico con respecto al área del electrodo	61 %

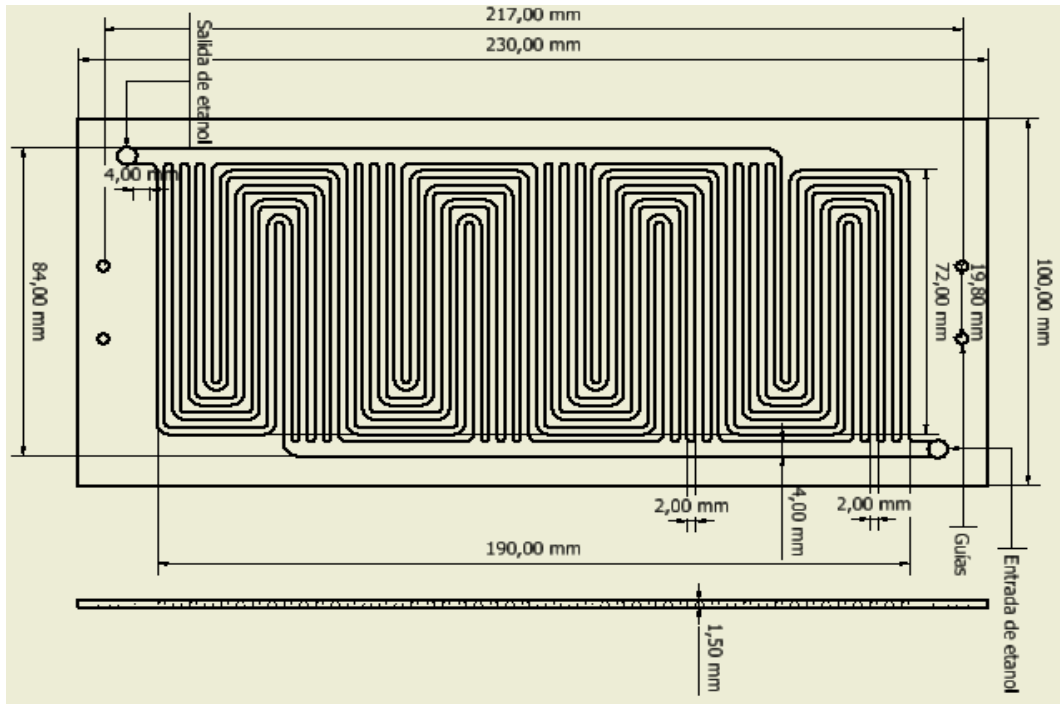


Figura 17. Diseño anódico de cuádruple serpentin paralelo para pila de combustible.

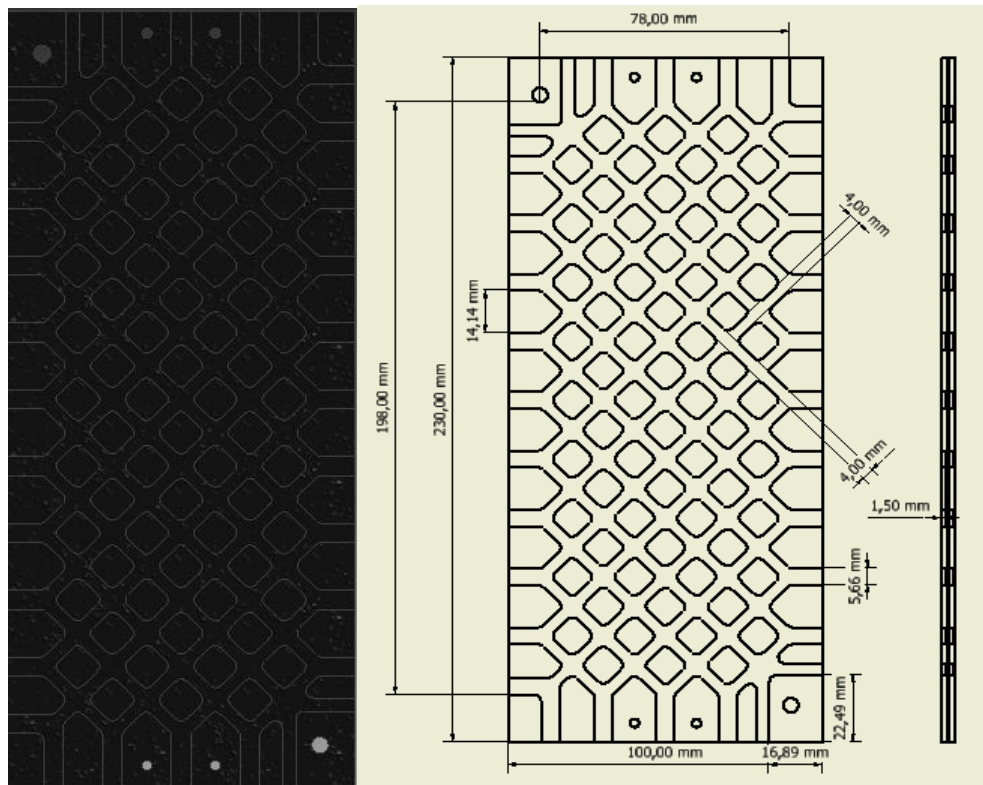


Figura 18. Diseño de cátodo-abierto para pila de combustible de etanol directo.

La Tabla 5 muestra las especificaciones generales para el ánodo de la pila de combustible. En este caso el plato bipolar mide 10 cm por 23 cm, sin embargo, el área activa de reacción fue contemplada de 7.6 cm x 19 cm para dar un área superficial de 144.4 cm².

Tabla 5. Especificaciones para el plato bipolar anódico.

Plato bipolar anódico	
Dimensiones	100 X 230 mm
Ancho de canales	2 mm
Espacio intercostal	2 mm
Profundidad de canales	1.5 mm
Área del electrodo/área activa	144.4 cm ²
Porcentaje de contacto eléctrico con respecto al área del electrodo	51.13 %

La Tabla 6 muestra las especificaciones generales para el diseño de cátodo-abierto para la pila de combustible.

Tabla 6. Especificaciones para el cátodo de la pila de combustible.

Plato bipolar catódico	
Dimensiones	100 X 230 mm
Ancho de canales del área activa	4 mm
Ancho de canales del contorno	5.66 mm
Profundidad de canales	1.5 mm
Área del electrodo/área activa	144.4 cm ²
Porcentaje de contacto eléctrico con respecto al área del electrodo	49.36 %

Se puede ver que el diseño catódico tiene 5.66 mm de espacio para los canales del contorno, este espacio se contempló con la finalidad de promover la difusión natural del aire hacia el cátodo de la celda.

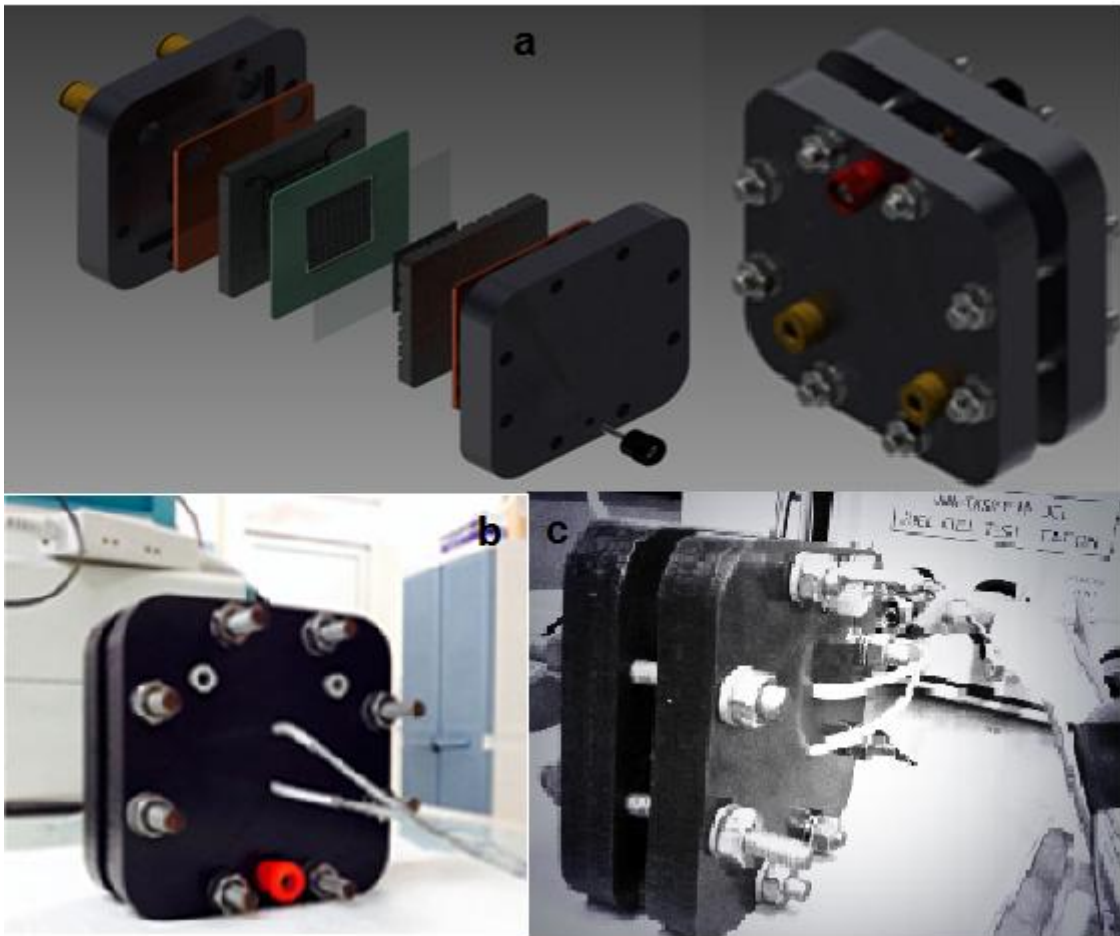


Figura 19. Prototipo de mono-celda de combustible de etanol directo con cátodo-abierto: a) diseño asistido por computadora, b) vista del ánodo y c) vista del cátodo.

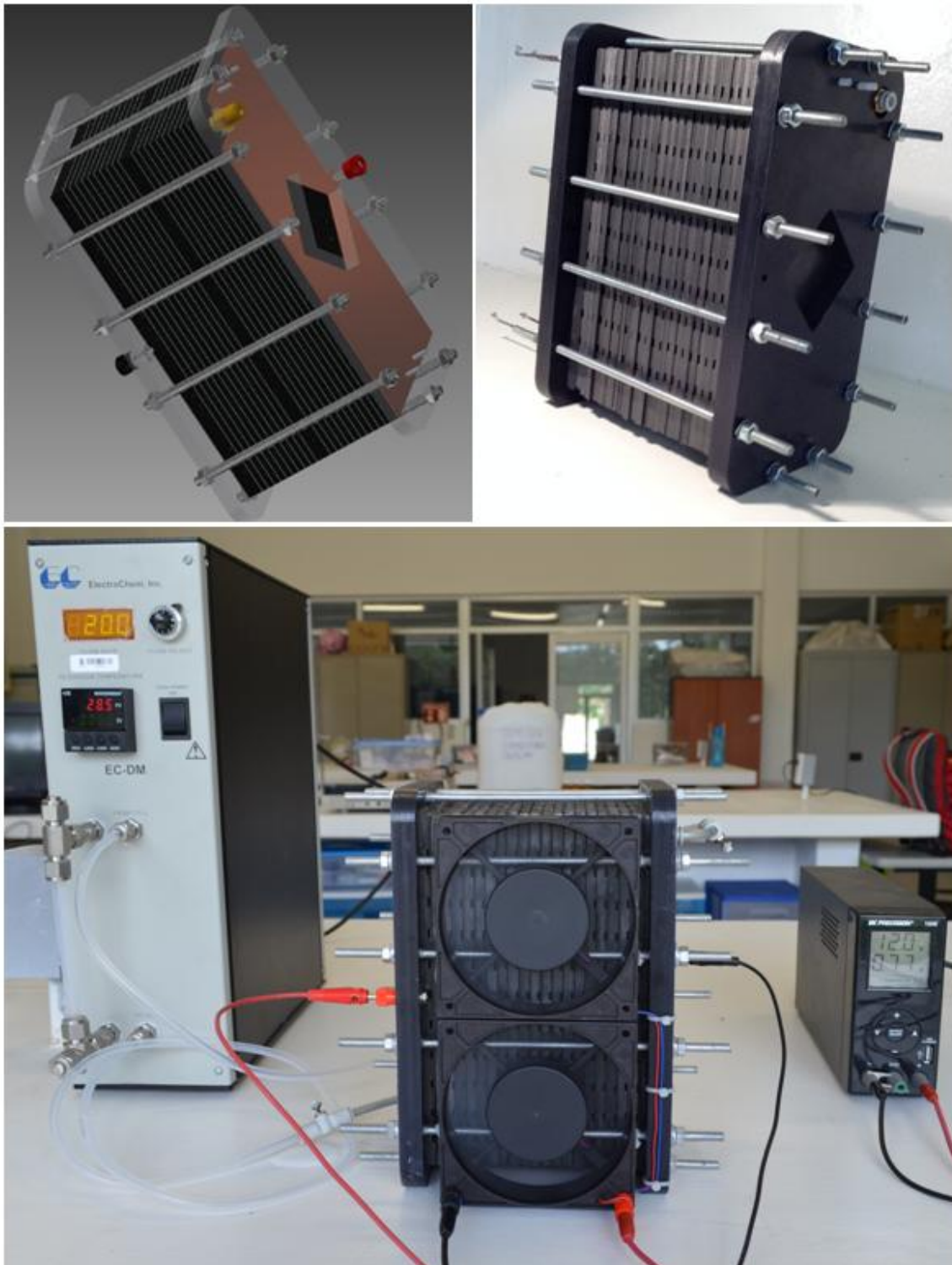


Figura 20. Prototipo de pila de combustible de etanol directo con arquitectura de cátodo abierto.

Inicialmente los platos se maquinaron en acrílico, mediante una fresa de control numérico CNC BARON XL®, el maquinado en acrílico fue para verificar el código generado a partir de los diseños anteriormente mostrados y encontrar posibles errores de manufactura.

Posteriormente, los platos bipolares se maquinaron en un material compuesto de grafito con polipropileno (Tabla 7), utilizando una herramienta de corte vertical de 1.5 mm de diámetro a una velocidad de avance de 260 mm/min y con 3600 rpm.

Los platos bipolares maquinados en grafito con PP se muestran en la Figura 21.

Tabla 7. Propiedades del material compuesto para los platos bipolares.

