



“DESARROLLO DE UNA CELDA DE ETANOL DIRECTO (DEFC)”

PRESENTA:

ING. WILIAN JESUS PECH RODRIGUEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. LUIS CARLOS ORDÓÑEZ LÓPEZ

Mérida, Yucatán, mayo de 2011

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de materiales y métodos y 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 dicha información les pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, 10 de mayo de 2011

Ing. Wilian Jesús Pech Rodríguez

La presente tesis se realizó en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Luis Carlos Ordóñez López.

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela
Director Académico
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Agradecimientos

A CONACYT, por la beca de maestría otorgada

Al M.C. Genaro por su amplio apoyo en el maquinado

Al comité tutorial y al comité revisor por sus valiosos comentarios.

A la Unidad de Energía Renovable-CICY por su apoyo y el uso de sus instalaciones.

Agradecimientos a los proyectos:

CONACYT-Ciencia Básica- Joven Investigador 58332

FORDECYT-LENERSE 116157.

ÍNDICE

LISTADO DE FIGURAS	8
LISTADO DE TABLAS.....	9
RESUMEN.....	10
I. ANTECEDENTES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO (DEFC).....	12
1 Las celdas de combustible	13
1.1 Las celdas de combustible: historia y principios básicos de funcionamiento	14
1.2 Tipos y clasificación de las celdas de combustible	15
1.2.1 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico	16
1.3 Las celdas de alcohol directo	17
1.4 Las celdas de etanol directo.....	18
1.4.1 Principales ventajas	19
1.4.2 Principio de funcionamiento de la celda de etanol directo	19
1.4.3 Componentes de una celda de etanol directo.....	21
1.5 Membrana de Intercambio protónico.....	22
1.6 Electrodos para las celdas de etanol directo.....	23
1.6.1 Superficie catalítica y electrodo-catalizador	23
1.7 Canales de flujos en las celdas de etanol directo	24
1.8 Principales problemas en las celdas de etanol directo	25
1.8.1 Lenta cinética de electro-oxidación	25
1.8.2 Difusión del etanol.....	26
1.8.3 Manejo del CO ₂ generado en el ánodo	27
1.9 Aplicación de las celdas de etanol directo	27
II. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	29
2 Introducción.....	30
2.1 Modelado y simulación de los canales de flujo para la celda de etanol directo por medio de Dinámica de Fluidos Computacionales (CFD)	30
2.1.1 Características de los prototipos de campos de flujo propuestos:.....	31
2.1.2 Simulación del comportamiento del combustible a través de los canales de flujo	32
2.1.3 Simulación de canales de flujo usando técnicas CFD	35

2.2	Maquinado de los canales de flujo	37
2.2.1	Datos importantes para el maquinado	38
2.3	Fabricación del ensamble electrodo-membrana-electrodo (EME)	38
2.3.1	Activación de la membrana polimérica electrolítica	38
2.3.2	Preparación de la tinta catalítica	39
2.3.3	Manufactura de los electrodos	40
2.3.4	Condiciones de Fabricación del EME	41
2.4	Elaboración de sellos de silicón	41
2.5	Ensamble de la celda de etanol directo	42
2.6	Evaluación de la celda de combustible etanol directo (DEFC)	43
2.6.1	Condiciones de operación de la celda de etanol directo.....	44
III.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	47
3	Introducción.....	48
3.1	Análisis del número de Reynolds	48
3.1.1	Comportamiento del número de Reynolds en los campos de flujo.....	50
3.2	Resultados y análisis de la simulación de los prototipos CFSS, CFDSP y CFTSP	51
3.2.1	Caída de presión en el campo de canales de flujo CFSS.....	51
3.2.2	Caída de presión en el campo de canales de flujo CFDSP	53
3.2.3	Caída de presión en canales de flujo CFTSP	54
3.3	Desempeño de la celda de etanol directo bajo diferentes condiciones de	
	operación	55
3.3.1	Efecto del tipo de catalizador utilizado.....	55
3.3.2	Efecto del contenido de catalizador en el electrodo.....	58
3.3.3	Temperatura de operación de la celda	60
3.3.4	Flujo de combustible	61
3.3.5	Concentración de combustible.....	62
3.4	Discusión general.....	64
IV.	CONCLUSIONES	65
4	Conclusiones generales	66
4.1	Trabajo futuro	67
5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

6	Apéndices.....	71
6.1	Apéndice A.....	71
6.1.1	Reacción electroquímica y termodinámica de las celdas de combustibles ..	71
6.1.2	Eficiencia de la celda de etanol directo.....	72
6.1.3	Determinación de estequiometría y consumo de combustible en la celda de etanol directo.....	74
6.1.4	Eficiencia de utilización del combustible	76
6.1.5	Estequiometrías de los reactantes.....	77
6.2	Apéndice B.....	79
6.2.1	Código G utilizado para el maquinado de los canales de flujo en placa de grafito. 79	
6.3	Apéndice C.....	81
6.3.1	Simulación de flujo de combustible en programa Ansys Fluent.....	81
6.3.2	Generación de red (MESH).....	81
6.3.3	Estudio de simulación en el modulo CFX de Ansys Fluent.....	82

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1–1. Experimentos de William Grove..	14
Figura 1–2. Celda de combustible de etanol directo (DEFC).....	20
Figura 1–3. Estructura de materiales que conforman a la membrana.....	22
Figura 1–4. Diseños de los canales de flujo usados en celdas de combustible..	25
Figura 2–1. Geometría y dimensiones del canal de flujo	31
Figura 2–2. Diseños de los canales de flujo para la celda DEFC.....	32
Figura 2–3. Modelo del campo de canales de flujo con una arquitectura de triple serpentín en paralelo.....	35
Figura 2–4. Malla o red para el campo de canales de flujo de triple serpentín CFTSP.....	36
Figura 2–5. Diagrama de flujo de la construcción de un plato bipolar.....	37
Figura 2–6. Vista posterior y 3D de una placa de grafito con los canales de flujo.	38
Figura 2–7. Molde de teflón para el pintado del papel carbón.....	40
Figura 2–8. Componentes de una celda de etanol directo.....	42
Figura 2–9. Celda de etanol directo ensamblada.....	43
Figura 3–1. Comportamiento esperado del combustible dentro de los canales de flujo en la DEFC.....	49
Figura 3–2. Análisis de resultados obtenidos de simulación de prototipos: CFSS y CFTSP.	50
Figura 3–3. Simulación de flujo de combustible en el prototipo CFSS utilizando la herramienta Ansys Fluent, estudio en estado estacionario.....	52
Figura 3–4. Simulación de flujo de combustible en prototipo CFDSP utilizando la herramienta Ansys Fluent, estudio en estado estacionario.....	53
Figura 3–5. Simulación de flujo de combustible en prototipo CFTSP utilizando la herramienta Ansys Fluent, estudio en estado estacionario.....	54
Figura 3–6. Comparación de caída de presión de los prototipos CFSS, CFDSP y CFTSP.	55
Figura 3–7. Caracterización de la celda DEFC de área de 9 cm ² con diferente catalizador en el ánodo.....	56
Figura 3–8. Caracterización de la celda DEFC con área de 5 cm ²	57
Figura 3–9. Caracterización de la celda DEFC con área de 9 cm ² . Efecto del contenido de catalizador depositado.....	59
Figura 3–10. Caracterización de la celda de etanol directo con área de 9 cm ² . Diferente temperatura de operación.....	60
Figura 3–11. Caracterización de la celda DEFC 9 cm ² . Alimentación a diferentes flujos..	61
Figura 3–12. Caracterización de la celda DEFC con área de 9 cm ² . Diferente concentración de combustible.....	62

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1-1. Resumen de datos característicos para las diferentes celdas de combustible.	15
Tabla 1-2. Densidades de energía de los diferentes combustibles que se utilizan en las celdas de combustible.	17
Tabla 2-1. Geometría de los canales de flujo.	32
Tabla 2-2. Propiedades del Agua.	34
Tabla 2-3. Especificaciones de la celda de etanol directo (figura 2-9).	43
Tabla 3-1 Número de Reynolds para los diferentes prototipos.	49
Tabla 3-2. Parámetros físicos de canales de flujo.	51
Tabla 3-3. Parámetros eléctricos de la DEFC, diferente catalizador en el ánodo.	57
Tabla 3-4. Parámetros eléctricos de la celda de etanol directo.	58
Tabla 3-6. Parámetros eléctricos de la celda, diferente concentración de catalizador.	59
Tabla 3-7. Parámetros eléctricos de la celda DEFC, a diferente temperatura de operación.	61
Tabla 3-8. Resultados de la evaluación de la celda a diferentes flujos de alimentación.	62
Tabla 3-9. Desempeño de la celda a diferente concentración de etanol.	63
Tabla 6-1 Masa molar del etanol y agua.	75

RESUMEN

Las limitantes de la generación de energía eléctrica actual y el agotamiento de los recursos fósiles han impulsado el interés por otras fuentes de energía, las denominadas “fuentes de energías no convencionales”. Entre ellas se encuentran la energía solar, eólica, mareomotriz, geotérmica, las celdas de combustible y otras. Estas tecnologías prometen ser fuentes de energía eficientes y limpias.

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química de un combustible directamente en electricidad por medio de reacciones electroquímicas. Funcionan de manera continua mientras se le suministre combustible y oxígeno. Caso contrario en las baterías, el combustible y el oxidante se encuentra dentro de la misma formando los electrodos y, cuando los reactivos se han consumido, la batería debe ser cambiada o recargada.

La celda de combustible que utiliza etanol para su funcionamiento se le denomina celda de combustible de etanol directo o mejor conocido como DEFC por sus acrónimos en inglés (Direct Etanol Fuel Cell). Esta celda promete ser una importante fuente de energía eléctrica que ayudara a reducir los problemas energéticos presentes y futuros.

La celda de etanol directo funciona bajo los mismos principios que la tecnología de celdas de membrana de intercambio protónico. Éstas presentan muchas ventajas, utiliza un combustible líquido, que es fácil de rellenar, manejar y almacenar. Son limpias ya que no generan óxidos de sulfuro y óxidos de nitrógeno.

La tecnología de las celdas de etanol directo está frenada actualmente por diversos problemas entre las que podemos mencionar: la baja densidad de potencia debido a la lenta oxidación electroquímica del etanol, problemas de difusión de combustible en el lado del cátodo que inhiben la actividad electro catalítica.

Este trabajo tiene la finalidad de estudiar el desempeño de la celda de etanol directo bajo diferentes parámetros de operación.

Se desarrolló un prototipo conceptual de la celda de combustible, se dibuja a escala para poder determinar los problemas que pueda tener en su construcción y funcionamiento. Se investiga los diferentes canales de flujo que se han utilizado en las celdas y, para elegir entre los diferentes diseños se simula el comportamiento del combustible en los canales propuestos.