Propiedades del material para los platos bipolares	
Densidad	1.82 g/cm ³
Resistencia a la tensión a 25 °C	30 MPa
Resistencia a la tensión a 90 °C	21 MPa
Módulo de tensión a 25 °C	17000 MPa
Resistencia a la flexión a 25 °C	43 MPa
Conductividad eléctrica	50 ± 10 S/cm
Conductividad térmica a 25 °C	15.8 W(m ² K/m)
Conductividad térmica a 85 °C	12.2 W(m ² K/m)



Figura 21. Platos bipolares maquinados material compuesto de grafito/PP.

2.3. Metodología para la preparación de ensambles EME

En esta sección se describirá la preparación de ensambles electrodo-membrana-electrodo, los cuales fueron elaborados mediante diferentes métodos y diferentes catalizadores. En lo consiguiente se etiquetarán a estos ensambles como EME-1, EME-2 y EME-3 (sección 2.3.3), este último tiene dos variantes, EME-3a y EME-3b. Todos ellos evaluados en la mono-celda con área de electrodo de 9 cm² con el fin de comparar el desempeño y elegir el mejor método de manufactura en la pila de combustible.

2.3.1. Activación de las membranas

Las membranas utilizadas fueron de Nafion® 117 con dimensiones de 6 X 6 cm, estas se activaron mediante los siguientes pasos:

- Se prepararon dos disoluciones de trabajo, 1 M de H₂SO₄ y peróxido de Hidrógeno (H₂O₂) al 3 %
- Inicialmente se sumerge la membrana de Nafion® en la disolución de H₂O₂ (3%) en ebullición durante 45 minutos
- Posteriormente se coloca por 15 minutos en agua desionizada en ebullición
- En seguida, la membrana es sumergida en la disolución de H₂SO₄ en ebullición por 45 minutos
- Finalmente se sumerge en agua desionizada durante 15 minutos y se guardan en cajas petri con agua desionizada para mantener la hidratación.

2.3.2. Catalizadores utilizados en los ensambles EME

Las tintas catalíticas fueron preparadas con los siguientes catalizadores:

- Catalizador comercial de 20% Pt 10% Ru/C HiSPEC™ 5000 de Alfa Aesar
- Catalizador comercial de Pt-Black alta área superficial de Alfa Aesar
- Catalizador sintetizado en el laboratorio PtSn/C (Pt:Sn; 1:1) con 50 % de carga metálica soportado sobre carbón vulcan XC-72.

2.3.2.1. Síntesis del catalizador PtSn/C

La síntesis del catalizador se realizó mediante reducción conjunta de sales precursoras de Pt y Sn por medio de la adición de NaBH_4 como agente reductor. De acuerdo con Mingyuan Zhu *et al.* [43], la reducción por medio de NaBH_4 logra una fase con alto grado de aleación entre Pt y Sn lo cual promueve la actividad global para la reacción de oxidación de etanol. En este caso se empleó una carga metálica de 50 % y una relación atómica entre Pt:Sn de 1:1, es decir, 25 % de platino, 25 % de estaño y 50 % de carbón vulcan XC-72. La alta carga metálica está de acuerdo con un estudio previo de catalizadores basados en PtSn realizado por Meng Li *et al.* [41], donde utilizan cargas metálicas alrededor de 40 % obteniendo buenos resultados en términos de electro-oxidación de etanol. La síntesis del catalizador se realizó por lotes, en cada lote, se pesaron 2.12 g de sal precursora de platino H_2PtCl_6 , 1.1 g de sal precursora de estaño SnCl_3 , 3.225 g de carbón vulcan XC-72 y 16 g de NaBH_4 , se utilizó un matraz volumétrico de tres bocas donde se agregó 3.225 g de carbón a una disolución 50/50 % en volumen de 2-propanol/agua, esta mezcla se dispersó en un baño de ultrasonido por 30 minutos. Posteriormente, se adicionaron los precursores de Pt (H_2PtCl_6) y Sn (SnCl_3), se colocó el matraz en agitación constante durante 3 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó una disolución 4.7 M de NaBH_4 por goteo lento y se dejó reaccionando durante 6 h. El catalizador resultante se filtró y lavó en un equipo de filtración con vacío, se secó en una estufa de vacío a 80 °C durante una noche. Finalmente, el material se sometió a tratamiento térmico a 200 °C durante 3 horas utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min con un flujo de nitrógeno a 50 mL/min. Esta metodología se siguió para cada lote de catalizador.

2.3.3. Ensamblajes: EME-1, EME-2 y EME-3

Para el depósito de la capa catalítica se utilizó, en todos los casos, el método de pincel y una carga catalítica constante de 1 mgPtcm^{-2} tanto en el ánodo como en el cátodo. Como difusores se utilizó tela de carbón EC-CC1 provistos por ElectroChem Inc., con dimensiones de 9 cm^2 ($3 \times 3 \text{ cm}$). La membrana fue Nafion® 117, cada EME tuvo diferente localización de la capa catalítica en el ensamble, es decir, la capa se depositó sobre el difusor, directamente sobre la membrana o sobre ambos.

- **EME-1:** Consta de una capa catalítica depositada directamente sobre la superficie de la membrana de Nafion® 117, con una carga catalítica de 1 mgPtcm^{-2} del catalizador comercial PtRu/C tanto en el ánodo como en el cátodo. Posteriormente, los difusores de tela de carbón fueron puestos sobre la capa catalítica y la celda fue ensamblada.
- **EME-2:** Este ensamble se preparó de manera similar al método reportado por Chieh-Hao *et al.* [4]. En este caso se depositó una capa catalítica “interna” de PtRu/C con carga de 0.5 mgPtcm^{-2} directamente sobre la superficie de la membrana tanto en el lado anódico como en el catódico. Posteriormente, se depositó una segunda capa llamada “capa externa” del mismo catalizador PtRu/C con carga catalítica de 0.5 mgPtcm^{-2} sobre los difusores anódico y catódico de tela de carbón. El ánodo y el cátodo tuvieron la misma carga catalítica total de 1 mgPtcm^{-2} . Finalmente se prensó el ensamble utilizando una prensa Carver modelo automático con gabinete con las siguientes condiciones: 201 kgcm^{-2} a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 9 minutos.
- **EME-3:** Se utilizaron dos capas catalíticas, una interna depositada directamente sobre la membrana y otra externa sobre el difusor de manera similar a la MEA-2, En este caso, la capa interna consistió en un depósito de 0.5 mgPtcm^{-2} del catalizador Pt-*black* (platino no soportado) de alta área superficial provisto por Alfa Aesar®. Se evaluaron dos diferentes capas externas anódicas, una conformada por PtRu/C (**EME-3a**) y otra compuesta por PtSn/C (**EME-3b**), cada una con carga

catalítica de 0.5 mgPtcm^{-2} . La capa catalítica externa catódica en ambos casos fue PtRu/C. Los ensambles tuvieron una carga catalítica total de 1 mgPtcm^{-2} tanto en ánodo como en cátodo. Finalmente los electrodos fueron ensamblados mediante el proceso de prensado a 50 kgcm^{-2} a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 minuto.

Las siguientes figuras ejemplifican gráficamente la composición de los ensambles evaluados en este estudio: EME-1 (Figura 22), EME-2 (Figura 23), EME-3a y EME3b (Figura 24).

Preparación del EME

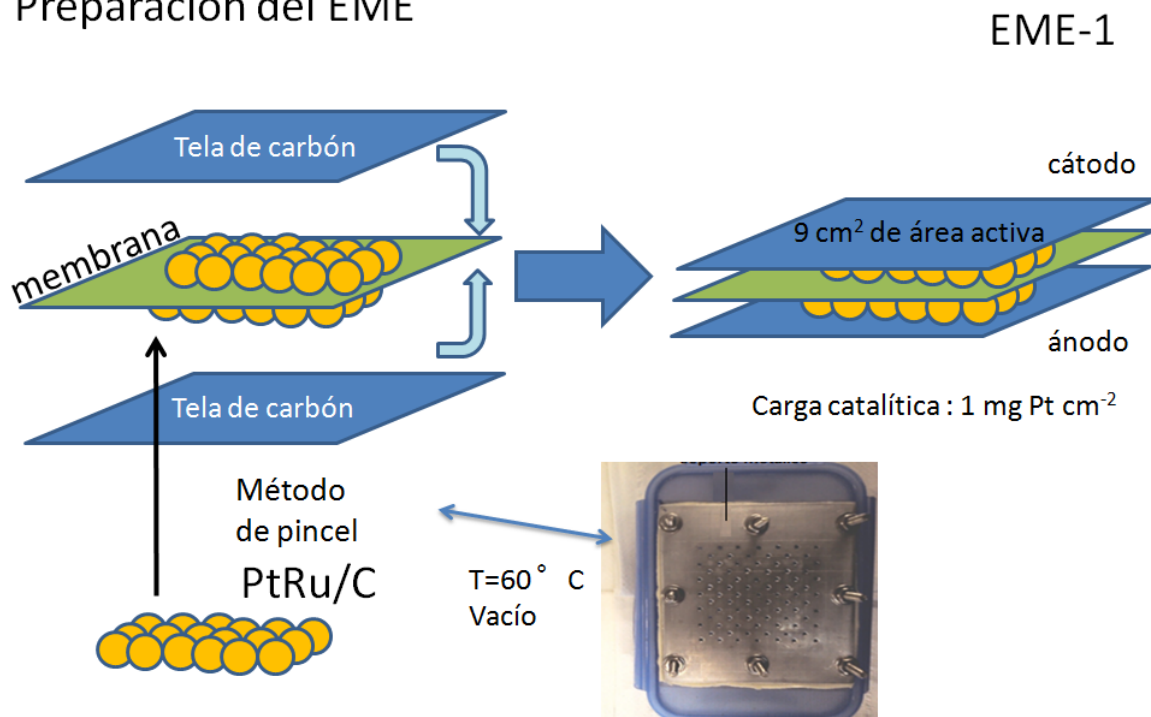


Figura 22. Métodos de ensamble: localización de la capa catalítica para el EME-1.

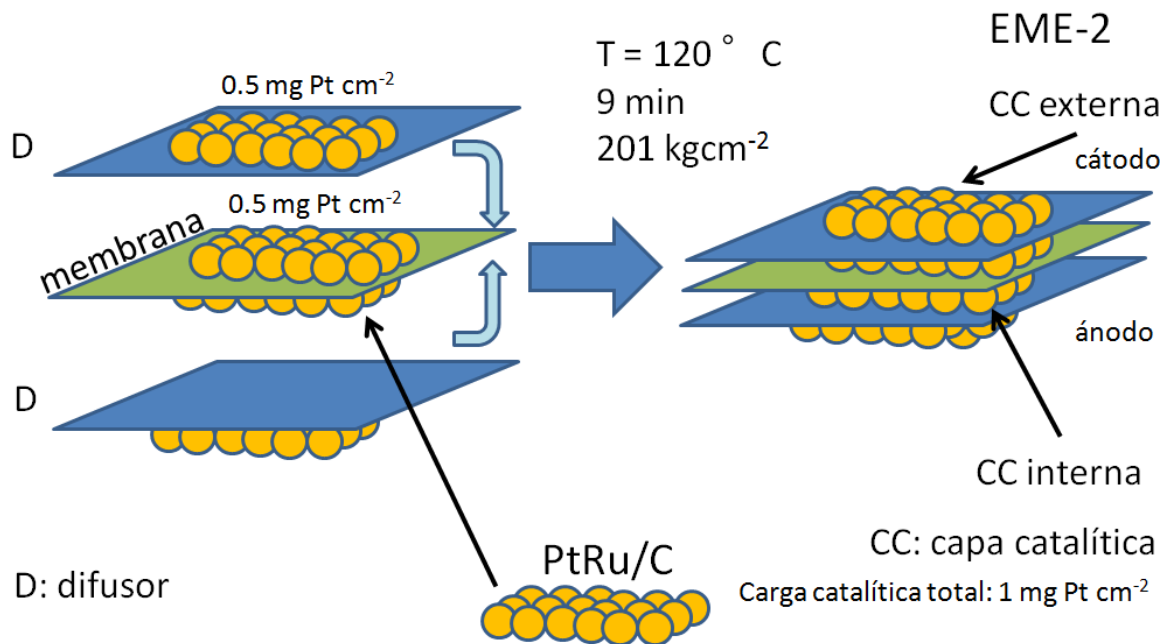


Figura 23. Métodos de ensamble: localización de la capa catalítica para el EME-2.

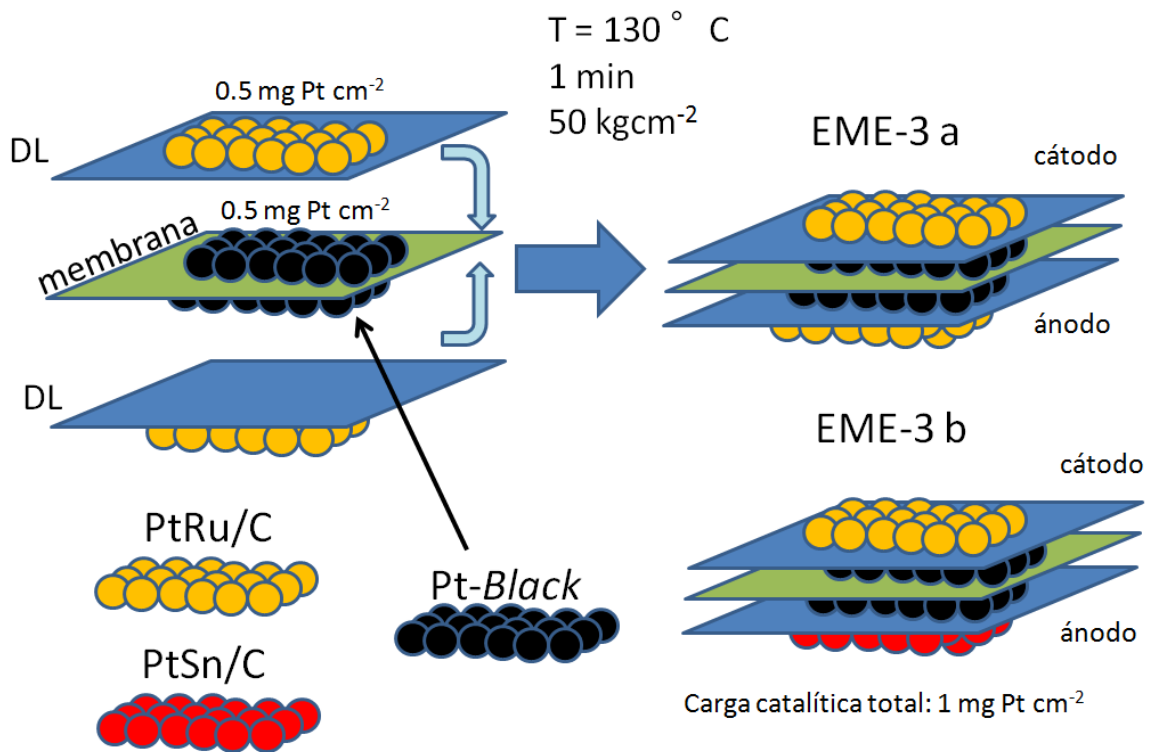


Figura 24. Métodos de ensamble: localización de la capa catalítica para el EME-3a y EME-3b.