También se investiga los métodos y procedimientos de elaboración del ensamble electrodo-membrana-electrodo (EME) y la variación de temperatura y presión de prensado, tiempo de prensado, cantidad de catalizador depositado, entre otros.

El primer EME se realizó utilizando Pt/C (20%/80%) como catalizador, depositado sobre papel carbón y se utilizó Nafion® 115, el desempeño de la celda fue pobre, debido a problemas de sobre potenciales, difusión de combustible en el lado del cátodo, bajas densidades de corriente.

Los primeros canales de flujo con los que se probó la celda fue la de simple serpentín, maquinados sobre grafito comercial, los cuales al tener un inter espacio muy grande la eficiencia de utilización del combustible era muy baja.

El EME que mostró un mejor desempeño en la celda fue realizado con catalizador PtRu/C depositado en el ánodo y Pt/C depositado en el cátodo y como membrana Nafion® 117. Se obtuvo un voltaje a circuito abierto de 0.63V y densidades de potencia de hasta 2 mWcm⁻².

Capítulo 1

Antecedentes de las celdas de combustible de alcohol directo (DEFC)

1 Las celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química contenida en un combustible directamente en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas. Cuando se utiliza hidrógeno como combustible, solamente se tienen como subproductos calor y agua [1]. En el caso de las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC: Direct Alcohol Fuel Cell), los combustibles empleados son alcoholes de bajo peso molecular como: metanol, etanol, propanol, etilenglicol o butanol [2]. Estos alcoholes poseen una densidad energética similar a la gasolina y su almacenamiento, distribución y comercialización se puede realizar con la actual infraestructura. Dentro de estos alcoholes, el etanol ha llamado mucho la atención porque puede ser producido fácilmente a partir de la fermentación de cualquier materia prima rica en azúcares. Las celdas que utilizan el etanol como combustible se conocen como celdas de combustible de etanol directo (DEFC: Direct Ethanol Fuel Cell). La transformación de energía se logra por medio de un proceso de electro-oxidación, no se producen óxidos de nitrógeno y se realiza con una alta eficiencia termodinámica.

Una celda de combustible está integrada por dos placas en las cuales se maquinan los canales de flujo y que a su vez sirve como colector de corriente. El ensamble electrodo-membrana-electrodo (EME) va entre estas dos placas y para evitar fugas de combustible se utiliza películas de silicón entre las placas y el EME. La celda se une por medio de tornillos, a las cuales se les aplica un determinado torque y la carga se conecta a la celda a través de los bornes de potencial. La unión de dos o más celdas de combustible da como resultado lo que se conoce como una batería de celdas de combustible. La conexión de este conjunto de celdas usualmente es serie, aunque podrían conectarse en paralelo, esto dependerá del voltaje o la corriente nominal que se desea obtener.

Las celdas de combustibles pueden ser utilizadas en aplicaciones portátiles, aplicaciones estacionarias o en el campo del transporte automotriz, y con esto se puede reducir la energía proveniente de combustibles fósiles.

1.1 Las celdas de combustible: historia y principios básicos de funcionamiento

El funcionamiento de la celda de combustible fue descubierto en 1839 por el científico William Grove [3], el experimento en el que observó el flujo de una corriente eléctrica es el siguiente:

En un recipiente con dos compartimentos ánodo y cátodo (figura 1–1 inciso a), en los cuales se aloja un electrodo de platino, se deposita agua y se hace circular una corriente eléctrica en ellos por medio de una pila. En el compartimento, donde se encuentra alojado el electrodo que está conectado a la terminal negativa de la pila, se produce hidrógeno (cátodo) y en el otro compartimento se produce oxígeno (ánodo). Los gases que se producen en los compartimentos desalojan el agua que se encuentra en ellos. Produciéndose así la electrólisis del agua en hidrógeno y oxígeno.

Después de realizar el experimento anterior se reemplaza la pila por un galvanómetro (figura 1–1 inciso b), y se puede apreciar el flujo de pequeñas cantidades de corriente como resultado de la recombinación del oxígeno e hidrógeno que se genero en el experimento anterior. Originándose así la reversión de la electrólisis del agua y con esto la producción de energía eléctrica y como subproducto calor y agua.

Aunque las celdas de combustibles tienen su principio en el año de 1839, tomó 120 años hasta que la NASA demostró algunas de sus aplicaciones potenciales, suministrar energía a las naves espaciales.

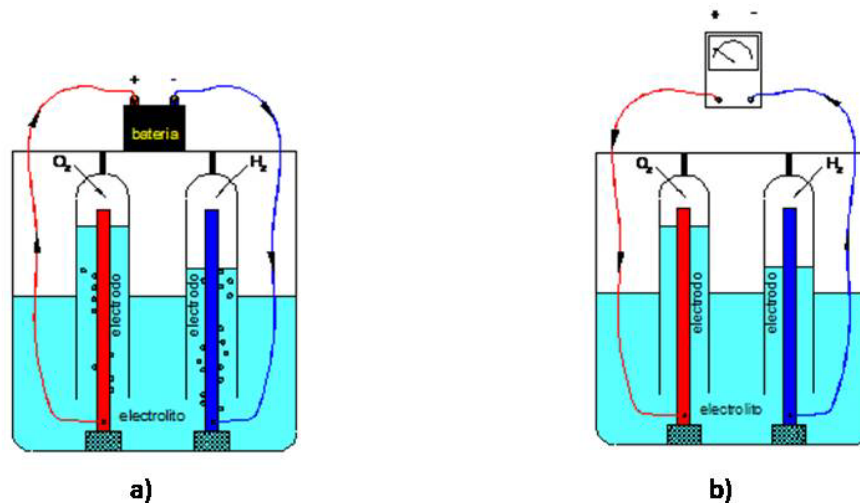


Figura 1–1. Experimentos de William Grove. a) Electrólisis del agua, produciéndose hidrógeno y oxígeno. b) recombinación del hidrógeno y oxígeno produciendo una corriente eléctrica.

1.2 Tipos y clasificación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al electrolito que utilizan o la temperatura con la que operan (tabla 1-1). Los siguientes tipos son los más comunes:

AFC: celda de combustible alcalina (**A**lkaline **F**uel **C**ell).

PEMFC: celda de combustible de membrana de intercambio protónico o membrana electrolítica polimérica (**P**roton **E**xchange **M**embrane o **P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane **F**uel **C**ell).

PAFC: celda de combustible de ácido fosfórico (**P**hosphoric **A**cid **F**uel **C**ell).

MCFC: celda de combustible de carbonato fundido (**M**olten **C**arbonate **F**uel **C**ell).

SOFC: celda de combustible de óxido sólido (**S**olid **O**xide **F**uel **C**ell).

La clasificación que se les da a las celdas de acuerdo a su temperatura de operación son: baja, media y alta temperatura. Además, una sub-clasificación que se da es por el combustible que utiliza, por ejemplo para las celdas tipo PEM que utilizan el etanol de manera líquida (no existe alguna reformación para separar el hidrógeno) su nomenclatura queda como DEFC (celda de combustible de etanol directo o del inglés como Direct Ethanol Fuel Cell).

Tabla 1-1. Resumen de datos característicos para las diferentes celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Material del electrolito	ion libre	Temperatura de operación	Principal contaminante	Potencia de trabajo	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	Solución de hidróxido de potasio en agua movilizada o inmovilizada en una matriz porosa	OH ⁻	50-250°C	CO ₂	hasta 5kW	Aplicaciones espaciales y lugares libres de CO ₂
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Polímeros ácidos perfluorosulfonados	H ⁺	25-100°C	CO ₂	hasta 10 kW	Usos residenciales, automoviles, equipos electrónicos de baja potencia.
Alcohol directo (DAFC)	Polímeros ácidos perfluorosulfonados	H ⁺	25-100°C	CO y subproductos de reacción	hasta 5 kW	Usos residenciales, automoviles, equipos electrónicos de baja potencia.
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico retenida en una matriz cerámica porosa de carburo de silicio (SiC)	H ⁺	150-220	sulfuros y altos niveles de CO	200 kW	Usos industriales, hospitales, comercios y hoteles.
Carbonatos fundidos(MCFC)	Mezcla de carbonatos álcalis (carbonatos de litio, sodio o potasio) retenidos en una matriz cerámica de LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	600-800	sulfuros	disponibe en capacidades de MW	Uso industrial, desarrollos hoteleros y sistemas de generación de energía de una red eléctrica.
Óxido sólido (SOFC)	Óxidos metálicos no porosos como Itria (Y ₂ O ₃) estabilizada con Zirconia (ZrO ₂).	O ₂ ⁻	500-1000	sulfuros	disponibe en capacidades de MW	Uso industrial y sistemas de generación de energía de una red eléctrica.

1.2.1 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico

Esta celda utiliza como electrolito una membrana de intercambio iónico (polímeros ácidos perfluorosulfonados) que son buenos conductores de protones y un buen aislante eléctrico. Esta membrana está en fase sólida por lo que el único líquido en esta celda es el agua, así, los problemas de corrosión y derrame son mínimos.

El catalizador que emplea en los electrodos (ánodo y cátodo) de la PEMFC es platino soportado en carbón con concentraciones de 0.2 mg/cm^2 , si el hidrógeno que se suministra a la celda contiene pequeñas partículas de CO_2 se puede utilizar Pt-Ru como catalizador para evitar el rápido envenenamiento de los sitios catalíticamente activos. Esta celda presenta una mayor eficiencia comparada con otras, y se debe principalmente a que la cinética de reacción del hidrógeno en el ánodo de la celda es rápida al no existir especies intermediarias productos de la reacción.

Esta celda tiene bajas temperaturas de operación (entre 60 y 100°C) lo que le permite un rápido inicio y respuestas inmediatas a los cambios de demanda eléctrica. El diseño de la celda debe considerar el manejo del agua que se produce, considerando que se requiere una cierta cantidad de esta agua para mantener hidratada a la celda pero un exceso de agua hará que la celda se inunde.

Las celdas PEMFC tienen un gran futuro en el ramo automotriz, así como en aplicaciones portátiles, como son computadoras personales, celulares, video cámaras, etc.; también se puede ocupar para generación de energía eléctrica estacionaria.

Las desventajas de la PEMFC son las bajas temperaturas de operación, ya que al demandar grandes densidades de corriente la temperatura de la celda se incrementa y esta celda es sensible a contaminantes como son el CO y los sulfuros. Este último problema puede minimizarse por el uso de catalizadores pero eso implica un alto costo del sistema. Otra de las desventajas que presenta esta celda es que como combustible utiliza hidrógeno, el cual no se encuentra naturalmente disponible, una forma de obtención de hidrogeno es por medio de reformación de alcoholes de bajo peso molecular, este gas puede contener de 1-2% de CO, sin embargo el máximo contenido de CO permitido es de 50 ppm [4].