Para la impregnación directa se utilizó el dispositivo que se muestra en la Figura 25, las membranas fueron inmovilizadas en el dispositivo mediante un soporte de acrílico, el cual tiene un compartimento de 3 X 3 cm para delimitar el área de impregnación. Una vez que la membrana está sujeta con el soporte de acrílico, el interior del dispositivo se somete a vacío y el soporte metálico es calentado a 60 °C. El vacío tiene la finalidad de mantener extendida la membrana durante el proceso de impregnación y la temperatura ayuda a evaporar más rápido el 2-propanol.

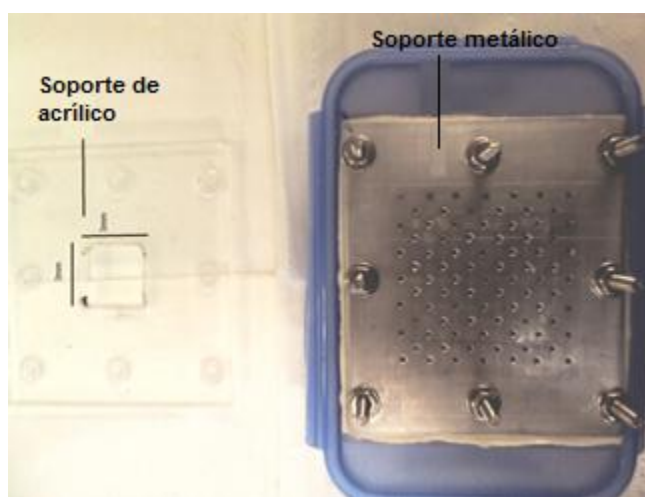


Figura 25. Dispositivo para impregnación directa sobre la membrana.

2.4. Activación, condiciones de operación de la celda y caracterización electroquímica de los ensambles EME

Las técnicas electroquímicas se realizaron en diferentes equipos según el requerimiento de las pruebas. Se utilizó un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302 con un analizador de respuesta en frecuencias (FRA por sus siglas en inglés), un potenciostato/galvanostato multicanal VSP de *Bio-Logic Science instruments* y una estación de pruebas de celdas de combustible “*Compact Fuel Cell Test System 850 C*”.

La conexión a la celda se realizó colocando el electrodo de trabajo en la terminal del cátodo de la celda y el electrodo de referencia y contraelectrodo en la terminal del ánodo de la celda. Para la activación de los ensambles se calentó la celda a 60 °C y se alimentó un flujo de agua a la misma temperatura con un caudal de 1.5 mL/min durante 3 horas para hidratar adecuadamente la membrana. Posteriormente, se alimentó una solución de etanol 1 M a un caudal de 1.5 mL/min a 60 °C y se realizó el siguiente proceso de activación:

- Se realizó una cronoamperometría sosteniendo el potencial en 0.1 V durante 1800 segundos. A un potencial de 0.1 V se tienen valores de corriente cercanos a la corriente límite de la celda, con esto se trata de estabilizar a la celda en la zona de concentración.
- Se lee el potencial de circuito abierto durante unos minutos hasta observar un valor constante.
- Se realiza una cronopotenciometría sosteniendo la corriente en el valor observado en la cronoamperometría durante 1800 s.
- Se repite el procedimiento hasta observar una operación estable de la celda, es decir, cuando la corriente y el voltaje estén lo más estable posible.
- Se desconectan los calentadores y se espera a que la celda alcance temperatura ambiente (25 °C)
- En este punto la celda está lista para realizar la caracterización a 25 °C y 60 °C

En todos los casos se varió paralelamente la temperatura de la celda y la temperatura del combustible, también se fijó un caudal constante de 1.5 mL/min de etanol. Las pruebas se realizaron en dos modos de operación: auto-respiración y flujo forzado de aire. La Figura 26 muestra a la celda en estos modos de operación.

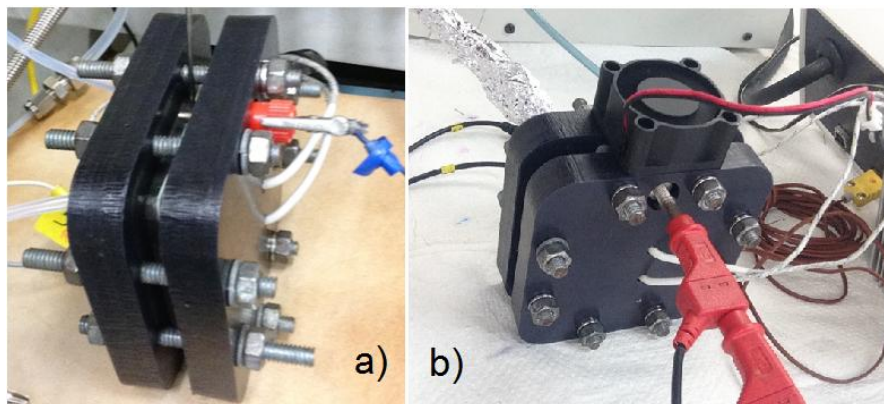


Figura 26. Operación de la celda: a) auto-respiración; b) flujo forzado de aire.

La caracterización de la celda se realizó mediante curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) galvanostática y potencioestática.

Las curvas de polarización fueron realizadas a velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} y 10 mVs^{-1} a 25 y 60 °C. Se evaluó el rendimiento en dos modos de operación: Auto-respiración (AR) y flujo forzado de aire (FFA). La EIE potencioestática se realizó con la finalidad de evaluar la resistencia óhmica, mientras que la EIE galvanostática se realizó para describir los procesos de transporte de masa y resistencia a la transferencia de carga. Los espectros de impedancia galvanostática fueron obtenidos en un intervalo de frecuencias de 3 kHz a 0.1 Hz a una corriente constante muy cercana a la corriente límite de la celda, esto es, en la zona de transporte de masa de la curva de polarización, se tomaron 50 frecuencias y una amplitud sinusoidal de corriente alrededor del 6 % del valor de corriente constante. Por otro lado, los espectros de impedancia potencioestática, fueron obtenidos en un intervalo de frecuencias de 250 kHz a 0.01 Hz ó 25 kHz a 0.1 Hz de acuerdo a la respuesta de cada ensamble, de igual forma, se registraron 50 frecuencias y se utilizó una amplitud sinusoidal de voltaje de 0.005 V. En todos los casos de impedancia potencioestática la evaluación se llevó a cabo a potencial de circuito abierto.

Para la caracterización de la pila de combustible de etanol directo se realizó una metodología de activación similar a la descrita para los Ensamblados de 9 cm², contemplando en este caso la activación a temperatura ambiente y con flujos de 20 mL/min de agua y etanol en los diferentes pasos descritos anteriormente. Las curvas de polarización se registraron en la estación de pruebas “*Compact Fuel Cell Test System 850 C*” realizando pasos de corriente de 0.05 y 0.005 A con un periodo de espera de 20 segundos entre cada paso.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Caracterización de los ensambles EME

3.1.1. Comparación del rendimiento electroquímico: EME-1, EME-2 y EME-3a

En primera instancia, cada ensamble se sometió al proceso de activación descrito en la sección 2.4 hasta observar una operación estable en términos de voltaje a circuito abierto y corriente. El valor de corriente en la cronoamperometría a 0.1 V, durante la activación, mostró la siguiente tendencia en los ensambles: EME-3a > EME-2 > EME-1. En la Figura 27 se muestran las curvas de polarización y las curvas de densidad de corriente contra densidad de potencia a 60 °C y a velocidad de barrido de 10 mV utilizando un caudal de 1.5 mL/min de etanol 1 M en modo de operación de auto-respiración para los ensambles EME-1, EME-2 y EME-3a.

En la Figura 27 se observa una clara influencia de la localización de la capa catalítica en el ensamble, en el caso de la comparación del EME-1 con el EME-2, estos ensambles están elaborados con los mismos materiales y la misma carga catalítica (1 mgPtcm^{-2}), el ensamble EME-1 tiene una máxima densidad de potencia de 0.37 mWcm^{-2} mientras que el ensamble EME-2 muestra una densidad de potencia máxima de 0.62 mWcm^{-2} , es decir, con el ensamble EME-2 el desempeño de la celda aumenta 0.25 mWcm^{-2} , o bien, alrededor de 40.32 %, en términos de la densidad de potencia máxima del EME-2. Se pudo ver que el voltaje a circuito abierto es similar para los dos ensambles, 0.34 V y 0.36 V para EME-1 y EME-2 respectivamente, sin embargo, la densidad de corriente y potencia incrementan con la utilización de dos capas catalíticas. La Tabla 8 muestra la resistencia óhmica determinada mediante EIE potencioestática para los ensambles EME-1, EME-2 y EME-3a, en la tabla se puede observar que el aumento en el desempeño puede ser atribuido a una disminución en la resistencia óhmica en el ensamble EME-2, ya que la resistencia óhmica para EME-1 fue de $11.7 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ mientras que EME-2 tuvo $2.61 \text{ }\Omega\text{cm}^2$, este decremento en la resistencia óhmica del ensamble implica un mejor contacto entre la capa difusora, la capa catalítica y la membrana. La mayor influencia de la localización de la capa catalítica se encuentra en la zona de altas densidades de corrientes, se pudo ver

que la corriente límite del ensamble EME-2 es significativamente mayor que la del ensamble EME-1, 8.7 mAcm^{-2} y 5.5 mAcm^{-2} respectivamente.

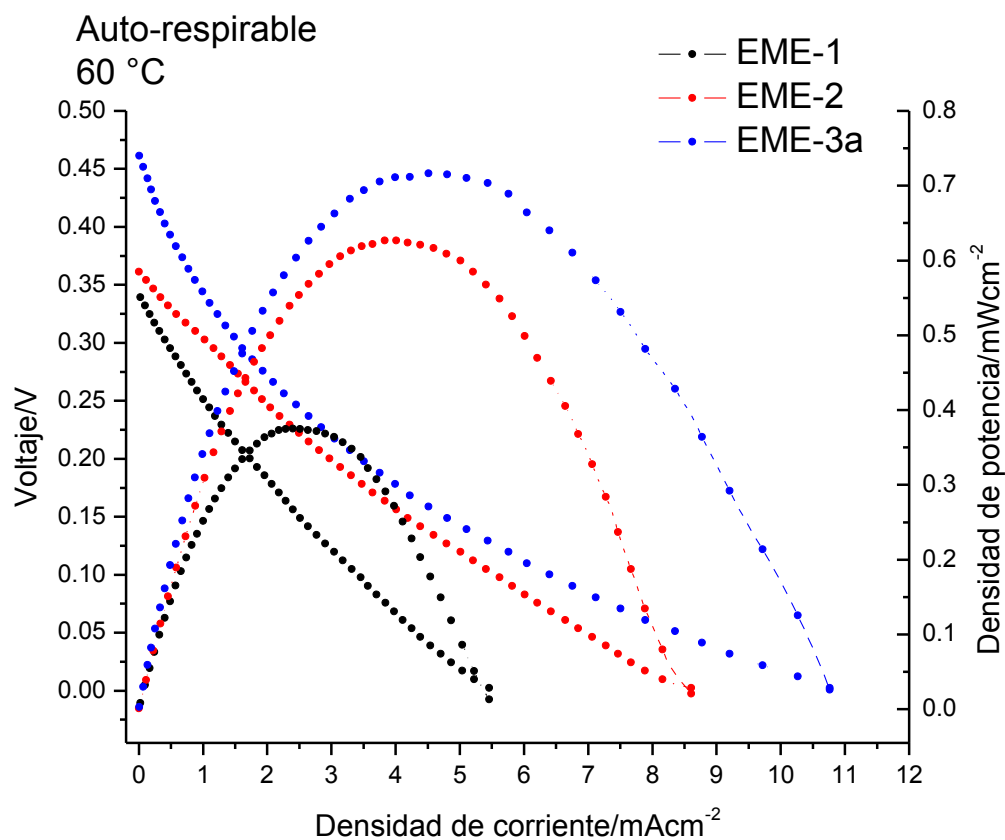


Figura 27. Curvas de polarización y densidad de potencia para ensambles EME-1, EME-2 y EME-3a: 1.5 mL/min de etanol 1 M, celda a 60 °C en auto-respiración.

Tabla 8. Resistencia óhmica determinada mediante EIE potencioestática.

EME	Resistencia óhmica/ Ωcm^2
EME-1	11.7
EME-2	2.61
EME-3a	1.5

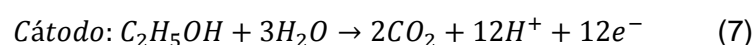
El proceso de prensado a temperatura de los electrodos ayuda a reducir la resistencia óhmica del ensamble, como se observó en la Tabla 8. Adicionalmente, en la Figura 27 se

puede observar que el mayor rendimiento se alcanzó con el EME-3a que tiene una capa interna de catalizador de Pt no soportado, en este caso, se observó el más alto potencial de circuito abierto y la más alta densidad de corriente (0.46 V y 11 mAcm⁻² respectivamente) en comparación con el EME-1 y EME-2. De acuerdo con Chieh-Hao Wan *et al.* [4], la capa interna de catalizador no soportado ayuda a mitigar la permeación de etanol, ya que las nanopartículas de Pt actúan como una barrera de etanol o una especie de filtro reactivo, entonces, el aumento en el voltaje del EME-3a está relacionado a una reducción en el efecto de potenciales mixtos. Adicionalmente, la impedancia potencioestática muestra una menor resistencia óhmica en el ensamble EME-3a en comparación con los ensambles EME-1 y EME-2, lo que sugiere que aunado a la mitigación del efecto de potenciales mixtos, el EME-3a tiene un mejor contacto entre la capa difusora, la capa catalítica y la membrana probablemente a causa de una capa catalítica interna más delgada.

En el presente trabajo, la permeación de etanol se cuantificó electroquímicamente a través de la técnica de voltamperometría cíclica (VC), con la cual se evaluó la corriente resultante de dicha permeación, asumiendo que todo el etanol que se permea del ánodo al cátodo es convertido electroquímicamente en la capa catalítica del cátodo. Entre mayor sea la cantidad de etanol que se permea, mayor será la densidad de corriente correspondiente a la electro-oxidación del mismo [55].