1.3 Las celdas de alcohol directo

Los alcoholes de bajo peso molecular como es el metanol, etanol, etilenglicol y n-propanol se han propuestos como combustibles para las celdas tipo PEM y se alimentan de manera directa, sin pasar por alguna reformación, dando así a las celdas denominadas “celdas de combustible de alcohol directo” o mejor conocidas como DAFC por su acrónimo en inglés “Direct Alcohol Fuel Cell” [2]. Los alcoholes utilizados como combustibles en las celdas presentan grandes ventajas sobre el hidrógeno, ellos son fáciles de almacenar, manejar, rellenar, transportar y se puede utilizar la infraestructura de la gasolina actualmente disponible, con pequeñas modificaciones [2].

Los alcoholes tienen otra ventaja muy importante sobre el hidrógeno, su densidad de energía es mayor que la del hidrógeno. En la tabla 1-2 se resumen las densidades de energía de los diferentes combustibles que han sido estudiados en las celdas tipo PEM.

Tabla 1-2. Densidades de energía de los diferentes combustibles que se utilizan en las celdas de combustible.

COMBUSTIBLE	FORMULA	ΔG^0 (kJ/mol)	E celda (v)	We(kWh/kg)
Hidrógeno	H ₂	-237.2	1.23	32.8
ALCOHOLES				
Metanol	CH ₃ OH	-702	1.213	6.09
Etanol	C₂H₅OH	-1325	1.145	8
2-Propanol	C ₃ H ₇ OH	-1853	1.067	8.58
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	-1181.5	1.224	5.29
Propilico	C ₃ H ₇ OH	-1965.3	1.132	9.1
Butilico	C ₄ H ₉ OH	-2602.1	1.124	9.77

El metanol ha sido ampliamente estudiado en las celdas tipo PEM y se han obtenido buenas eficiencias y densidades de potencia, sin embargo el metanol como combustible presenta algunas desventajas: es tóxico, puede producir desde un simple dolor de cabeza hasta la muerte, posee un bajo punto de ebullición, aumenta el riesgo de incendio y también existe mayores emisiones por su evaporización y el más importante, su obtención por medio de recursos naturales es costoso [2].

Debido a las desventajas que presenta el uso del metanol se ha prestado mayor interés a otros alcoholes de bajo peso molecular como son el etanol, etilenglicol, n-propanol. El etanol promete ser uno de los combustibles, que al ser utilizado en las celdas de alcohol directo, dará mejores eficiencias energéticas a un menor precio de inversión. El etanol es fácil de producir a partir de la fermentación de material orgánico que contenga azúcares [2].

Las celdas de alcohol directo al usar combustibles líquidos, sin pasar por ningún proceso de reformación, presenta ventajas sobre las celdas PEMFC; sin embargo aun no se puede pensar en darles aplicaciones prácticas debido a las bajas eficiencias que se han logrado. Los principales problemas que presentan son [4]:

- 1) La lenta cinética de reacción de oxidación de los combustibles.
- 2) Envenenamiento del ánodo por intermediarios productos de la reacción.
- 3) La difusión del combustible hacia el lado del cátodo.

1.4 Las celdas de etanol directo

La celda de etanol directo genera electricidad a partir de reacciones electroquímicas que se dan en el ánodo y en el cátodo, y ésta será de manera continua siempre y cuando se suministren los reactantes a dicha celda, esto es una ventaja comparado con las baterías, las cuales se requieren recargar. Para su funcionamiento, la celda de etanol directo utiliza una disolución de agua-etanol la cual es suministrada en el lado del ánodo, mientras en el cátodo se suministra oxígeno ó aire tomado del medio ambiente.

La mayor parte de la energía eléctrica que se produce en el mundo es por procesos de combustión interna, ya sea plantas termoeléctricas o por plantas de ciclo combinado. Las celdas de combustible prometen ser más eficientes que los procesos de combustión ya que no siguen el teorema de Carnot, así que altas eficiencias son esperadas (40 al 50% en energía eléctrica y 80 a 85% en procesos de cogeneración), se generará más energía eléctrica con menor cantidad de combustible y por ende menor cantidad de CO₂ [5].

Actualmente, las celdas de combustibles no se pueden aplicar de manera práctica, ya que no son viables técnicamente y tampoco económicamente. Los problemas de eficiencia de las celdas han frenado su implementación en la vida cotidiana, sólo cuando se logren vencer los problemas de eficiencia podremos hacer uso de esta tecnología.

1.4.1 Principales ventajas

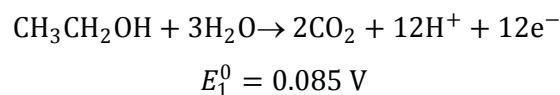
El etanol es un combustible que se puede obtener de la biomasa, por lo que se considera un biocombustible [1]. El etanol se ha propuesto como combustible para las celdas debido a su alta densidad de energía de 8 kWhkg^{-1} [5] y mejor oxidación en el ánodo de la celda, promete satisfacer necesidades energéticas en aplicaciones portátiles, estacionarias y en el transporte automotriz. Las celdas de etanol directo trabajan a bajas temperaturas y el combustible que se le suministra es una mezcla de agua-etanol.

La celda de etanol directo es considerada como no dañina al medio ambiente ya que no producen subproductos tóxicos como son los óxidos de sulfuro y óxidos de nitrógeno [6]; pero estas celdas no están libres de emisión, en la reacción total de la celda se forman bióxido de carbono y otros subproductos como ácido acético y acetaldehído. Si el etanol que se utiliza como combustible es producido de la biomasa, el bióxido de carbono producido durante la operación de la celda estará balanceado ya que este será consumido en la fotosíntesis de las plantas; por lo que se considera una tecnología limpia [6]. Además al hacer las celdas más eficientes menos cantidad de CO_2 será producido por cada kWh, comparado con los procesos actuales de generación de energía eléctrica.

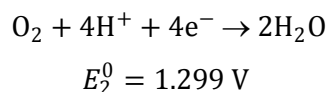
1.4.2 Principio de funcionamiento de la celda de etanol directo

La figura 1–2 ilustra el principio de funcionamiento de la celda de combustible de etanol directo. La celda electroquímica está formada por dos electrodos los cuales son conductores eléctricos y se denominan:

Ánodo: es el polo negativo de la celda y aquí se dan los procesos de electro-oxidación del etanol representado por:



Cátodo: Es el polo positivo de la celda, aquí se da la electro-reducción del oxígeno y es como sigue:



Donde E_i^0 son los potenciales referidos al electrodo de hidrógeno. Estos electrodos están separados por un electrolito sólido a la cual se conoce como “membrana de intercambio protónico” el cual es un conductor iónico y un aislante eléctrico.

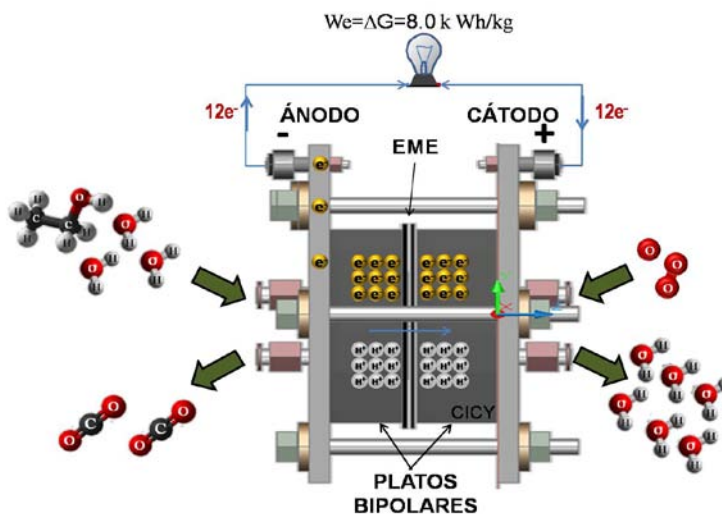
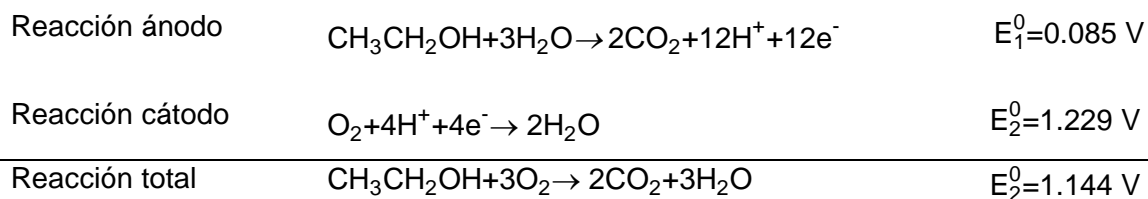


Figura 1–2. Celda de combustible de etanol directo (DEFC).

El funcionamiento de la celda de etanol directo se puede resumir como sigue: Una solución de agua-etanol es alimentada en el compartimento del ánodo, éste llega hasta el electrodo donde con ayuda del electro-catalizador el etanol es oxidado produciéndose de esta manera el dióxido de carbono y al mismo tiempo se desprenden 12 electrones y doce protones, los protones pasan hacia el cátodo a través de la membrana de intercambio protónico mientras los electrones llegan al cátodo a través del circuito eléctrico externo (aquí se conecta la carga eléctrica para aprovechar la energía eléctrica generada en la reacción electroquímica). En el cátodo el oxidante, ya sea oxígeno puro o aire tomado del medio ambiente, reacciona con los protones y electrones que vienen del ánodo produciendo agua.

La reacción total en la celda es:



De las reacciones anteriores se puede ver que la celda consume tres mol de oxígeno por cada mol de etanol y produce dos mol de bióxido de carbono y tres mol de agua. También se puede observar que 12 electrones son liberados en el lado del ánodo y que migran hacia el cátodo a través del circuito externo.

1.4.3 Componentes de una celda de etanol directo

La celda de combustible de etanol directo está formada por tres elementos principales, que son: ensamble membrana-electrodo, los colectores de corriente, y los platos de interconexión. El desempeño de la celda depende de la eficiencia en que cada elemento lleve a cabo su función individual.

El ensamble membrana electrodo (EME) está formado por la membrana de intercambio protónico, los electrodos y el catalizador. En el EME es donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, del etanol y oxígeno, para la generación de energía eléctrica y para poder hacer uso de estas corrientes que se producen se requieren colectores, los cuales deben ser de un material resistente a la corrosión, presentar baja resistencia eléctrica y buena conducción térmica.

La celda de etanol directo utiliza una disolución agua-etanol y esta debe llegar hasta el EME, para lograr esto se utilizan canales de flujo las cuales se maquinan en placas de materiales que posean baja resistencia eléctrica y soportar ambientes corrosivos. Para evitar fugas de combustible se utilizan películas de silicón, el silicón es un material inerte resistente a la corrosión y a altas temperaturas de operación.

Al presente, el estudio a detalle de cada componente de la celda de etanol directo ha llevado a un mejoramiento en el desempeño global de la celda; pero estamos aún muy lejos de obtener eficiencias que lleven a la celda a ser un medio rentable de generación de energía eléctrica. No olvidemos que el etanol tiene una densidad de energía de 8kWh/kg, y por eso es uno de los combustibles prometedores al ser usado en las celdas de alcohol directo.

Para mejorar la eficiencia de la celda es necesario comprender a detalle la función individual de cada componente, un estudio y análisis puntual de cada uno de estos llevara a la obtención de mejor desempeño.

1.5 Membrana de Intercambio protónico

Al igual que en las celdas de hidrógeno las celdas de etanol directo usan un electrolito sólido conocido como “membrana de intercambio protónico” el cual es un ionómero. Un ionómero es un polímero conductor iónico que se encuentra formado por cadenas de tetrafluoroetileno y se obtiene modificando la cadena del polietileno como se puede observar en la figura 1–3. Al sustituir fluor en lugar de hidrógeno en la cadena del polietileno, proceso llamado perfluoronación, se obtiene el polímero llamado poli-tetrafluoretileno o mejor conocido como teflón®. El poli-tetrafluoretileno juega un papel muy importante en el desempeño de la membrana. Los enlaces carbono-fluor son fuertes por lo que le da propiedades de durabilidad y resistencia en ataques químicos.

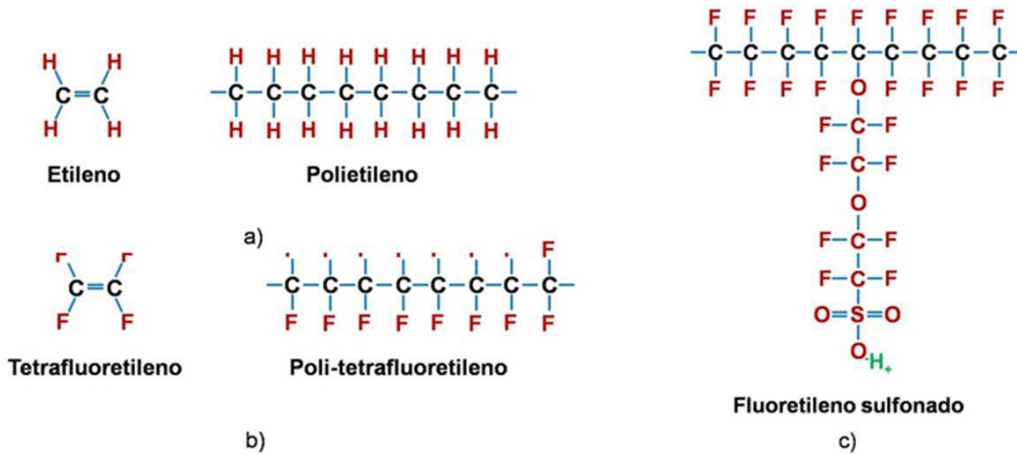


Figura 1–3. Estructura de materiales que conforman a la membrana. a) Estructura del polietileno. b) estructura del poli-tetrafluoretileno. c) estructura del fluoretileno sulfonado

El poli-tetrafluoretileno no es un conductor iónico, así que es necesario sulfonar este polímero, agregando ácido sulfónico HSO₃, el resultado es que al estar presentes los iones H⁺ y SO₃⁻ existe una fuerte atracción entre los iones positivo y negativo de cada molécula. Otra característica de suma importancia es que el HSO₃ es altamente hidrofílico, por lo que crea regiones hidratadas donde los iones H⁺ son débilmente atraídos por los grupos SO₃⁻ y se pueden mover con gran facilidad. En una membrana bien hidratada se puede conseguir una conductividad de hasta 0.1 S cm⁻¹ y si la cantidad de agua disminuye la conductividad también.

1.6 Electroodos para las celdas de etanol directo

Para poder recolectar los electrones y protones productos de la reacción electroquímica que se lleva dentro de la celda se usan electroodos de materiales como fibras de carbón o tela de algodón con carbón disperso. Además de servir como conductor eléctrico, los electroodos realizan otras tareas de suma importancia y que se enumeran como sigue [3]:

- 1) Sirve como difusor del combustible, es decir, se encarga de distribuir y hacer llegar, de la manera más apropiada, el combustible en el área catalítica.
- 2) Evita el contacto directo entre catalizador y la placa que contiene los canales de flujo.
- 3) Proveer un camino para la expulsión de los productos y subproductos de la reacción.
- 4) Colecta los electrones que se producen

Para poder cumplir estas funciones los electroodos deben estar fabricados de materiales capaces de realizar todas las funciones. Actualmente, se utiliza fibras de papel carbón y tela de algodón con carbón disperso, y se les agrega un material hidrofóbico (Teflón®), la función del teflón es evitar que el agua se quede cerca de los sitios catalíticos y evite el contacto de los gases, además ayuda a remover el agua en el lado del cátodo, producto de la reacción.

1.6.1 Superficie catalítica y electrodo-catalizador

Para aumentar la cinética de reacción en la celda de etanol directo, se utilizan catalizadores. Los catalizadores que se han probado en la celda de etanol directo son Pt, Pt-Ru, Pt-Mo y Pt-Sn soportados sobre carbón. A pesar de los avances que se tienen en el estudio de catalizadores para la oxidación del etanol en el lado del ánodo de la celda, la cinética de reacción es aun lenta y la oxidación de etanol a CO₂ (sin la presencia de subproductos en cantidades considerables) todavía no se ha podido alcanzar.

La mayoría de los catalizadores se encuentran soportados sobre carbón (carbón vulcan XC72), aunque en el caso de utilizar platino platinado se puede prescindir del soporte del carbón.

La cantidad de catalizador presente en lado de ánodo o cátodo comúnmente se expresa por centímetro cuadrado y sólo representa el metal y no la combinación de carbón-metal. En el caso de celdas de etanol directo, la cantidad de catalizador por centímetro cuadrado es aún muy grande comparado con la de las celdas de hidrógeno, cantidades como 0.5, 1, 2, hasta 4 mgcm⁻² de catalizador se depositan actualmente en las celdas de etanol directo [3].

1.7 Canales de flujos en las celdas de etanol directo

Los platos en las celdas de combustibles juegan un papel muy importante y las funciones que tiene son [3]:

1. La distribución uniforme de los reactantes
2. Funge como conductor y colector de corriente eléctrica
3. Remueve el calor y agua excedente, producto de las reacciones
4. Ofrece rigidez y la resistencia mecánica adecuada a la celda

La eficiencia de la celda está estrechamente relacionada con el diseño de los canales de flujo. Un estudio y simulación del comportamiento de las presiones y velocidades del flujo dentro de dichos canales da una información valiosa, que se puede usar para elegir el diseño de los campos de flujo. El uso de software para la simulación del comportamiento de los reactantes y productos dentro de los canales de flujo disminuye considerablemente el tiempo de investigación, y por lo tanto el costo económico que se tendría que realizar para obtener de manera práctica estos resultados; es decir, para saber el comportamiento de los canales de flujo en la celda de combustible se tendrían que maquinar los platos y hacer pruebas físicamente.

Existen diferentes diseños de canales de flujo para las celdas tipo PEM como son: mallado (que pueden ser círculos, rectángulos, cuadrados, etc.), paralelo, serpentin, entrelazados, etc. [7], en la figura 1–4 se presentan alguno de estos diseños.

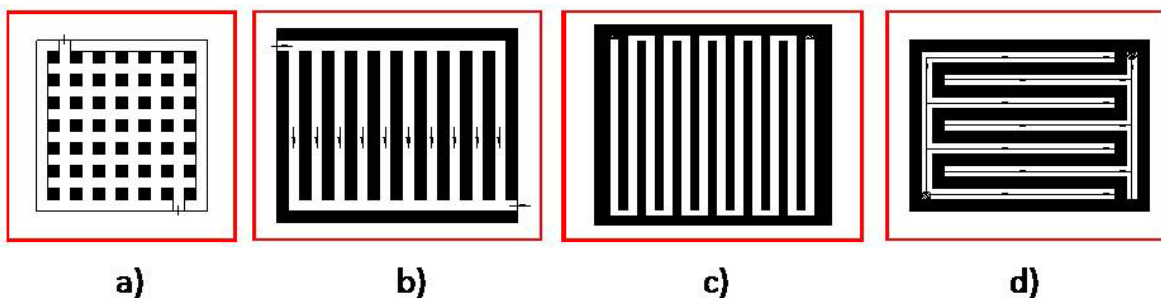


Figura 1–4. Diseños de los canales de flujo usados en celdas de combustible. a) canal de flujo con diseño mallado; b) canales de flujo en paralelo; c) canales de flujo simple serpentin; d) canales de flujo entrelazados.

Se ha visto que en canales de flujo tipo serpentin la existencia de la difusión del etanol en la celda de etanol directo hacia el cátodo es menor que en los canales tipo entrelazado [8], existe una mejor utilización del combustible y una mejor eficiencia en el voltaje de la celda a bajas densidades de corriente; sin embargo, a altas densidades de corrientes en los canales de flujo entrelazados se presenta una mejor transferencia de masa de los electrodos hacia la superficie catalíticamente activa y con ello, se asegura una mejor hidratación de la membrana. Este hecho es debido a que al mantener la membrana en un nivel de hidratación, el transporte de protones hacia el lado de cátodo se da a una mejor tasa. También se sabe que los canales con diseño en serpentin tienen un mejor desempeño que en paralelo, en la celda de etanol directo, ya que no se ha encontrado bloqueo de los canales por burbujas de CO_2 .

1.8 Principales problemas en las celdas de etanol directo

1.8.1 Lenta cinética de electro-oxidación

Durante la electro-oxidación del etanol en catalizadores a base de platino se forman varios intermediarios; el etanol es descompuesto en CO el cual es oxidado a CO_2 , pero

otros subproductos pueden formarse como es el ácido acético y el acetaldehído. Al formarse estos subproductos la eficiencia de la celda disminuye. Un ejemplo es que al formarse el ácido acético sólo cuatro electrones se producen, disminuyendo con esto a 1/3 la eficiencia de funcionamiento de la celda de etanol. El ácido acético tiene una energía interna que no se está aprovechando, para poder aprovecharla se requiere su electro-oxidación. Los subproductos de acetaldehído son los menos deseados en las celdas de etanol ya que en la reacción únicamente se producen 2 electrones disminuyendo a 1/6 la eficiencia de la celda.

Actualmente, el mejor desempeño de los electrodos de las celdas de combustible se ha logrado utilizando platino como catalizador, incluyendo el ánodo en las celdas de alcohol directo; sin embargo se ha visto que utilizar Pt/C como catalizador en la celda de etanol directo la eficiencia disminuye drásticamente debido a que el platino se contamina rápidamente por especies absorbidas provenientes de la adsorción disociativa del etanol. Para aminorar el problema de la lenta cinética de electro-oxidación y contaminación por especies absorbidas se utilizan los denominados pluri-catalizadores como es el PtSn/C y PtRu/C.