Para llevar a cabo el experimento, se reemplazó el cátodo abierto de la celda de 3 x 3 cm de área activa por un plato idéntico al ánodo (Figura 16) para tener una celda de combustible convencional. Esto permitió inundar con agua desionizada el compartimento catódico y evitar que se lleve a cabo la reducción de oxígeno.

Las reacciones que se llevan a cabo en el ánodo y cátodo son las siguientes [55]:



De las reacciones planteadas (6) y (7), se sugiere que en el lado del ánodo de la celda de combustible se lleva a cabo una reacción de evolución de hidrógeno mientras que en el lado catódico se oxida el etanol que logra permearse, del ánodo al cátodo, a través de la membrana. De esta forma, el ánodo de la celda puede actuar como un contra-electrodo y a la vez como un electrodo de referencia dinámico de hidrógeno (ERDH) [55]. El cátodo puede actuar como un electrodo de trabajo relacionando la cantidad de permeación de etanol en términos de corriente.

En la Figura 28 se muestran las voltamperometrías cíclicas de los ensambles EME-1, EME-2 y EME-3b, cabe resaltar que el EME-3a y EME-3b tienen la misma estructura catódica, es por esto, que la comparación utilizando el EME-3b es válida.

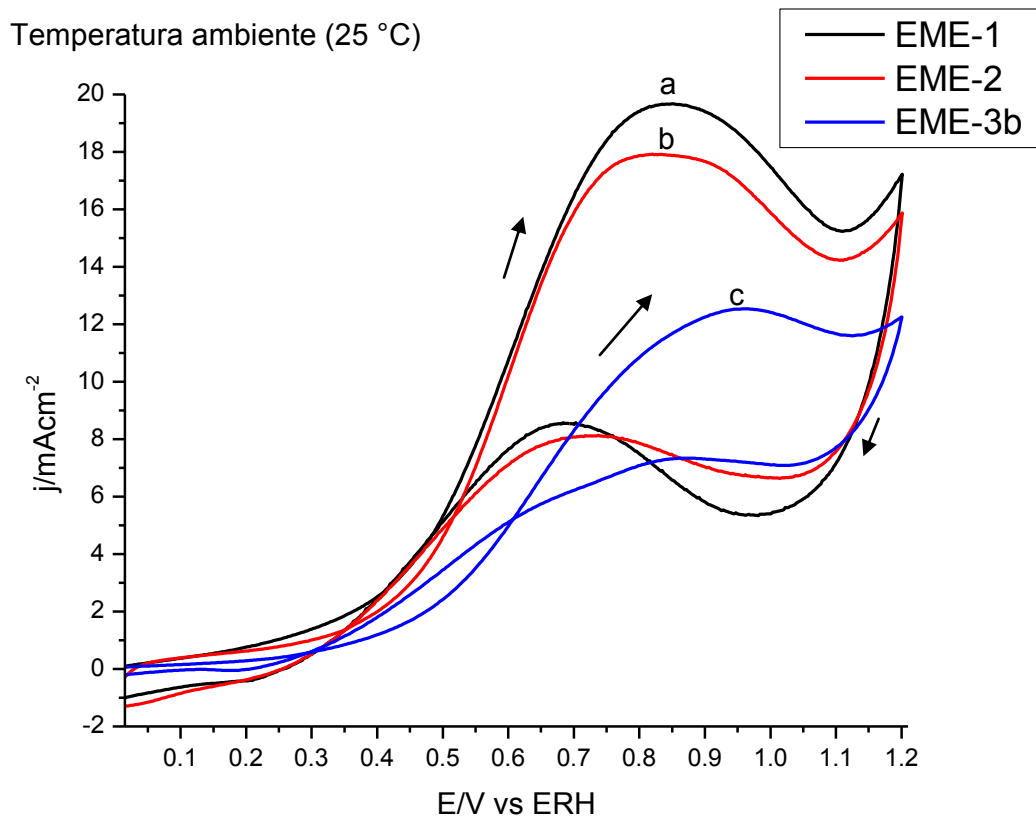


Figura 28. Permeación de etanol para los EME-1, EME-2 y EME-3b a temperatura ambiente (25°C): Velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} , flujo de 1.5 mL/min de etanol 1 M en el ánodo y cátodo inundado con agua desionizada.

Las voltamperometrías cíclicas fueron obtenidas a 25 °C alimentando una disolución de etanol 1 M a un flujo de 1.5 mL/min al ánodo e inundando con agua desionizada el compartimento del cátodo. Se utilizó una ventana de potencial de 0 a 1.2 V vs ERDH a una velocidad de barrido de 2 mVs⁻¹. De acuerdo con S. Song *et al.* [55], la permeación de etanol aumenta conforme aumenta la temperatura de la celda, por lo cual, los resultados reportados a 25 °C probablemente muestren la menor permeación en los ensambles para las pruebas de desempeño realizadas. Los picos de oxidación de etanol que se observan alrededor de 0.84 V para a y b corresponden a los ensambles EME-1 y EME-2 respectivamente, el pico C alrededor de 0.94 V corresponde al EME-3b, el desplazamiento del pico c y el inicio de oxidación a potenciales más positivos está relacionado con la actividad del catalizador hacia la electro-oxidación de etanol, la capa interna del EME-3b es de Pt no soportado mientras que la capa interna de los ensambles EME-1 y EME-2 es PtRu/C, se ha observado que los catalizadores de PtRu/C muestran una mejor actividad que los catalizadores de Pt puro [56], adicionalmente se sabe que el Ru provee especies oxigenadas que ayudan a oxidar los intermediarios adsorbidos, lo cual juega un papel importante en la reacción electroquímica [57]. Por otro lado, la densidad de corriente de cada pico de oxidación se relaciona con la cantidad de etanol permeado del ánodo hacia el cátodo. Una mayor permeación de etanol está directamente relacionada con una mayor densidad de corriente del pico. Los valores de densidad de corriente de cada pico son: a = 19.73 mAcm⁻², b = 17.85 mAcm⁻² y c = 12.5 mAcm⁻², es claro que el EME-3b muestra la menor densidad de corriente, y por lo tanto, una menor cantidad de etanol permeado. Estos resultados sustentan la teoría de que la capa catalítica interna de Pt-*black* (platino no soportado) ayuda a mitigar la permeación de etanol e incrementa el voltaje a circuito abierto de la celda mediante la disminución del efecto de potenciales mixtos, como se observó en la Figura 27, el EME-3a mostró un voltaje a circuito abierto significativamente superior a los ensambles EME-1 y EME-2. Adicionalmente, como comparación con la bibliografía, S. Song *et al.* [55], reportan una densidad de corriente de permeación de etanol alrededor de 45 mAcm⁻² a temperatura de operación de 60 °C utilizando ensambles EME elaborados mediante transferencia por calcomanía, de manera similar, depositaron una capa catalítica de PtRu-*black* (catalizador no soportado) directamente sobre la membrana de Nafion®.

3.1.2. Comparación del rendimiento electroquímico del EME-3a y EME-3b: influencia del catalizador y el flujo de aire forzado

Se ha reportado que PtSn/C presenta mayor actividad hacia la electro-oxidación de etanol en comparación con el catalizador PtRu/C (sección 1.2.2.3). En esta sección, se estudió la influencia en el desempeño de la celda de la capa externa de catalizador anódico PtSn/C en comparación con el catalizador PtRu/C comercial de Alfa Aesar®. El objetivo fue obtener mayores rendimientos. Adicionalmente, se estudió el desempeño de la celda en dos enfoques de operación del cátodo abierto: auto-respiración (AR) y flujo forzado de aire (FFA) para estudiar cómo influye el fenómeno de transporte de masa de oxígeno en el rendimiento.

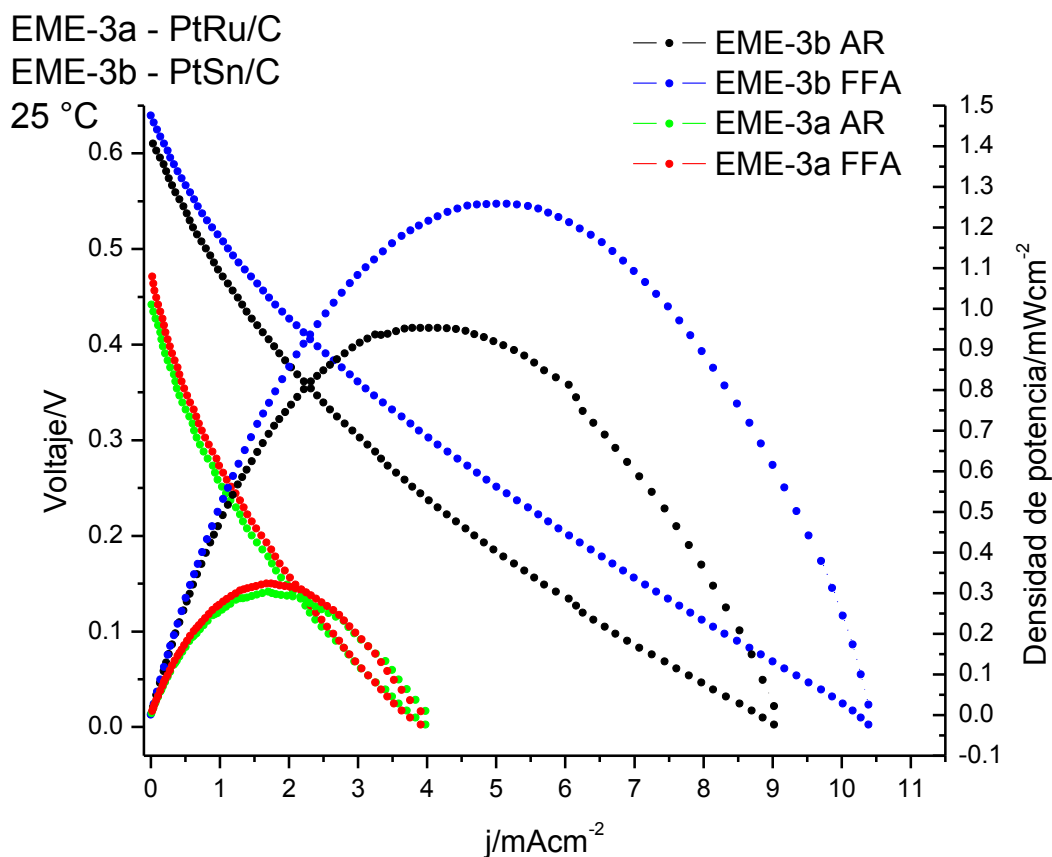


Figura 29. Curvas de polarización y densidad de potencia para ensambles EME-3a (ánodo: PtRu/C) y EME-3b (ánodo: PtSn/C): 25 °C, auto-respiración y flujo forzado de aire.

La Figura 29 y la Figura 30 muestran las curvas de polarización y las curvas de densidad de potencia a 25 °C y 60 °C respectivamente para los ensambles EME-3a y EME-3b en auto-respiración (AR) y flujo forzado de aire (FFA), las pruebas se realizaron a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ alimentando una disolución de etanol 1 M como combustible. De la Figura 29 se pudo observar que el potencial a circuito abierto es mayor en el EME-3b que utiliza una capa externa anódica de catalizador PtSn/C sintetizado en el laboratorio, en comparación con el ensamble EME-3a que utiliza una capa externa anódica de catalizador PtRu/C comercial, a 25 °C y 60 °C la densidad de corriente límite y la densidad de potencia son mayores utilizando la capa externa anódica de PtSn/C. La diferencia en la densidad de potencia entre el EME-3a y EME-3b es de alrededor de 68.8 % en AR y 74.6 % en FFA a 25 °C, esto en términos de los valores máximos de densidad de potencia del EME-3b. Es importante recalcar que el mayor rendimiento, con la misma carga catalítica de Pt, se traduce en una mayor eficiencia para la celda, además de una mejor utilización del catalizador.

Por otro lado, se observó una dependencia entre el flujo de aire y el rendimiento del ensamble. El EME-3b mostró una reducción en el pico de densidad de potencia entre la operación en FFA y AR, en AR el pico es alrededor de 23.8 % menor en comparación con el pico de densidad de potencia en FFA a 25 °C (Figura 29) y 34.5 % a 60 °C (Figura 30). En condiciones de auto respiración, el agua producida en el cátodo puede limitar el acceso de oxígeno a la capa catalítica [58], es decir, sin el flujo de aire forzado el rendimiento de la celda es limitado por el transporte de masa de oxígeno [59-61]. Sin embargo, considerando las grandes ventajas relacionadas a la disminución en las pérdidas parasitarias por dispositivos externos, el modo de operación de auto-respiración, en el diseño de cátodo abierto propuesto en este trabajo tiene relativamente baja disminución en el rendimiento, es decir, puede operar en el modo de AR sin sacrificar un alto porcentaje de densidad de potencia. En la Tabla 9 se pueden observar los valores de densidad de potencia para los ensambles EME-3a y EME-3b a las diferentes temperaturas y en los dos enfoques de operación, el valor más alto de densidad de potencia es 3.21 mWcm⁻² y se registró con el EME-3b a 60 °C en el enfoque de operación de flujo forzado de aire.

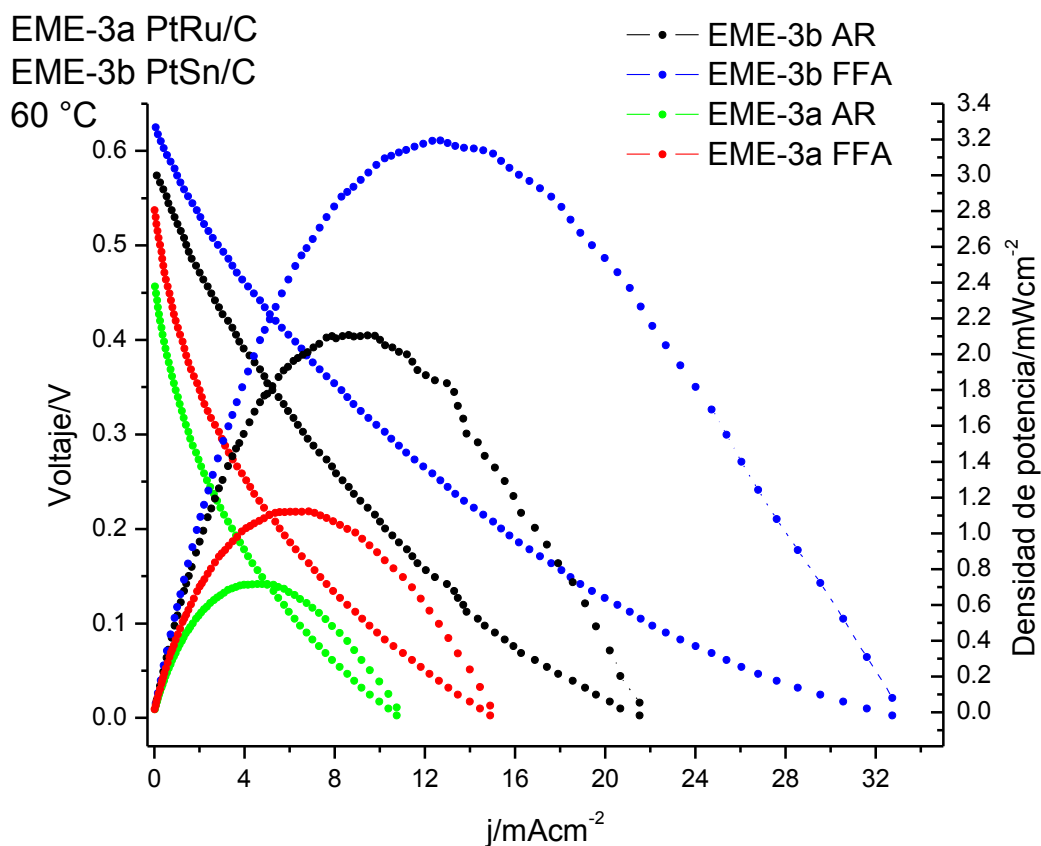


Figura 30. Curvas de polarización y densidad de potencia para ensambles EME-3a y EME-3b: 60 °C, auto-respiración y flujo forzado

Tabla 9. Densidades de potencia de los ensambles EME-3a y EME-3b a 25 °C y 60 °C.