1.8.2 Difusión del etanol

La membrana de intercambio protónico tiene la función de conducir los protones, productos de la reacción; sin embargo debido a su propiedad hidrofílica el etanol puede pasar a través de la estructura de la membrana y llegar al lado del cátodo donde reacciona directamente con el oxígeno disminuyendo de esta manera el potencial de la celda. Otro problema que se presenta es que los electrones, que se producen en el ánodo, pueden viajar con el etanol que se difunde a través de la membrana produciendo de esta manera un corto circuito interno y con esto una disminución de la corriente. Para prevenir la difusión, bajas concentraciones de etanol son suministradas en el lado de ánodo de la celda y se incrementa la presión de trabajo en el cátodo. Pero debe existir una relación ya que al disminuir la concentración del etanol se disminuye la densidad de energía disponible. Así que debemos obtener una relación en la que la eficiencia de la celda sea la óptima, con concentración de etanol y presión en el lado del cátodo.

1.8.3 Manejo del CO₂ generado en el ánodo

Al darse la reacción electro-catalítica del etanol en la cual se desprende 12 electrones y doce protones también se produce CO₂ en fase gaseosa. El CO₂ se produce en la superficie del electrodo y el tamaño depende del tamaño de los poros de dicho electrodo. Después de alcanzar cierto tamaño estas burbujas de gas se desprenden de la superficie del electrodo para llegar así a la solución de agua-etanol que se está inyectando a la celda. Este gas debe ser removido de los canales de flujo ya que afecta el desempeño de la celda.

Cuando la celda de etanol opera a altas corrientes el CO₂ que se produce afecta considerablemente el desempeño de la celda llegando de hecho a disminuir drásticamente la corriente que se produce (disminución súbita) debido a que afecta la transferencia de masa.

Los canales de flujo a utilizar deben permitir remover rápidamente el CO₂ que se está generando.

1.9 Aplicación de las celdas de etanol directo

Las celdas de combustible tienen un campo de aplicación muy grande, se podrá utilizar en aplicaciones que demanden unos cuantos mW o en donde se tengan demandas de hasta kW. En términos generales podemos decir que hay 3 campos de aplicación de las celdas de combustible y son:

Aplicaciones estacionarias: podemos mencionar el uso de energía eléctrica para satisfacer la demanda en el hogar, comercio y en la industria. Esto sustituirá a las máquinas de combustión interna que se utilizan actualmente para la generación de la electricidad. Una de las ventajas que ofrecen las celdas de etanol directo es que durante su funcionamiento no se generan ruidos, calor excesivo o grandes cantidades de gases, por lo que se puede instalar cerca de la carga eléctrica a alimentar, caso contrario con las plantas generadoras de combustión que se tienen en la actualidad, las cuales se instalan en puntos estratégicos donde el ruido, el calor y gases no sean molestos para el usuario.

Transporte: las celdas podrán ser utilizados en el campo del transporte, trayendo consigo indudables ventajas, como son: la disminución de la contaminación al medio ambiente por gases subproductos de la combustión, menor cantidad de calor irradiado al medio ambiente, la facilidad de recarga de combustible y agua para su funcionamiento. Podrá aplicarse en automóviles compactos, autobuses y hasta en maquinaria pesada.

Aplicaciones portátiles: Debido a la ventaja que tienen las celdas como son bajas temperaturas de operación, no generan ruidos, compactas podremos utilizarlas en aplicaciones como son: las computadoras portátiles, teléfonos celulares, agendas electrónicas. La celda tendrá la función de generar la energía demandada por los aparatos y se tendrá que rellenar cuando se requiera. Asumirá la función de una batería.

La tecnología de las celdas de etanol directo está en desarrollo y las eficiencias obtenidas actualmente no hacen posible su uso. Sólo hasta que las celdas logren eficiencias considerables (del 40-50%) a bajo costo podrán ir sustituyendo a las tecnologías actuales para la generación de energía eléctrica.

Capítulo 2

Métodos experimentales

2 Introducción

En este capítulo se describe el proceso de modelado de los canales de flujo propuesto. Se determina el número de Reynolds en los diferentes prototipos de canales de flujo, el cual nos da una idea del comportamiento del combustible dentro de la celda. Se establecen los criterios de simulación de los diferentes prototipos, para determinar la caída de presión a lo largo de los canales de flujo.

Una vez realizada la simulación de cada prototipo y haber determinado el diseño del campo de canales a utilizar en la celda de etanol directo, se procede a la fabricación del plato bipolar utilizando la tecnología de control numérico para su maquinado.

También se describen los materiales, los pasos y metodologías empleadas para la construcción de una celda de combustible de alcohol directo. En la parte final del capítulo se mencionan los procedimientos realizados para la caracterización del desempeño de la celda bajo distintas condiciones de operación.

2.1 Modelado y simulación de los canales de flujo para la celda de etanol directo por medio de Dinámica de Fluidos Computacionales (CFD)

Para poder establecer la topología de los canales de flujo tipo serpentín que se maquinaron en los platos bipolares fue necesario determinar las presiones y velocidades en los canales de flujo. Se propusieron 4 prototipos (figura 2-2 y tabla 2-1): canal de flujo simple serpentín (CFSS), canal de flujo doble serpentín paralelo (CFDSP), canal de flujo triple serpentín paralelo (CFTSP) y canal de flujo triple serpentín paralelo con 1 mm de ancho y profundidad (CFTSP-1 mm). El área propuesta para el análisis fue de 5 x 5 cm (25 cm²). El ancho de los canales de flujo en los primeros tres prototipos fueron de 1.5 mm con 1.5 mm de profundidad y con separación de 1.3 mm entre cada canal. Para el CFTSP-1mm el ancho y profundidad fue de 1 mm y con separación entre canales de 0.8 mm.

En la figura 2–1 se representa la geometría del canal de flujo. El achurado tipo ladrillo representa la geometría de los dos primeros canales de flujo. La separación entre canales está representado por un achurado de líneas inclinadas con dimensiones de 1.3 mm y el cuadro de la derecha (achurado con líneas inclinadas) representa la entrada del combustible hacia los canales de flujo.

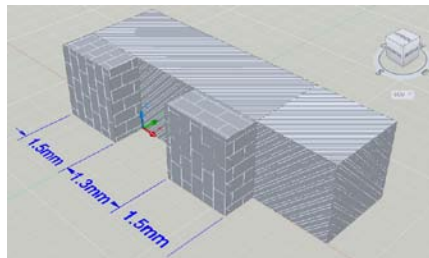


Figura 2–1. Geometría y dimensiones del canal de flujo

2.1.1 Características de los prototipos de campos de flujo propuestos:

1.- CFSS: consta de 18 canales y 17 inter-espacios, el ancho de cada canal es de 1.5 mm con una profundidad de 1.5 mm y separación entre canales de 1.3 mm. La longitud de cada canal es de 5 mm, por lo que la longitud total de este prototipo es aproximadamente $18 \times 5 = 90$ cm. El área de contacto de este prototipo es de 64% (área de canal de flujo).

2.- CFDSP: es un diseño de doble serpentín en paralelo. Las dimensiones, número de canales y porcentaje de área de contacto es el mismo que la del prototipo uno. La longitud de cada serpentín es de aproximadamente $9 \times 5 = 45$ cm dando el total de los 90 cm de longitud entre los dos serpentines en paralelo.

3.- CFTSP: es un diseño de triple serpentín en paralelo. Las dimensiones, número de canales y porcentaje de área de contacto es el mismo que la del prototipo uno y dos. La longitud de cada serpentín es de aproximadamente $6 \times 5 = 30$ cm dando el total de los 90 cm de longitud entre los tres serpentines en paralelo.

4.- CFTSP-1 mm: es un diseño de triple serpentín en paralelo. El ancho de canal, así como la profundidad de este es de 1mm, la separación entre un canal y el próximo es de

0.8 mm. La longitud de cada serpentín es de aproximadamente $9 \times 5 = 40$ cm dando el total de los 120 cm de longitud entre los tres serpentines en paralelo.

En la tabla 2-1 podemos ver las dimensiones de los prototipos propuestos. El área de contacto que se menciona se refiere al área que ocupan los canales en el plato, es decir el área superficialmente disponible para la circulación del combustible en el plato.

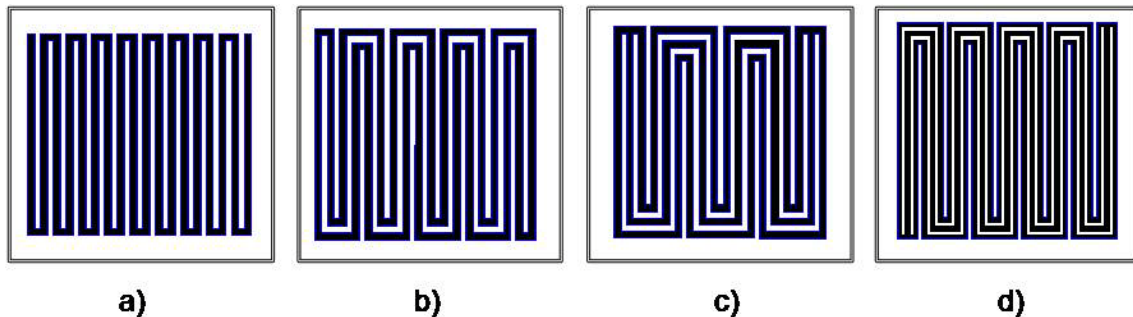


Figura 2–2. Diseños de los canales de flujo para la celda DEFC. a) canal de flujo simple serpentín (CFSS); b) canal de flujo doble serpentín en paralelo (CFDSP); c) canal de flujo triple serpentín paralelo (CFTSP); d) canal de flujo triple serpentín paralelo (CFTSP-1mm)

Tabla 2-1. Geometría de los canales de flujo.

CANAL DE FLUJO	FCSS	CFDSP	CFTSP	CFTSP-1mm
Ancho de canal (mm)	1.5	1.5	1.5	1
Profundidad de canal (mm)	1.5	1.5	1.5	1
Área transversal (mm)	2.25	2.25	2.25	1
Diámetro hidráulico (mm)	1.5	1.5	1.5	1
Longitud de cada canal (mm)	90	45	30	45
Ancho del inter-espacio (mm)	1.3	1.3	1.3	0.8
Área de contacto %	64	64	64	64

2.1.2 Simulación del comportamiento del combustible a través de los canales de flujo

Para realizar la simulación fue necesario determinar el número de Reynolds. El número de Reynolds es un número adimensional utilizado en mecánica de fluidos y fenómenos de transporte para caracterizar el movimiento del fluido. El número de Reynolds da una idea del comportamiento del fluido y cuáles son las fuerzas que prevalecen en los canales; ya sea las fuerzas de inercia o las fuerzas viscosas. Las fuerzas inerciales están dadas por la siguiente ecuación:

$$\text{fuerzas de la inercia} = \rho \bar{V}^2$$

donde:

ρ es la densidad del fluido y;

\bar{V} es la velocidad promedio del fluido.

Las fuerzas viscosas están dadas por la ecuación:

$$\text{fuerzas viscosas} = \frac{\mu \bar{V}}{D}$$

donde:

μ es la viscosidad del fluido y;

D es el diámetro hidráulico.

La razón entre las dos ecuaciones anteriores nos da en número de Reynolds

$$\text{número de Reynolds (Re)} = \frac{\text{fuerzas inerciales}}{\text{fuerzas viscosas}} = \frac{\rho \bar{V}^2}{\frac{\mu \bar{V}}{D}} = \frac{D \bar{V} \rho}{\mu}$$

La velocidad de flujo dentro de los canales viene dado por:

$$\bar{V} = \frac{Q_{in}}{A}$$

donde:

Q_{in} es el flujo de entrada y;

A es el área transversal del canal

Si sustituimos \bar{V} en la ecuación anterior:

$$\text{número de Reynolds (Re)} = \frac{\rho Q_{in} D}{\mu A}$$

Para validar las suposiciones hechas con anterioridad, se procede a realizar las simulaciones de cada prototipo, para esto se utiliza el paquete de simulación ANSYS FLUENT®.

Se sabe que la distribución de flujo dentro de los canales está gobernado por dos ecuaciones: Navier-Stokes y la de continuidad.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla u + (\nabla u)^T) + \rho (u \cdot \nabla) u + \nabla p = 0$$

$$\nabla \cdot u = 0$$

donde:

ρ : densidad del fluido o gas, kgm^{-3}

u : es el vector de velocidad, ms^{-1}

η : viscosidad del fluido o gas, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

p : presión, Pa

Los valores de densidad y viscosidad del fluido o reactante que se utilice debe estar a la misma temperatura base

Para la simulación se necesita conocer las constantes que se encuentran en la ecuación anterior. En la tabla 2-2 se pueden encontrar los valores de algunas de estas constantes. El combustible de la celda de etanol directo utiliza una mezcla de agua-etanol, en la cual el agua constituye más del 85 por ciento de esta mezcla, por lo tanto, los valores referidos de densidad y viscosidad enumerados en la tabla corresponden al agua.

Una vez obtenidos los valores de las constantes y sabiendo cuales son las ecuaciones que rigen el comportamiento de flujo en los canales se procedió a la simulación de los cuatro prototipos propuestos.

Tabla 2-2. Propiedades del Agua.

Nombre	Simbolo	Valor a 20°C	Valor a 60°C	Unidades
densidad	ρ	998	983	(kg/m^3)
viscosidad	η	0.000467	0.000467	(Pa.s)

2.1.3 Simulación de canales de flujo usando técnicas CFD

El creciente interés por la tecnología de celdas de combustible como medio para la producción de energía eléctrica de manera limpia y eficiente ha llevado a científicos e investigadores desarrollar programas para el diseño y simulación de estas celdas. Para ello hacen uso de la computación de la dinámica de fluido mejor conocida como CFD (Computational Fluid Dynamics). Ésta es una rama de mecánica de fluidos que utiliza métodos numéricos y algoritmos para resolver y analizar los problemas de fluidos.

2.1.3.1 Desarrollo del modelo

La configuración de canal de flujo elegida para la simulación es triple serpentín en paralelo. La figura 2-3 ilustra la geometría del canal de flujo bajo estudio y las dimensiones de canales y profundidad son resultado de análisis de la bibliografía disponible [9]. Consta de 18 canales y 17 inter-espacios, el ancho de cada canal es de 1.5 mm con una profundidad de 1.5 mm y separación entre canales de 1.3 mm. La longitud total de este prototipo es aproximadamente 90 cm y posee un área de contacto del 64%.

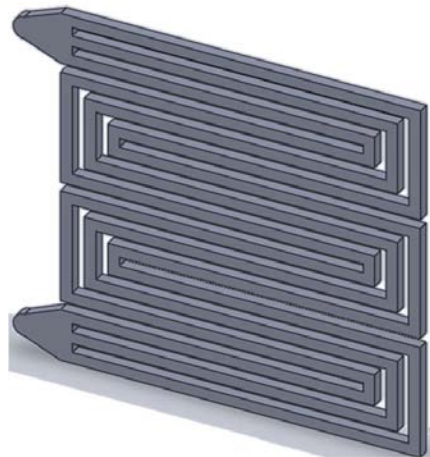


Figura 2–3. Modelo del campo de canales de flujo con una arquitectura de triple serpentín en paralelo.

Ansys Fluent es uno de estos programas desarrollados para la simulación de fluidos, el cual debido a su disponibilidad y potencia se elige para realizar el estudio de caída de presión en los canales de flujos propuestos.

Las ecuaciones utilizadas en este trabajo son: Navier-Stokes y la de continuidad las cuales ya fueron mencionadas con anterioridad. El estudio se hace en estado estacionario.

Se realizó el estudio de malla o red en un modelo 3D para determinar los números de elementos requeridos para resolver con precisión la dinámica de fluido, tomando en cuenta las condiciones de frontera. La malla o red computacional generada se ilustra en la figura 2-4. La cual consta de 113,732 elementos.

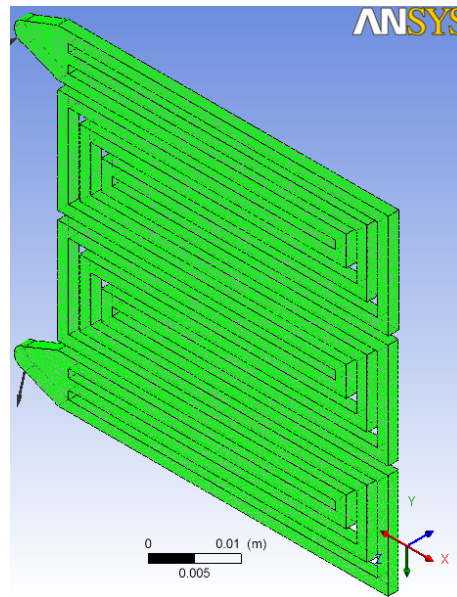


Figura 2–4. Malla o red para el campo de canales de flujo de triple serpentin CFTSP.

2.1.3.2 Simulación del modelo

Las condiciones de frontera establecidas para la simulación son: una presión constante del combustible de 1000 Pa, y un flujo de salida de un mililitro por minuto. La densidad del combustible fue de $997 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ y viscosidad dinámica $8.899 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$, la cual corresponde al del agua. La temperatura del combustible de 25°C .

El número máximo de iteraciones para la convergencia de los resultados fue establecido en 100. El tiempo de procesamiento de los datos fue de 8 minutos con 53 segundos. Las simulaciones se realizaron en una computadora portátil con un procesador Intel® Core™ 2duo T5550 @ 1.83 GHz con 4GB de memoria RAM.

2.2 Maquinado de los canales de flujo

En la figura 2-5 se resumen los pasos seguidos para la elección y manufactura de los canales de flujo a utilizar en la celda de combustible de etanol directo.

Una vez elegida la geometría del canal, las dimensiones y el material que se ocupará para la fabricación del plato, se realiza el código máquina de la geometría de los canales (mejor conocido como código G) en donde también se especifica los parámetros de maquinado, como es velocidad de corte, profundidad de corte, revoluciones del cortador, etc.

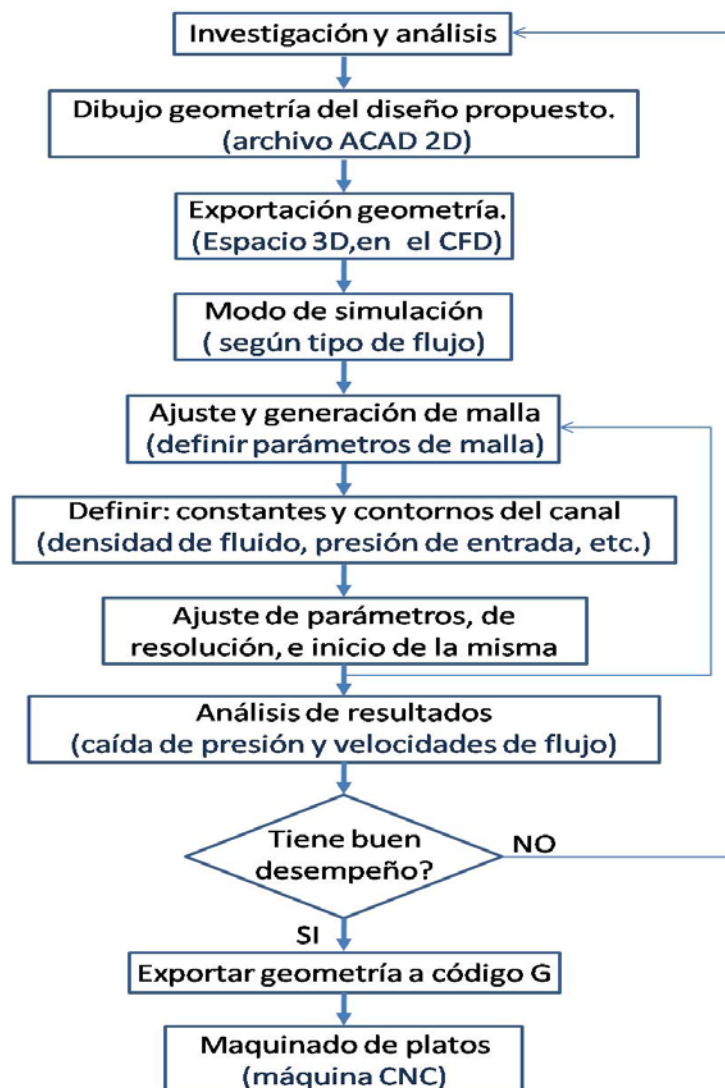


Figura 2-5. Diagrama de flujo de la construcción de un plato bipolar.

2.2.1 Datos importantes para el maquinado

Antes de maquinar los canales de flujo es necesario asegurarse que el material (en este caso grafito comercial) presente un acabado uniforme, sin irregularidades, ya que de lo contrario se podría tener problemas de fugas a la hora del armado de la celda y como consecuencia una disminución en el desempeño. También es importante saber las características del material que se máquina, por ejemplo, es necesario saber la velocidad de corte a la que se trabajará, en el caso del grafito fue de $17 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ con el fin de obtener una superficie bastante homogénea.