EME	Densidad de potencia en AR/ mWcm ⁻²	Densidad de potencia en FFA/ mWcm ⁻²	Temperatura °C
EME-3a	0.30	0.32	25
EME-3b	0.96	1.26	25
EME-3a	0.72	1.13	60
EME-3b	2.10	3.21	60

El aumento en el rendimiento de la celda, en el enfoque de operación de flujo forzado de aire está mayormente relacionado al efecto de la disminución de la resistencia a la transferencia de carga que a un efecto en la variación de la resistencia óhmica. Esto se pudo ver en los resultados de EIE potencioestática de la Tabla 10, donde se observó que

no existe una variación significativa en la resistencia óhmica al aumentar el flujo de aire al cátodo, especialmente en las pruebas a 25 °C, por otro lado, en las pruebas a 60 °C, la resistencia óhmica aumenta ligeramente probablemente por la deshidratación de la membrana debido a la diferencia de temperatura entre el aire del ambiente y la celda, es decir, a una humedad relativa diferente del 100 %, sin embargo, el flujo forzado de aire ayuda a mejorar el transporte de masa de oxígeno lo cual influye fuertemente en el diámetro del semicírculo relacionado a la resistencia a la transferencia de carga y el rendimiento de la celda. Lo anterior se pudo estudiar mediante los espectros de impedancia galvanostática de la Figura 31, con el aumento en el flujo de aire la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) disminuye significativamente y el rendimiento aumenta. La resistencia a la transferencia de carga es la resistencia relacionada a los electrones cruzando la interfaz, probablemente al aumentar el flujo de aire aumenta la disponibilidad de oxígeno en los sitios catalíticos del cátodo y por lo tanto aumenta la corriente límite de la celda, lo que conduce a una reducción en la R_{tc} y a un aumento en la densidad de potencia. Entonces, es claro que las pérdidas por transporte de masa se vuelven menos significativas al incrementar el flujo de oxígeno [59].

Tabla 10. EIE potencioestática: resistencia óhmica para EME-3a y EME-3b.

EME	Potencial constante/V AR/FFA	Resistencia óhmica/ Ωcm^2 / A-R	Resistencia óhmica/ Ωcm^2 / FFA	Temperatura/°C
EME-3a	0.46/0.52	1.6	1.6	25
EME-3b	0.63	1.3	1.3	25
EME-3a	0.46/0.57	1.5	1.9	60
EME-3b	0.63	1.08	1.5	60

Para comprender mejor la influencia del flujo forzado de aire en los procesos de transporte de carga y transporte de masa, se realizó el análisis de las espectroscopías de impedancia electroquímica galvanostática (EIEG), cabe resaltar que en todos los casos la medición se llevó a cabo en la zona de concentración, cerca de la corriente límite, de la curva de polarización (Tabla 11), ya que en esta zona los efectos de transporte de masa son más significativos y es una zona importante debido a que generalmente el rendimiento de las celdas de combustible con arquitectura de auto-respiración es limitado por la insuficiente alimentación de oxígeno al cátodo [59].

Tabla 11. Valores de corriente constante: EIE galvanostática.

EME	Corriente constante (A)		Temperatura (°C)
	AR	FFA	
MEA-3a	0.03	0.03	25
MEA-3b	0.07	0.07	25
MEA-3a	0.07	0.11	60
MEA-3b	0.19	0.27	60

EME-3a: PtRu/C
EME-3b: PtSn/C

AR: Auto-respirable
FFA: Flujo forzado de aire
60 °C

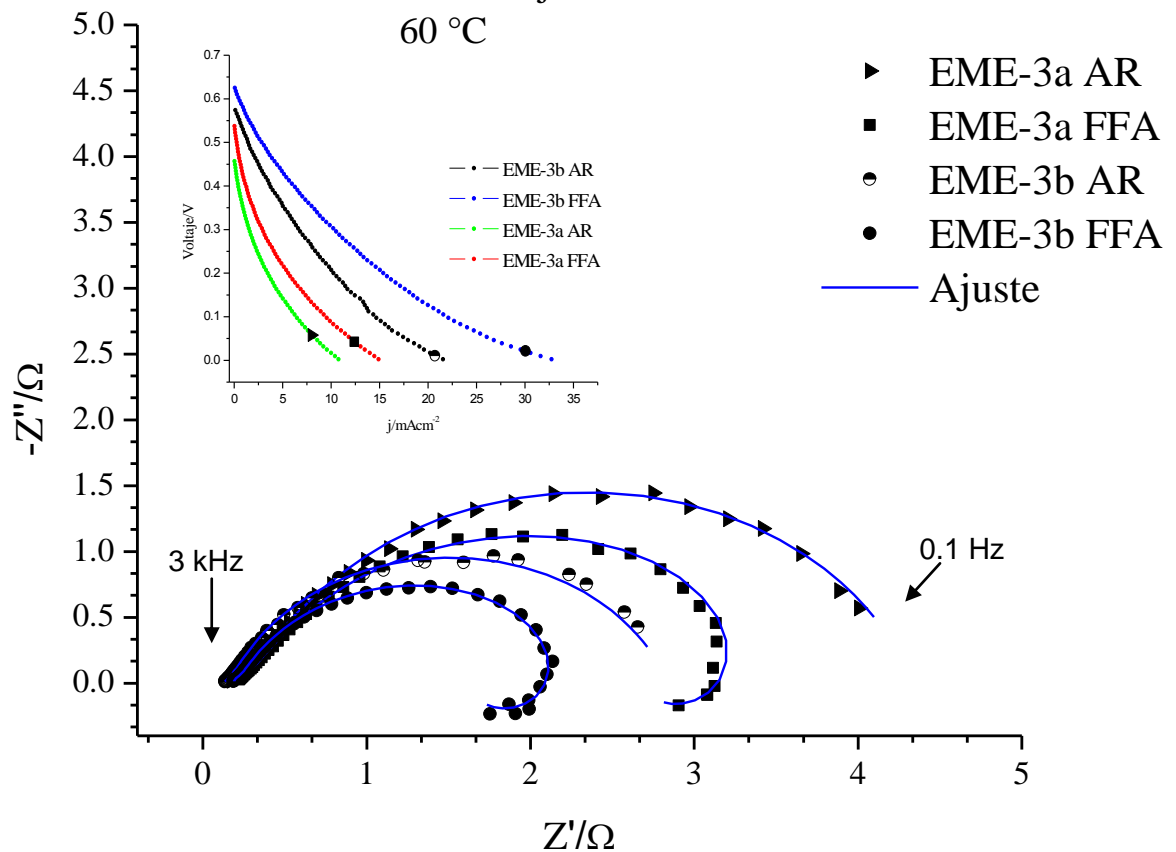


Figura 31. Espectros de EIE galvanostática para EME-3a y EME-3b en AR y FFA: intervalo de frecuencia de 3 kHz a 0.1 Hz.

El análisis de las impedancias electroquímicas se realizó mediante el programa NOVA 1.9 utilizando el método de “*fit and simulation*”, en este método se simulan espectros de impedancia los cuales son ajustados a los datos experimentales a partir de circuitos equivalentes, esto basado en el modelo de Boukamp.

La Figura 32 muestra los circuitos equivalentes utilizados para ajustar los espectros de impedancia galvanostática a 60 °C en los dos enfoques de operación (AR y FFA) de los ensambles EME-3a y EME-3b.

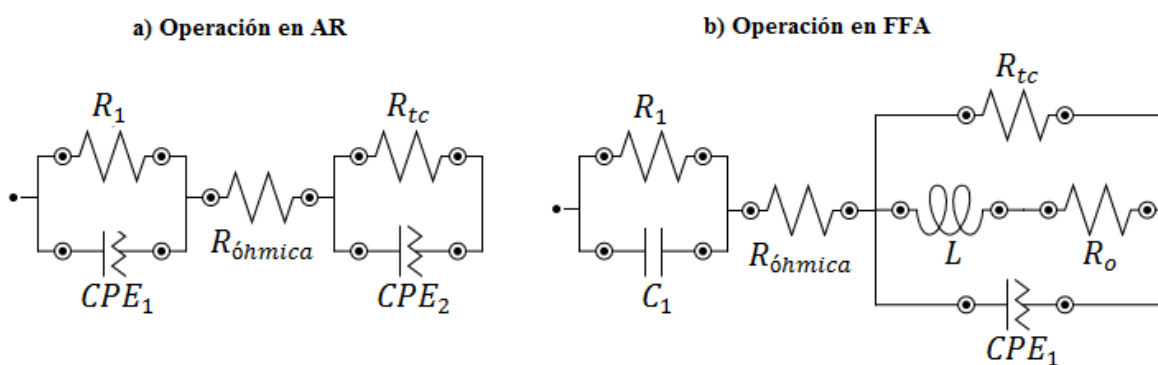


Figura 32. Circuitos equivalentes utilizados en el ajuste y simulación de la EIEG:

a) operación en AR, b) operación en FFA

De la Figura 32 se puede observar que los ensambles en modo de operación de auto-respiración se ajustan con un circuito equivalente similar, en ambos casos se tiene la siguiente interpretación del circuito: $R_1/CPE_1 + R_2 + R_{tc}/CPE_2$, el arreglo R_1/CPE_1 , resistencia-elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) en paralelo, se relaciona con el proceso de transferencia de carga del ánodo, donde el CPE puede representar una resistencia pura cuando $N = 0$, un elemento Warburg cuando $N = 0.5$, un capacitor puro cuando $N = 1$ y una inductancia cuando $N = -1$ [62], usualmente el valor de N en un intervalo de 0.9 a 0.99 se relaciona con una capacitancia de doble capa no ideal atribuida a electrodos con superficie no homogénea [63], en general, para valores de $N = 1-n$, donde $0 < n \leq 0.2$, el CPE se interpreta como un capacitor con una distorsión de la capacitancia debido a la rugosidad de los electrodos o a la distribución/acumulación de los portadores de carga, para $N = 0.5 \pm n$, donde $0 < n \leq 0.1$, el CPE está relacionado a la

difusión con desviaciones de la segunda ley de Fick, para $N = 0 \pm n$, donde $0 < n \leq 0.2$, el CPE representa una resistencia distorcionada, para $N < 0$, el CPE describe una acumulación de energía inductiva [62]. Cabe resaltar que para cada valor entero de N el coeficiente Y_0 tiene un significado físico, el cual se describe en la Tabla 12. Por otro lado, la R_2 está relacionada con la resistencia óhmica que comprende la resistencia del electrolito y los componentes de la celda, el arreglo R_{tc}/CPE_2 , resistencia-elemento de fase constante, en paralelo, se relaciona con el proceso de transferencia de carga del cátodo. De la misma forma, los ensambles en modo de operación de flujo forzado de aire se ajustan mediante circuitos equivalentes similares, en este caso, la interpretación del circuito es la siguiente: el arreglo R_1/C_1 se relaciona al proceso de transferencia de carga del ánodo donde C_1 es la capacitancia de la doble capa atribuida a la porosidad de los electrodos [64], la R_2 en serie, se relaciona con la resistencia óhmica que comprende la resistencia del electrolito y los componentes de la celda, el arreglo R_{tc}/CPE_1 está asociado al proceso de transferencia de carga del cátodo, en este caso, el arreglo $L + R_o$, inductor-resistencia, ajusta el comportamiento inductivo a bajas frecuencias (Figura 31), este comportamiento inductivo ha sido relacionado al fenómeno de transporte de masa de oxígeno en el cátodo, ya que usualmente la curva inductiva es atenuada por la limitación de la difusión de oxígeno [64], en el presente estudio, mediante la simulación se observó que cuanto más grande es el valor de R_o , el comportamiento inductivo se va atenuando hasta desaparecer por completo, es decir, R_o puede ser interpretada como la resistencia a la difusión de oxígeno.

Tabla 12. Significado físico del coeficiente Y_0 [62].

N	Elemento designado	Significado del Y_0	Unidad
1	Capacitancia	C	$F = \Omega^{-1}s$
0	Resistencia	R^{-1}	Ω^{-1}
-1	Inductancia	L^{-1}	$H^{-1} = \Omega^{-1}s^{-1}$
0.5	Elemento Warburg	σ^{-1}	$\Omega s^{-1/2}$

Impedancia del CPE; $Z_{CPE}(\omega) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-N}$

En la Tabla 13 se muestran los valores del ajuste a partir de los circuitos equivalentes para el EME-3a y el EME-3b a 60 °C en auto-respiración (AR).

Tabla 13. Valores de los elementos del circuito equivalente para el EME-3a y el EME-3b en AR.

EME	R1 (Ω)	CPE1 $\Omega s^{-1/2}$ N	R óhmica (Ω)	Rtc (Ω)	CPE2 F N	Chi cuadrada/ X^2
EME-3a AR	0.29	174E-3 0.55	0.161	3.88	55.6E-3 0.80	0.02
EME-3b AR	0.05	151E-3 0.67	0.129	2.66	64.5E-3 0.79	0.14

En la Tabla 14 se muestra los valores del ajuste a partir de los circuitos equivalentes para el EME-3a y el EME-3b a 60 °C en flujo forzado de aire (FFA).

Tabla 14. Valores de los elementos del circuito equivalente para el EME-3a y el EME-3b en FFA.