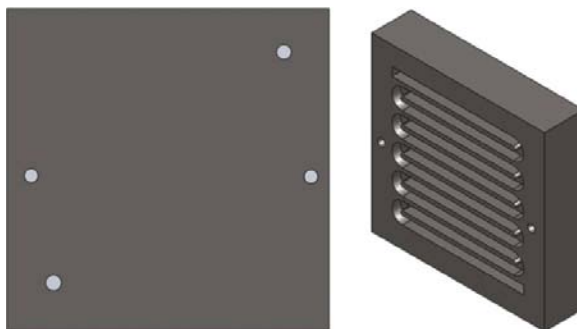


Figura 2-6. Vista posterior y 3D de una placa de grafito con los canales de flujo.

2.3 Fabricación del ensamble electrodo-membrana-electrodo (EME)

El ensamble membrana-electrodo es un elemento clave en el desempeño de la celda de etanol directo, está compuesta de la membrana polimérica electrolítica, la tinta catalítica y los difusores de gas. Las condiciones de preparación de los electrodos y el EME son muy importantes ya que tienen una gran influencia en la capacidad de conducción iónica y en el área electroquímicamente activa para la reacción catalítica.

2.3.1 Activación de la membrana polimérica electrolítica

Se utilizó como membrana Nafion® 117 de DuPont, el cual tiene un grosor de 0.183 mm y un peso de 360 gm^{-2} .

Para quitar iones metálicos e impurezas a la membrana, fue necesario darle un tratamiento comúnmente llamado “activación de la membrana” el cual se realizó de la siguiente manera:

1. Baño de la membrana a 90°C en una disolución de peróxido de hidrógeno (Sigma-Aldrich H1009) al 3% durante una hora. La membrana debe estar totalmente cubierta por la solución. Este baño tiene la finalidad de quitar las impurezas, grasas y polvos, que se encuentran adheridas en la superficie de la membrana.
2. Tratamiento por quince minutos en agua des-ionizada a 90°C. Este paso tiene dos objetivos, uno es lograr disolver las impurezas que hayan quedado en la superficie de la membrana y la otra mantener hidratada la membrana.
3. Baño en una solución de ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich 435589) con concentración al 1 molar por una hora y a temperatura de 90°C.
4. Baño de agua des-ionizada para quitar el H_2SO_4 que se encuentre en exceso en la membrana.

La membrana se almacena en una solución de agua destilada para mantenerla hidratada.

2.3.2 Preparación de la tinta catalítica

El método de preparación de la tinta catalítica es muy importante ya que el desempeño de la EME depende de este procedimiento. Se debe evitar la aglomeración del catalizador durante la preparación de la tinta, de lo contrario la utilización del catalizador en la oxidación del etanol y reducción del oxígeno será muy pobre [9].

Se utilizó como catalizador en el ánodo PtRu(20:10 % peso)/XC72 y Pt/C (20:80 % peso) como catalizador en el cátodo. El catalizador, la solución de Nafion® (DuPont, 5%), el agua destilada, 2-propanol fue mezclado con ayuda de un proceso ultrasónico para obtener una mezcla homogénea.

El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente:

1. Se pesó 125 mg de catalizador en un vial.
2. Se vierte 1.2 mL de 2-propanol.
3. Se vierte 1.2 mL de solución de Nafion®.

4. Se lleva la solución obtenida a un baño ultrasónico por 20 minutos para fragmentar los sólidos, se debe tener cuidado de que la solución este a temperatura baja para evitar la evaporación de los alcoholes, esto se puede lograr con ayuda de hielos.
5. Se deja enfriar dicha mezcla, el vial se mantiene cerrado ya que el 2-propanol se evapora fácilmente

2.3.3 Manufactura de los electrodos.

La tinta catalítica se depositó sobre los difusores de gas por el método de pintado con ayuda de un pincel de pelo de camello y mango de plástico para evitar la contaminación del catalizador.

En el ánodo se utilizó como difusor de gas papel carbón GDS1120 de Ballard® y en cátodo se utilizó papel carbón P75T de Ballard®. En el ánodo se depositó 0.9 mgPtcm^{-2} de catalizador PtRu/C y en el cátodo 0.85 mgPtcm^{-2} del catalizador Pt/C.

El procedimiento fue el siguiente:

Se fijó el papel carbón a pintar en un molde hecho de teflón, ver figura 2–7. Dicho molde se mantiene a una temperatura de 60°C , para disminuir el tiempo de secado. Se aplica la tinta catalítica con ayuda del pincel de pelo de camello, se debe tener cuidado en hacer trazos uniformes para obtener iguales cantidades de catalizador en toda la superficie. Es necesario esperar que se seque la tinta antes de pintar otra capa. Da mejores resultados aplicar varias capas delgadas en vez de unas cuantas capas gruesas. Una gran cantidad de solvente no promueve un secado rápido y tiene como consecuencia aglomeraciones de catalizador. Al aplicar grandes cantidades de tinta, existen filtraciones a través del papel y grandes pérdidas de tinta. Durante el pintado el vial debe mantenerse cerrado y en un vaso con

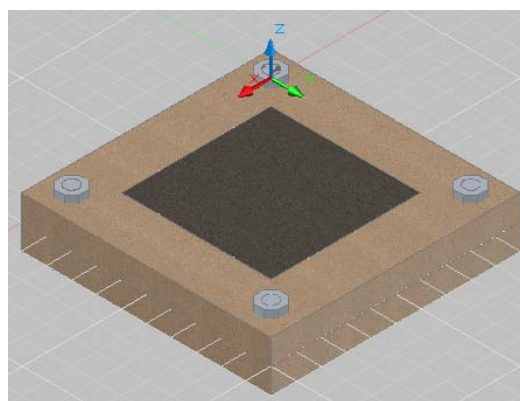


Figura 2–7. Molde de teflón para el pintado del papel carbón.

hielos para evitar en lo posible la evaporación de los solventes. Una vez terminado de pintar el papel carbón se seca a 80°C durante una hora y se guarda en una bolsa plástica para su uso posterior.

2.3.4 Condiciones de Fabricación del EME

El ensamble electrodo-membrana-electrodo se realizó con un prensado en caliente, de los electrodos y la membrana. Las condiciones de prensado juegan un papel muy importante ya que de esta depende la resistividad del EME. Se ha visto que el desempeño del ensamble por debajo de 27 Kg/cm² y arriba de 100 Kg/cm² tiende a deteriorarse [10]. El procedimiento para el ensamble se explica a continuación:

Se ocupan dos placas de acero inoxidable (grado 316) las cuales sirven de base para el manejo de los electrodos y la membrana. Sobre estas placas se coloca el electrodo de ánodo, la membrana y el electrodo del cátodo. Una vez colocadas en la placa de base se pone la otra placa sobre el ensamble y con ayuda de papel aluminio se forra el conjunto para evitar que se muevan las placas durante el prensado. Las condiciones del ensamble fueron a una presión de 30 Kg/cm² a una temperatura de 130°C durante 90 segundos.

2.4 Elaboración de sellos de silicón

Para prevenir fugas de líquidos y gases al exterior así como dentro de la celda, se emplean sellos de silicón. La razón principal del uso de silicón para esta aplicación, es por su carácter inerte a los distintos elementos que componen la celda. Además, por sus propiedades físicas y mecánicas, soporta altas temperaturas, tiene buena resistencia a la compresión y es dúctil y maleable. Para la fabricación de los sellos se utiliza hule silicón P-48 el cual se encuentra localmente disponible, soporta temperaturas hasta 250°C y su viscosidad se puede ajustar agregando un diluyente. Las películas tuvieron un grosor aproximado al del papel carbón. Para realizar dichas películas se empleó un molde rectangular de acrílico en el cual se vacía el silicón. Se debe prevenir las burbujas de aire de lo contrario se crea películas de silicón no homogéneas y que puede ocasionar fugas al ser ensamblado en la celda. Cabe mencionar que el costo de las películas de silicón

disponibles en el mercado son muy elevados, al realizar las películas con este método se reduce el costo de la celda.

2.5 Ensamble de la celda de etanol directo

La celda fue fabricada con áreas de electrodo de 9 cm². Sus dimensiones son de 100 mm x 100 mm x 65 mm. La celda de etanol directo fue ensamblada con el EME, papel carbón, sellos de silicón, platos bipolares de grafito comercial y placas de acero inoxidable. El EME fue colocado entre los platos bipolares con dos colectores de corriente posicionados en la parte posterior de los platos. Los sellos de silicón fueron colocados entre los platos para prevenir fugas de líquidos y gases. Se utilizaron tanto en el ánodo como en el cátodo campos de flujo con una arquitectura de canales triple serpentin. Las placas de sujeción fueron hechas de acero inoxidable y sobre estas se colocaron resistencias calefactoras que sirven para aumentar la temperatura en la celda. Primero se introdujeron los dos tornillos de alineación en la placa de sujeción y se fueron insertando las otras piezas en el orden como se ilustra en la figura 2–8 y figura 2–9. Una vez armada la celda, se ponen los tornillos de sujeción y se les aplica un torque de 3 Nm con ayuda de un torquímetro.

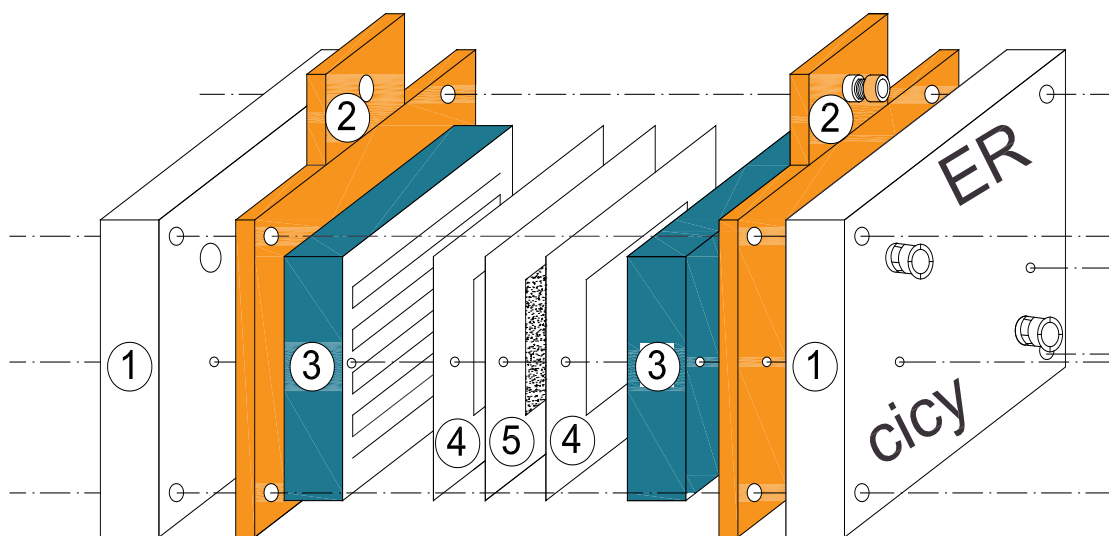


Figura 2–8. Componentes de una celda de etanol directo: 1. placas de sujeción; 2. Colectores de corriente; 3. Placas con los canales de flujo; 4. Empaques; 5. MEA.