EME	R1 (Ω)	C1 (mF)	R óhmica (Ω)	Rtc (Ω)	CPE1 F N	L (H)	Ro (Ω)	Chi cuadrada X^2
EME-3a FFA	0.047	6.8	0.215	3.65	46.1E-3 0.713	6.32	7.8	0.02
EME- 3b FFA	0.028	10.7	0.185	2.25	52.2E-3 0.752	3.60	4	0.01

A partir de los valores de los circuitos encontrados en el ajuste y simulación se observó que, en general, el proceso de transferencia de carga del ánodo para el ensamble EME-3a tiene una menor resistencia (R1), lo que indica que la capa externa de catalizador PtSn/C promueve una cinética de reacción más rápida hacia la electro-oxidación de etanol. El CPE1 en el proceso de transferencia de carga anódica para los ensambles en AR mostró valores del exponente N cercanos a 0.5, lo que indica que el comportamiento anódico a altas frecuencias tiene asociado un fenómeno de difusión de etanol y las unidades en el elemento están en $\Omega s^{-1/2}$, esto es resistencia a la difusión, mientras que CPE2, en el proceso de transferencia de carga del cátodo, se asocia mayormente a un capacitor con una distorsión en la capacitancia o una pseudocapacitancia, por lo tanto, las unidades en el elemento están dadas en faradios (F). El ensamble EME-3b presentó una menor resistencia óhmica (0.129 Ω o 1.161 Ωcm^2 en AR y 0.185 Ω o 1.665 Ωcm^2 en FFA) en comparación con el ensamble EME-3a (0.161 Ω o 1.449 Ωcm^2 en AR y 0.215 Ω o 1.9 Ωcm^2 en FFA) lo que indica un mejor contacto entre la membrana, la capa catalítica y la

capa difusora, se pudo observar que la resistencia óhmica (R_{ohm}) incrementa ligeramente en el modo de operación de FFA en ambos ensambles, este incremento puede ser atribuido a una ligera deshidratación de la membrana, sin embargo, con el FFA el incremento en R_{ohm} es menos significativo en la densidad de potencia que el decremento de la R_{tc} . Los elementos CPE1 en el circuito para FFA están asociados a una capacitancia afectada por la rugosidad de los electrodos, por lo tanto, las unidades están dadas en faradios (F). En ambos ensambles, se observó que el flujo forzado de aire da lugar a un comportamiento inductivo a bajas frecuencias, este comportamiento está asociado a la difusión de oxígeno en el cátodo, la aparición de esta curva inductiva indica la disminución de las limitaciones por difusión de oxígeno, en este sentido, el ensamble EME-3b mostró el valor más bajo de R_o (4Ω o $36 \Omega\text{cm}^2$) en comparación con el valor de R_o (7.80Ω o $70.2 \Omega\text{cm}^2$) del EME-3a, es decir, existe una menor resistencia a la difusión de oxígeno en el ensamble EME-3b. También se observó que la resistencia a la transferencia de carga disminuye con la operación en FFA, esto probablemente a causa del incremento en la corriente límite de la celda debido a la disminución de los problemas por transporte de masa de oxígeno, en ambos enfoques de operación, el EME-3b mostró valores de R_{tc} más bajos en comparación con el EME-3a, lo que significa que entre mayor sea el diámetro del semicírculo en la impedancia, menor será la densidad de potencia observada en la curva de polarización [65], esto se observó claramente en la Figura 31.

3.2. Rendimiento electroquímico para la pila de combustible de etanol directo con cátodo abierto

Las pruebas electroquímicas a los diferentes ensambles Electrodo-membrana-electrodo (EME) se realizaron con la finalidad de encontrar el método de ensamble con mayor rendimiento para el diseño de cátodo abierto. De la sección 3.1 se pudo observar que el EME-3b elaborado con una capa catalítica interna de platino no soportado y una capa externa anódica de catalizador PtSn/C mostró el más alto rendimiento hacia la oxidación de etanol en las dos modalidades (auto-respiración y flujo forzado de aire) en el diseño propuesto. A partir de esto, se decidió elaborar los ensambles para la pila con la metodología del EME-3b. Los ensambles para la pila se planearon con áreas activas de 144.4 cm^2 , se tomó en cuenta el escalamiento de las proporciones de tintas catalíticas, telas de carbón, membranas y presión de ensamblado o prensado.

En primera instancia se probó una mono-celda de 144.4 cm^2 de área activa alimentando una solución 1 M de etanol a un flujo de 5 mL/min. La Figura 33 muestra las pruebas a esta mono-celda a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en AR y FFA utilizando una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} .

Se puede observar que el voltaje a circuito abierto fue de alrededor de 0.57 V en ambos modos de operación, esto concuerda con los voltajes observados en los ensambles de 9 cm^2 de área activa, la mayor influencia del flujo forzado de aire se observa en la corriente de la celda, esta corriente tiende a aumentar debido a la disminución de las limitaciones por transporte de masa de oxígeno.

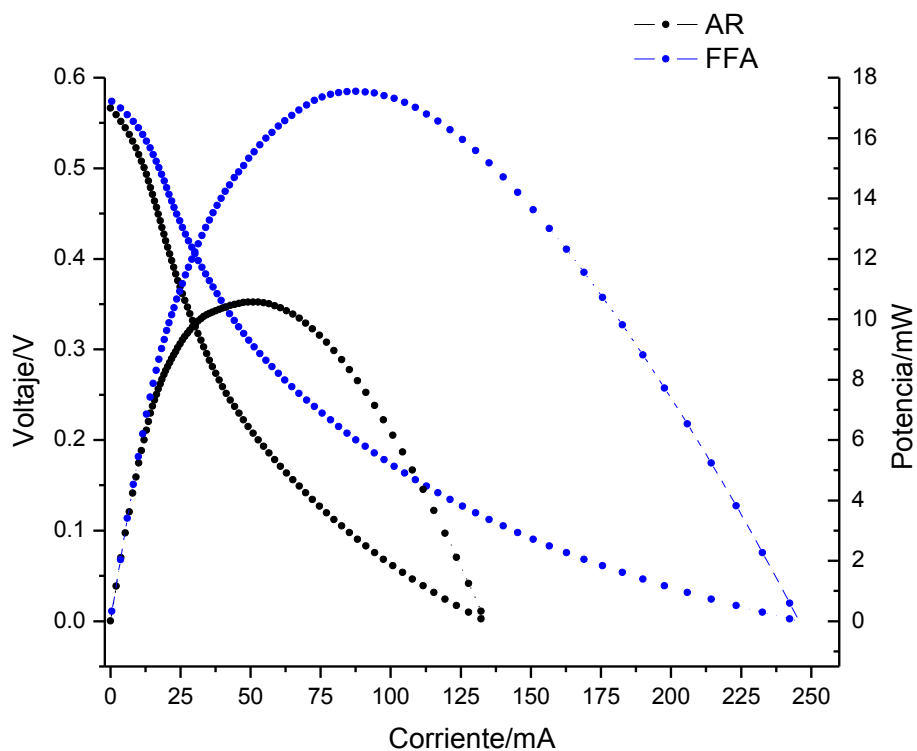


Figura 33. Mono-celda de 144.4 cm² de área activa: Auto-respiración y flujo forzado de aire a 25 °C.

En este caso se observó que la corriente aumenta cerca de 45.6 % con el flujo forzado de aire en comparación a la operación en AR, en términos de potencia, este aumento fue de alrededor de 40 % (los valores de potencias máximas se muestran en la Tabla 15). Por otro lado, la mayor densidad de potencia en la mono-celda de 144.4 cm² fue de 0.12 mW/cm² en FFA a 25 °C. Es importante hacer énfasis en los resultados con el EME-3b de 9 cm² de área activa, que en condiciones similares, mostró una densidad de potencia de 1.26 y 0.96 mWcm⁻² (Tabla 9) en FFA y AR respectivamente. Es claro que existe una reducción importante en la densidad de potencia la cual es alrededor de 90 %. Young-Chul Park *et al.* [66], al comparar el rendimiento de una mono-celda de 9 cm² con una pila de área activa de 19.2 cm² encontraron que la densidad de potencia de la pila correspondía aproximadamente al 85 % de la densidad de potencia de la mono-celda, es decir, existe una reducción en el rendimiento al escalar el área activa, adicionalmente compraron diferentes diseños catódicos para una pila de metanol directo con el objetivo

de evaluar la influencia del transporte de masa y la remoción de agua en la estabilidad de la pila, en el estudio utilizaron un diseño de cátodo abierto con un patrón cuadrículado y modo de operación de flujo forzado de aire, Young-Chul Park *et al* [66]., mencionan una importante reducción en el rendimiento de la pila y una abrupta caída en la estabilidad atribuida al flujo insuficiente de aire al cátodo a partir de ventiladores, a la pobre remoción de agua del diseño que causa problemas de transporte de masa y a las inundaciones en el cátodo. Por otro lado, el rendimiento de las celdas con cátodo abierto disminuye cuando el área abierta del cátodo se vuelve demasiado grande (por ejemplo: de 52 a 92 %), esto debido al incremento en la resistencia eléctrica de la celda a causa de que los electrones tiene que recorrer mayores distancias a través de la capa difusora [67]. En este caso, el decaimiento en la densidad de potencia en el escalamiento se puede explicar a través del aumento en la resistencia óhmica determinada mediante EIE galvanostática, en la Figura 34 se puede observar el espectro de impedancia galvanostática para la mono-celda de 144.4 cm² de área activa en auto-respiración a 25 °C, en este caso, la resistencia óhmica que muestra el espectro es de alrededor de 0.039 Ω o bien 5.6 Ωcm^2 , esto determinado a partir del punto en el eje de las impedancias reales a altas frecuencias donde el componente imaginario de la impedancia es muy cercano a cero, o bien, cero. La alta resistencia óhmica de la celda puede estar relacionada a un inadecuado contacto entre la membrana, la capa catalítica y los difusores, ya que a partir del desensamble de la mono-celda se observó que el EME presenta espacios marcados en el contorno y el área activa, donde es claro que el plato catódico no ejerce ninguna presión en ensamble, como se puede observar en la Figura 35. De acuerdo a la ley de ohm, cuando el voltaje es constante en un circuito eléctrico, la corriente y la resistencia son inversamente proporcionales, por tal razón, una distribución no uniforme de la presión de contacto puede causar una no uniforme distribución de corriente [68], esto puede causar pérdidas en el rendimiento de la celda a través de inundaciones locales en el cátodo y altas resistencias óhmicas. Un dato importante de mencionar es que durante la expansión del plato catódico de 9 cm² a 144.4 cm², en los diseños, se mantuvo una relación de contacto eléctrico de alrededor del 50 % en ambos, sin embargo, el espaciado entre los canales y los puntos sin presión se vuelven un factor determinante en la impedancia y los problemas relacionados a fugas de combustible en el diseño catódico para la pila.

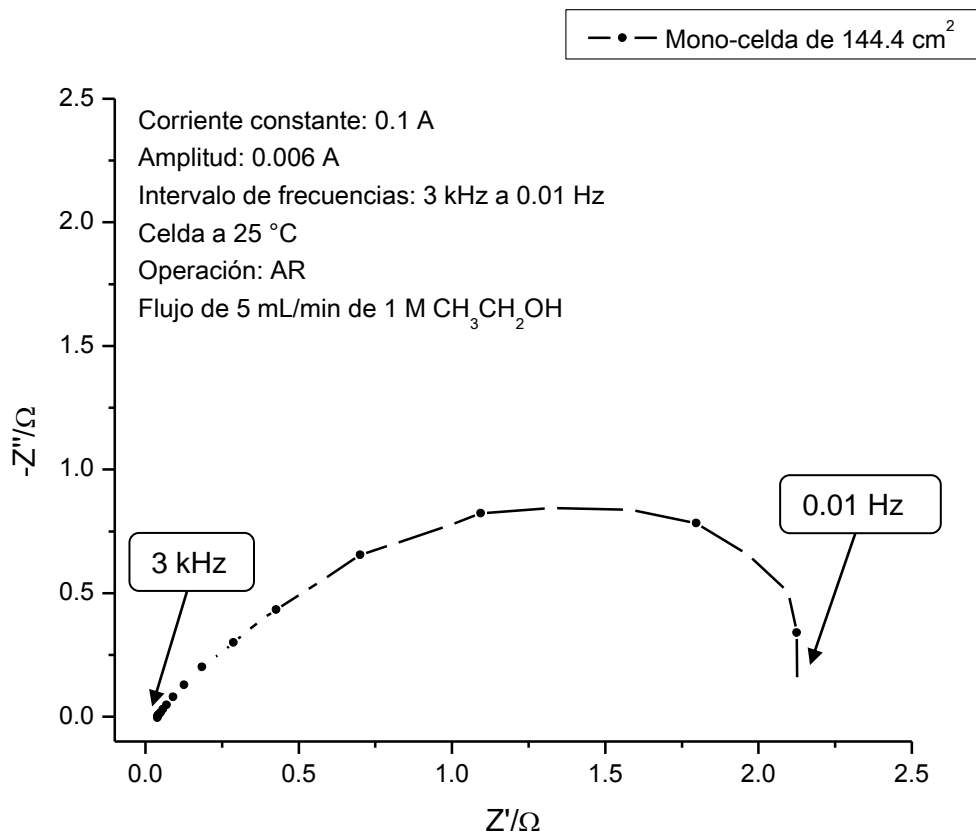


Figura 34. Espectro de EIE galvanostática para mono-celda de 144.4 cm² a 25 °C en AR.

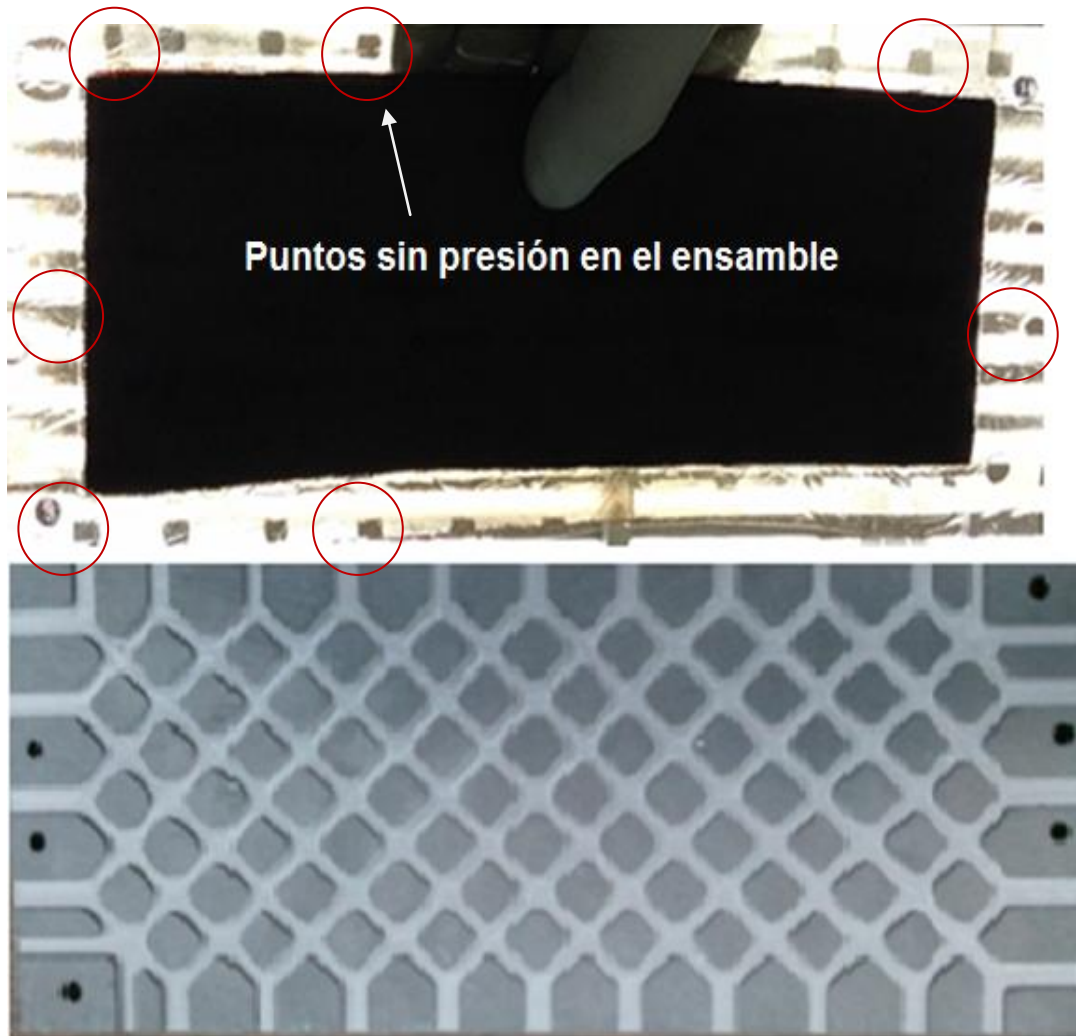


Figura 35. Puntos de presión en el ensamble.

Para alcanzar mayor potencia y voltaje, se realizó el acoplamiento de la pila de combustible de etanol directo utilizando 20 ensambles EME de 144.4 cm^2 de área activa interconectados en serie por medio de los platos bipolares. La Figura 36 muestra la curva de polarización y la curva de corriente vs potencia en modo de auto-respiración a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una alimentación de combustible de 20 mL/min de etanol 1 M a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. El potencial de la pila es igual a la suma del potencial de cada celda, en este caso, se puede observar que el potencial está alrededor de 11.2 V lo cual concuerda con los resultados de la curva de polarización de la mono-celda de 144.4 cm^2 , donde se observó un voltaje de 0.57 V . El pico de potencia fue de 420 mW y la corriente límite fue de 225 mA (Figura 36). Esta prueba se realizó utilizando un barrido de corriente con pasos de 0.05 A con un

periodo de espera de 20 segundos entre cada punto. La forma cuadrada de la gráfica está relacionada con la alta velocidad de barrido.

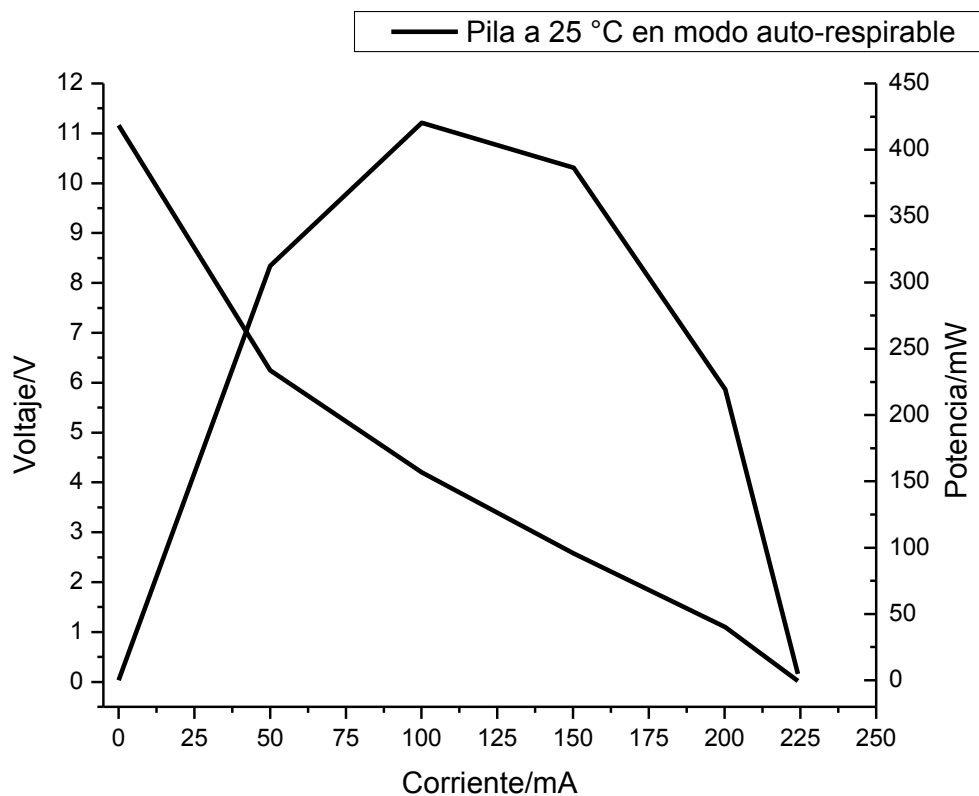


Figura 36. Curvas de rendimiento para la pila de combustible de etanol directo con cátodo abierto. 25 °C en auto-respiración.

La Figura 37 muestra el espectro de impedancia galvanostática para la pila de combustible de etanol directo con 20 ensambles EME. La prueba se realizó en modo de auto-respiración a 25 °C con un flujo de etanol 1 M de 20 mL/min a 60 °C en un intervalo de frecuencias de 3 kHz a 0.01 Hz a una corriente constante de 150 mA (cerca de la zona de pérdidas por concentración de la curva de polarización) y utilizando una amplitud de 9 mA. Realizando la misma analogía que para la mono-celda de 144.4 cm² de área activa, se encontró que la resistencia óhmica de la pila está alrededor de 0.4 Ω, este valor de impedancias de la pila es la suma de las impedancias individuales de cada celda, entonces, para obtener el valor de resistencia por centímetro cuadrado se dividen los 0.4 Ω entre 20, que es el número de celdas que contiene la pila, esto resulta en 0.02 Ω por

celda aproximadamente, después, el valor por celda se multiplica por el área activa del electrodo, que en este caso es de 144.4 cm^2 , el resultados arrojan un valor de resistencia óhmica de $2.88 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, lo cual está por encima de los valores encontrados en los ensambles de 9 cm^2 de área activa. A partir de esto, es probable que el espaciamiento entre los canales y los puntos sin presión en el cátodo causen un pobre contacto eléctrico.

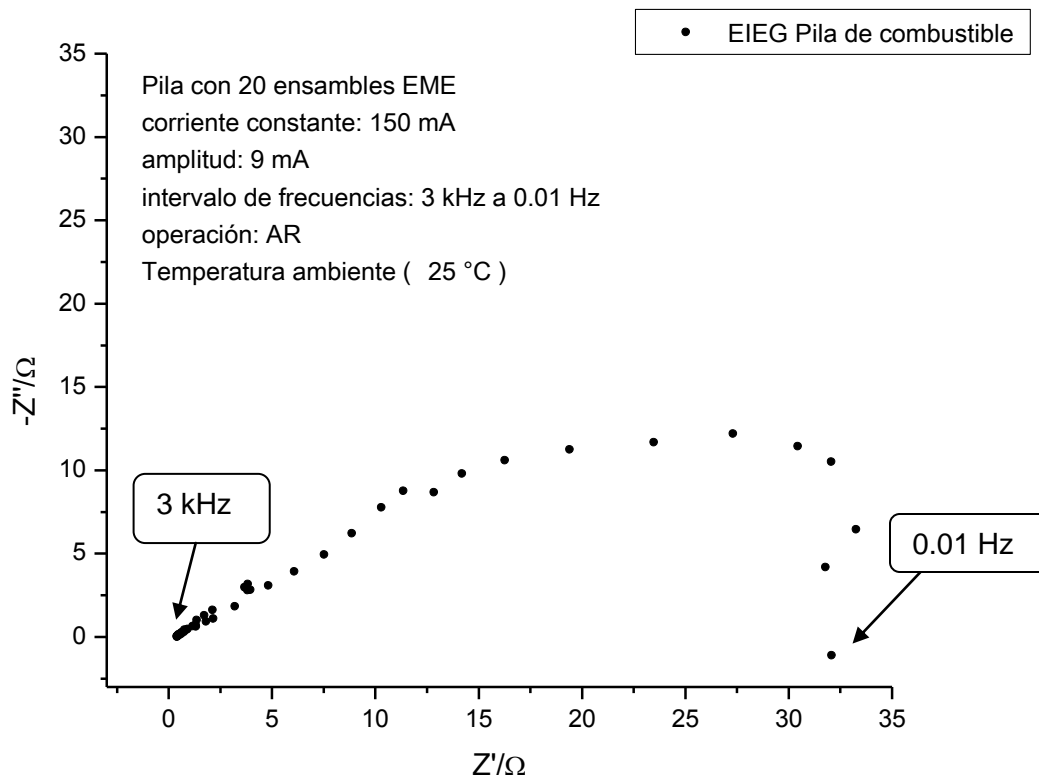


Figura 37. EIE galvanostática: pila de 20 ensambles, flujo de 20mL/min de etanol 1 M, pila en auto-respiración, corriente fija a 150 mA, amplitud de la corriente de 9 mA, intervalo de frecuencias de 3 kHz a 0.01 Hz, 50 frecuencias.

Durante las pruebas se observó que los puntos sin presión en el diseño catódico representan un serio problema en las fugas de combustible, para mitigar las fugas se utilizaron sellos de acetato cortados con láser, adicionalmente, se añadió una capa de silicón Silastic® JRTV para mejorar la adherencia entre los sellos y la membrana. Sin embargo, al desensamblar la pila se observó que los electrodos se despegan de la membrana y, en general, los ensambles se dañan. Las pruebas posteriores mostraron un

decremento en la potencia para la pila. La Figura 38 muestra los rendimientos en auto-respiración y flujo forzado de aire una vez que la pila fue desensamblada.

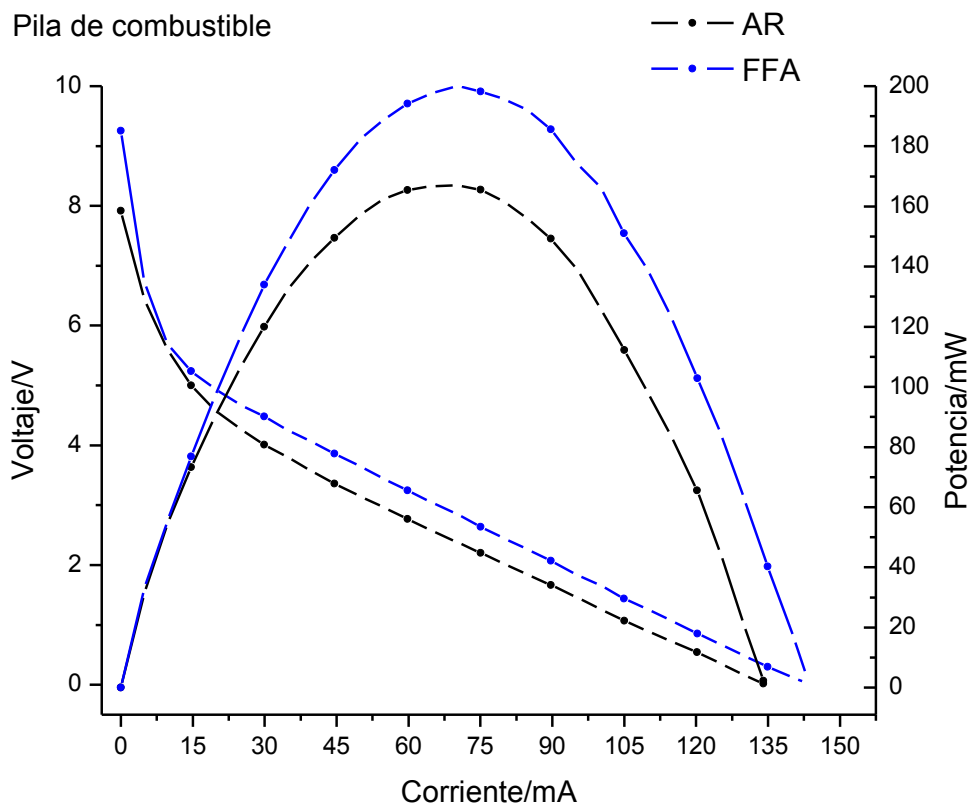


Figura 38. Curvas de rendimiento para la pila en AR y FFA a temperatura ambiente

En este caso, las curvas de polarización se realizaron alimentando una solución de etanol 1 M a 60 °C con un flujo de 20 mL/min utilizando un barrido de corriente de 0.005 A con un periodo de espera de 20 segundos entre cada punto, se puede observar que el voltaje a circuito abierto está alrededor de 8 V en AR y 9.3 V en FFA. También se observó que cuando los ventiladores son desconectados, el voltaje a circuito abierto de la pila cae hasta 8 V, al accionar el flujo forzado de aire el voltaje sube a 9.3 V, el flujo de aire incrementa la concentración de oxígeno en los sitios de reacción del cátodo, e indirectamente alivia el efecto de potenciales mixtos causado por la permeación del combustible al cátodo, esto probablemente mediante la remoción del calor producido [69].

En este caso, la potencia máxima está en 167 mW y 200 mW para AR y FFA respectivamente. La diferencia en el pico de potencias entre la operación en AR y FFA es de alrededor de 16.5 % en términos de la potencia observada en FFA. Esto sugiere que la difusión de oxígeno por convección natural en el diseño catódico alcanza rendimientos cercanos a la operación con dispositivos auxiliares (ventiladores). Sin embargo, es probable que la razón por la cual la pila no alcanzó mayores potencias esté mayormente relacionada con la influencia de altas resistencias óhmicas que con la disponibilidad de oxígeno. Es decir, el diseño catódico brinda un correcto acceso de aire, sin embargo, limita el rendimiento a causa de altas resistencias atribuidas a los puntos sin presión en el ensamble.

En la Tabla 15 se muestra el resumen de resultados obtenidos para las pruebas en mono-celda y pila de combustible con ensambles de 144.4 cm² de área activa.

Tabla 15. Picos de corriente y potencia para mono-celda y pila de 144.4 cm² de área activa.

	Densidad de potencia en AR mWcm ⁻²	Densidad de potencia en FFA mWcm ⁻²	Potencia en AR mW	Potencia en FFA mW	Voltaje AR/FF	Temperatura Celda/Etanol °C
Mono-celda	0.075	0.12	10.62	17.62	0.57/0.57	25/25
Pila-prueba inicial	0.145	-	420	-	11.2/NA	25/60
Pila-pruebas después del desensamble	0.057	0.07	167	200	8/9.3	25/60

CONCLUSIONES

La influencia de la localización de la capa catalítica y el flujo de aire en el rendimiento se evaluó mediante tres diferentes métodos de preparación del ensamble EME y dos enfoques de operación para la configuración de cátodo abierto. Se observó que la resistencia óhmica es afectada por el método de ensamble en los ensambles EME-1 y EME-2. Un mejor contacto entre el difusor, la capa catalítica y la membrana promueve una baja resistencia óhmica. La utilización de dos capas catalíticas, una interna depositada sobre la superficie de la membrana de Nafion® 117 y una externa depositada sobre los difusores ayuda a mejorar la resistencia de contacto. Adicionalmente, la utilización de una capa interna de catalizador de Pt no soportado mostró un mejor rendimiento en términos de densidad de potencia y un significativo incremento en el voltaje a circuito abierto, esto debido a la mitigación de la permeación de etanol y a la disminución del efecto de potenciales mixtos ya que se sugiere que las nanopartículas de Pt funcionan como una especie de filtro reactivo de etanol. Por otro lado, mediante el análisis de las impedancias galvanostáticas se observó que los valores de resistencia a la transferencia de carga del ánodo son menores utilizando la capa externa anódica de PtSn/C, esto indica que el PtSn promueve una cinética de reacción más rápida hacia la electro-oxidación de etanol en comparación con la utilización del catalizador comercial de PtRu/C. La operación con flujo forzado de aire al cátodo tiene un importante impacto en el desempeño de la celda, el flujo de aire mejora la difusión de oxígeno a la capa catalítica y disminuye los problemas de transporte de masa, con lo cual se incrementa la densidad de corriente y la densidad de potencia de la celda.

La metodología de preparación del ensamble EME-3b se utilizó para la elaboración de los ensambles de la pila de combustible con área activa de 144.4 cm² debido a que fue el método que presentó el mejor rendimiento. Las pruebas en mono-celda de 144.4 cm² mostraron un voltaje a circuito abierto similar a los reportados para ensambles en el diseño de 9 cm². La operación en FFA muestra los más altos rendimientos en términos de corriente y potencia en todos los casos evaluados. La comparación de los resultados entre el ensamble de 9 cm² de área activa y el ensamble de 144.4 cm² mostró una reducción importante en la densidad de potencia, alrededor del 90 %, se sugiere que el decaimiento en el rendimiento está fuertemente relacionado con los altos valores de resistencia óhmica, lo cual se atribuye a un inadecuado contacto entre la membrana, la

capa catalítica, los difusores y el plato bipolar, esto a causa del espaciado entre los canales y los puntos sin presión del diseño catódico de 144.4 cm^2 de área activa.

Para futuros trabajos relacionados con cátodos abiertos, se recomienda evitar los puntos sin presión en el contorno del ensamble ya que estos conllevan a problemas por fuga de combustible y, lo más importante, tomar en cuenta la contribución de las impedancias en el rendimiento como factor determinante en el escalamiento.

REFERENCIAS

1. Lamy, C., *et al.*, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, 105(2): p. 283-296.2002
2. Jafri, R.I. and S. Ramaprabhu, Multi walled carbon nanotubes based micro direct ethanol fuel cell using printed circuit board technology. *international journal of hydrogen energy*, 35(3): p. 1339-1346.2010
3. Zhou, W.J., *et al.*, Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources*, 126(1–2): p. 16-22.2004
4. Wan, C.-H. and C.-L. Chen, Mitigating ethanol crossover in DEFC: A composite anode with a thin layer of Pt50–Sn50 nanoparticles directly deposited into Nafion® membrane surface. *international journal of hydrogen energy*, 34(23): p. 9515-9522.2009
5. Antolini, E., Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170(1): p. 1-12.2007
6. Fujiwara, N., K.A. Friedrich, and U. Stimming, Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472(2): p. 120-125.1999
7. Léger, J.M., Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(7): p. 767-771.2001
8. Pramanik, H., A.A. Wragg, and S. Basu, Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(9): p. 1321-1328.2008
9. Hitmi, H., *et al.*, A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. *Electrochimica Acta*, 39(3): p. 407-415.1994
10. Rivera, F.J.d.R., *Desarrollo de un Generador de Electricidad Basado en una Pila de Celdas de Combustible de Alcohol Directo*, in *Unidad de Energía Renovable*. 2012, Centro De Investigación Científica de Yucatán, A.C.: Mérida, México.
11. Hermann, A., T. Chaudhuri, and P. Spagnol, Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *international journal of hydrogen energy*, 30(12): p. 1297-1302.2005
12. Davies, D.P., *et al.*, Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(1): p. 101-105.2000
13. Li, X. and I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *international journal of hydrogen energy*, 30(4): p. 359-371.2005
14. Middelmann, E., *et al.*, Bipolar plates for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 118(1–2): p. 44-46.2003
15. Antunes, R.A., *et al.*, Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *Journal of Power Sources*, 196(6): p. 2945-2961.2011
16. Dicks, J.L.a.A., *Fuel Cell Systems Explained*. Second Edition ed, ed. J.W.a.S. Ltd. 2003, England.
17. Argyropoulos, P., K. Scott, and W.M. Taama, Hydrodynamic modelling of direct methanol liquid feed fuel cell stacks. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(8): p. 899-913.2000
18. Barreras, F., *et al.*, Fluid dynamics performance of different bipolar plates: Part I. Velocity and pressure fields. *Journal of Power Sources*, 175(2): p. 841-850.2008

19. Maharudrayya, S., S. Jayanti, and A.P. Deshpande, Pressure losses in laminar flow through serpentine channels in fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 138(1–2): p. 1-13.2004
20. Cauich, P.J.P., *Diseño y Evaluación de Platos Bipolares para un Prototipo de Celda de Combustible PEM*, in *Unidad de Energía Renovable*. 2011, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.: Mérida, México.
21. Rodríguez, W.J.P., *Desarrollo de una Celda de Etanol Directo (DEFC)*", in *Unidad de Energía Renovable*. 2011, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.: Mérida, México.
22. Squadrito, G., *et al.*, Polymer electrolyte fuel cell stack research and development. *international journal of hydrogen energy*, 33(7): p. 1941-1946.2008
23. Bussayajarn, N., *et al.*, Planar air breathing PEMFC with self-humidifying MEA and open cathode geometry design for portable applications. *international journal of hydrogen energy*, 34(18): p. 7761-7767.2009
24. Liu, W., *et al.*, Experimental study of proton exchange membrane fuel cells using Nafion 212 and Nafion 211 for portable application at ambient pressure and temperature conditions. *international journal of hydrogen energy*, 37(5): p. 4673-4677.2012
25. Giddey, S., S.P.S. Badwal, and D. Fini, A novel design of bipolar interconnect plate for self-air breathing micro fuel cells and degradation issues. *international journal of hydrogen energy*, 37(15): p. 11431-11447.2012
26. Santa Rosa, D.T., *et al.*, High performance PEMFC stack with open-cathode at ambient pressure and temperature conditions. *international journal of hydrogen energy*, 32(17): p. 4350-4357.2007
27. Dhathathreyan, K.S., *et al.*, Forced Air-Breathing PEMFC Stacks. *International Journal of Electrochemistry*, 2012: p. 7.2012
28. Barreras, F., *et al.*, Experimental study of the pressure drop in the cathode side of air-forced Open-cathode proton exchange membrane fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, 36(13): p. 7612-7620.2011
29. Corti, H.R., *Direct Alcohol Fuel Cells*. Materials, Performance, Durability and Applications, ed. E.R.G. Horacio R. Corti. 2013: Springer Netherlands. 365.
30. Hottinen, T., M. Mikkola, and P. Lund, Evaluation of planar free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell design. *Journal of Power Sources*, 129(1): p. 68-72.2004
31. Song, K.-Y., H.-K. Lee, and H.-T. Kim, MEA design for low water crossover in air-breathing DMFC. *Electrochimica Acta*, 53(2): p. 637-643.2007
32. Liu, J.G., *et al.*, The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC. *Electrochemistry Communications*, 7(3): p. 288-294.2005
33. Reshetenko, T.V., H.-T. Kim, and H.-J. Kweon, Cathode structure optimization for air-breathing DMFC by application of pore-forming agents. *Journal of Power Sources*, 171(2): p. 433-440.2007
34. Yuan, W., *et al.*, Structural diversity and orientation dependence of a liquid-fed passive air-breathing direct methanol fuel cell. *international journal of hydrogen energy*, 37(11): p. 9298-9313.2012
35. Sun, L., *et al.*, A self-pumping and self-breathing micro direct methanol fuel cell with polymer bipolar plates. *Journal of Power Sources*, 196(18): p. 7533-7540.2011
36. Kim, S.H., *et al.*, Air-breathing miniature planar stack using the flexible printed circuit board as a current collector. *international journal of hydrogen energy*, 34(1): p. 459-466.2009

37. Jung, G.-B., *et al.*, Experimental evaluation of an ambient forced-feed air-supply PEM fuel cell. *international journal of hydrogen energy*, 33(12): p. 2980-2985.2008
38. Li, H., *et al.*, Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 52(24): p. 6622-6629.2007
39. Song, S.Q., *et al.*, Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *international journal of hydrogen energy*, 30(9): p. 995-1001.2005
40. Remartínez, V.C., *Catalizadores para Pilas de Combustible de Alcohol Directo*, in *Ingeniería Química y Tecnologías de Medio Ambiente*. 2012, Universidad de Zaragoza: Zaragoza, España.
41. Li, M., *et al.*, Ternary Electrocatalysts for Oxidizing Ethanol to Carbon Dioxide: Making Ir Capable of Splitting C–C Bond. *Journal of the American Chemical Society*, 135(1): p. 132-141.2012
42. Kowal, A., *et al.*, Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nat Mater*, 8(4): p. 325-330.2009
43. Zhu, M., G. Sun, and Q. Xin, Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 54(5): p. 1511-1518.2009
44. Arenz, M., *et al.*, Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures.: Part II: The structure–activity relationship. *Journal of Catalysis*, 232(2): p. 402-410.2005
45. Pool, G.R.B., *Construcción y Evaluación de un Generador de Alta Densidad de Potencia Eléctrica Mediante Celdas de Combustible*, in *Centro de Investigación en Energía-UNAM*. 2007, Universidad Nacional Autónoma de México: Temixco, Morelos.
46. Wu, B., *et al.*, The performance improvement of membrane and electrode assembly in open-cathode proton exchange membrane fuel cell. *international journal of hydrogen energy*, 38(25): p. 10978-10984.2013
47. Mehta, V. and J.S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 114(1): p. 32-53.2003
48. Kamarudin, M.Z.F., *et al.*, Review: Direct ethanol fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, 38(22): p. 9438-9453.2013
49. Jiang, L., *et al.*, Electrode catalysts behavior during direct ethanol fuel cell life-time test. *Electrochemistry Communications*, 7(7): p. 663-668.2005
50. Biswas, S.K., P. Sambu, and S. Basu, Influence of a pore-former and PTFE in the performance of the direct ethanol fuel cell. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 4(1): p. 3-7.2009
51. Zhaobin Wei, Influence of electrode structure on the performance of a direct metanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 106: p. 364-369.2002
52. Song, S., Y. Wang, and P. Shen, Thermodynamic and Kinetic Considerations for Ethanol Electrooxidation in Direct Ethanol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 28(9): p. 752-754.2007
53. Li, G. and P.G. Pickup, Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode. *Journal of Power Sources*, 161(1): p. 256-263.2006
54. James, D.D. and P.G. Pickup, Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 55(11): p. 3824-3829.2010

55. Song, S., *et al.*, The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. *Journal of Power Sources*, 140(1): p. 103-110.2005
56. Liu, Z., *et al.*, Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 149(0): p. 1-7.2005
57. Ciapina, E., S. Santos, and E. Gonzalez, The electro-oxidation of carbon monoxide and ethanol on supported Pt nanoparticles: the influence of the support and catalyst microstructure. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(7): p. 1831-1842.2013
58. Kim, D., *et al.*, Recent progress in passive direct methanol fuel cells at KIST. *Journal of Power Sources*, 130(1–2): p. 172-177.2004
59. Williamson, Z.R., *et al.*, Evaluation of fin structure effects on a heated air-breathing polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell. *Applied Thermal Engineering*, 56(1–2): p. 54-61.2013
60. Paquin, M. and L.G. Fréchette, Understanding cathode flooding and dry-out for water management in air breathing PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180(1): p. 440-451.2008
61. Tabe, Y., *et al.*, Effect of cathode separator structure on performance characteristics of free-breathing PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 162(1): p. 58-65.2006
62. Yuan, X.-Z., *et al.*, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells*, in *Fundamentals and Applications Springer-Verlag*. 2010: London.
63. Evgenij Barsoukov, J.R.M., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Secod Edition ed, ed. J.R.M. Evgenij Barsoukov. 2005, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
64. Du, C.Y., T.S. Zhao, and W.W. Yang, Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC: A half-cell investigation. *Electrochimica Acta*, 52(16): p. 5266-5271.2007
65. Reshetenko, T.V., *et al.*, Performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) at low temperature: Cathode optimization. *Journal of Power Sources*, 160(2): p. 925-932.2006
66. Park, Y.-C., *et al.*, Operating characteristics and performance stability of 5 W class direct methanol fuel cell stacks with different cathode flow patterns. *international journal of hydrogen energy*, 36(2): p. 1853-1861.2011
67. Jeong, S.U., *et al.*, Effects of cathode open area and relative humidity on the performance of air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 158(1): p. 348-353.2006
68. Lee, K.I., *et al.*, The development of air-breathing proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) with a cylindrical configuration. *international journal of hydrogen energy*, 35(21): p. 11844-11854.2010
69. Yuan, W., *et al.*, Operational characteristics of a passive air-breathing direct methanol fuel cell under various structural conditions. *international journal of hydrogen energy*, 36(3): p. 2237-2249.2011