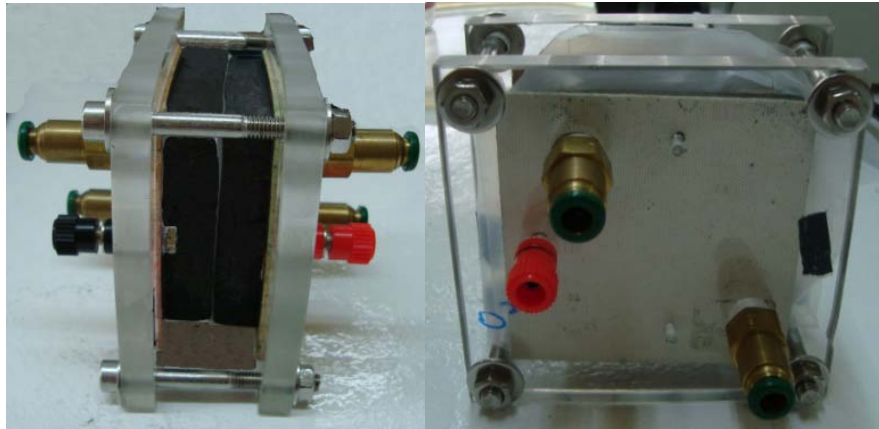


Figura 2–9. Celda de etanol directo ensamblada

2.6 Evaluación de la celda de combustible etanol directo (DEFC)

La monocelda de etanol directo de pruebas consistió de un área de electrodo de 9 cm^2 . El EME que estuvo conformado de una membrana de Nafion® 117, el difusor de combustible del ánodo fue papel carbón GDS1120 de Ballard®, mientras que en el cátodo se empleó papel carbón P75T de Ballard®. La carga de catalizador en el ánodo fue de 0.9 mgPtcm^{-2} (PtRu/C) de catalizador y en cátodo 0.85 mgPtcm^{-2} (Pt/C). Los canales de flujo tuvieron un diseño de triple serpentin, los cuales se maquinaron en placas de grafito comercial. El combustible, una mezcla agua-etanol se alimentó al ánodo por medio de una bomba peristáltica; en el cátodo, el aire fue suministrado con una bomba comercial para pecera. En la tabla 2-3, se resumen las especificaciones de la celda bajo estudio.

Tabla 2-3. Especificaciones de la celda de etanol directo (figura 2–9).

Especificaciones de la celda 11.7 mW DEFC fabricada e investigada	
Número de celdas	1
Área del electrodo	9 cm^2
Dimensiones de la celda	100 mm x 100 mm x 65 mm
valores de diseño	
Densidad de corriente	2.6 mA/cm^2 (23 mA)
Voltaje	0.4 V
Densidad de potencia	1.3 mW/cm^2 (11.7 mW)
EME	
Membrana	Nafión® 117
Ánodo	PtRu(0.9 mg/cm^2)
Cátodo	Pt/C(0.85 mg/cm^2)

2.6.1 Condiciones de operación de la celda de etanol directo

Con la finalidad de estudiar el desempeño de la celda de combustible de etanol directo diseñada y construida, se realizaron varias pruebas bajo diferentes condiciones de operación:

- 1) Efecto del catalizador utilizado en el ánodo. Con la finalidad de estudiar el papel que juega el tipo de catalizador en el potencial a circuito abierto y en la potencia máxima registrada, se probó un catalizador convencional Pt/C y un catalizador con un metal promotor, PtRu/C. Se probaron dos cargas de catalizador similares a las presentadas en otros trabajos [19]: 0.9 mgPtcm^{-1} y 0.75 mgPtcm^{-1}
- 2) Temperatura de operación de la celda. Con el objetivo de analizar cómo afecta esta variable de operación en la respuesta de potencia de la celda, se analizaron tres temperaturas de operación que represente todo el rango de trabajo óptimo de la membrana de intercambio de protones $T < 100^\circ\text{C}$. Las temperaturas seleccionadas fueron 25, 45 y 75°C .
- 3) Flujo de combustible y concentración del combustible. Estas pruebas se realizaron para identificar las condiciones en que la permeación (fuel- crossover) del combustible desde el comportamiento del ánodo hacia el cátodo tiene un efecto importante en el desempeño de la celda.

2.6.1.1 Desempeño de la celda de etanol directo usando diferentes catalizadores en el ánodo.

Para evaluar el desempeño de la celda bajo diferente catalizador en el ánodo se fabricaron dos ensambles EME. Se depositó catalizador Pt/C y Pt-Ru/C en el lado del ánodo y, en el lado del cátodo se depositó solamente Pt/C. La cantidad de catalizador basándose en la cantidad de platino presente en el catalizador fue de 0.9 mgPtcm^{-2} . El combustible, etanol 1M fue alimentado a 1 mL/min. En el cátodo se alimentó 140 mL/min de aire. La temperatura de operación fue 45°C .

2.6.1.2 Efecto de la carga de catalizador depositado

Se realizaron pruebas de desempeño de la celda a diferentes cargas de catalizador en el ánodo basándose en la cantidad de platino presente. Se probaron las cargas de 0.75 y 0.9 mgPtcm⁻² de catalizador Pt-Ru/C depositado en el ánodo y en el cátodo se mantuvo constante la carga de catalizador Pt/C: 0.85 mgPtcm⁻². Se empleó una disolución de etanol 1M como combustible, la cual fue alimentada a una tasa de 1mL/minuto; mientras en el cátodo de la celda se suministró aire tomado de medio ambiente a un flujo de 140 mL/minuto. La temperatura de operación de la celda fue de 45°C.

2.6.1.3 Efecto de la temperatura en la operación de la celda de etanol directo

Se determinaron las curvas de desempeño de la celda de combustible, las curvas de voltaje y densidad de potencia vs densidad de corriente para diferentes temperaturas de operación: 25, 45 y 75°C. Las temperaturas de prueba se seleccionaron tomando en consideración que la conducción iónica de la membrana polimérica depende en gran medida del nivel de hidratación de esta y también se ha visto que a mayores temperaturas la difusión del etanol hacia el lado del cátodo aumenta.

2.6.1.4 Efecto a diferentes flujos de operación de la celda de etanol directo

Se realizaron pruebas de desempeño de la celda a diferentes flujos de combustible en el ánodo. Los flujos fueron 1, 2 y 5 mLmin⁻¹ con una concentración de etanol de 1M; estos flujos fueron seleccionados con la finalidad de poder observar el comportamiento de la celda; sin embargo de la bibliografía se ha visto que a flujos mayores de 3 mLmin⁻¹ el desempeño de la celda va decayendo debido a la gran cantidad de combustible disponible en el ánodo, el cual se difunde por la membrana polimérica hasta llegar al cátodo de la celda. En el cátodo se suministro aire a una razón de 140 mLmin⁻¹. La carga de catalizador en el ánodo fue de 0.75 mgPtcm⁻² (Pt-Ru/C) y en el cátodo 0.85 mgPtcm⁻² (Pt/C). La Membrana empleada fue Nafion ® 117. La temperatura de operación de la celda fue de 45°C.

2.6.1.5 Efecto a diferente concentración del etanol en la operación de la celda de etanol directo

Para evaluar el efecto de la concentración del etanol presente en el combustible, se alimento a razón de 1 mLmin^{-1} distintas soluciones de etanol en el ánodo siendo estas: 1, 2 y 3 M. se ha visto que a concentraciones por arriba de 3M lleva a altos gradientes de concentración entre la interface del ánodo y la membrana polimérica resultando en una mayor difusión del combustible hacia el lado del cátodo. En lado del cátodo se suministro aire a un flujo de 140 mLmin^{-1} . La carga de platino en el ánodo fue de 0.75 mgPtcm^{-2} de un catalizador PtRu/C y en cátodo 0.85 mgPtcm^{-2} (Pt/C). Se empleo una membrana de Nafion® 117 y las pruebas se realizaron a una temperatura de 45°C .

Capítulo 3

Resultados experimentales

3 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación y análisis de la celda de etanol directo que fue diseñada y construida. Las dos principales áreas de investigación son: comportamiento del combustible a través de los distintos campos de flujo propuestos y desempeño de la celda bajo diferentes condiciones de operación.

Los resultados de la simulación del comportamiento del combustible dentro de los canales de flujo, nos dan información del número de Reynolds, velocidad del combustible y caída de presión que existe en cada arquitectura de canal de flujo y con ello podemos realizar el análisis para la selección del diseño que presente un mejor desempeño.

La celda de etanol directo se caracterizó bajo distintas condiciones de operación, variando el tipo de catalizador utilizado en el ánodo, el flujo de combustible, su concentración, la temperatura de operación. Con estos resultados se determinaron las condiciones óptimas de trabajo de una celda.

3.1 Análisis del número de Reynolds

En la tabla 3-1 se enlistan las propiedades geométricas de los distintos prototipos; así como el número de Reynolds calculado según la siguiente expresión:

$$\text{número de Reynolds } (Re) = \frac{\rho Q_{in} D}{\mu A}$$

donde:

ρ es la densidad del fluido;

Q_{in} es el flujo de entrada;

D es el diámetro hidráulico;

μ es la viscosidad del fluido;

A es el área transversal del canal.

Debido a que el número de Reynolds calculado fue mucho menor que $\ll 2100$, se espera que el flujo existente dentro de los canales de flujo tenga un comportamiento laminar, es decir, el flujo se mueve dentro de los canales como una línea recta [11]. También se espera que las máximas velocidades se den en el centro del canal y vayan disminuyendo conforme el radio de dicha línea se aproxima al radio del canal, es decir a las paredes. En la figura 3.1 la línea sólida representa el flujo laminar y la línea entrecortada representa a un flujo turbulento.

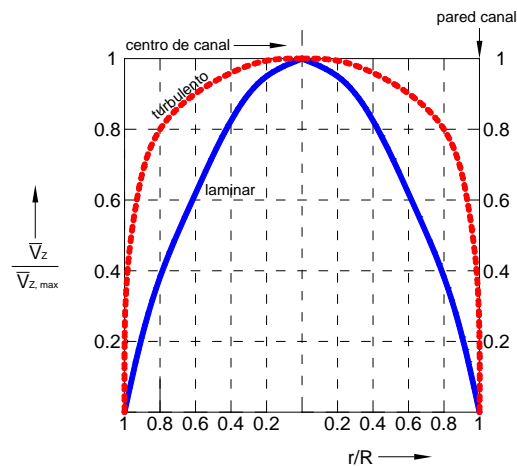


Figura 3-1. Comportamiento esperado del combustible dentro de los canales de flujo en la DEFC debido a que el número de Reynolds calculado es mucho menor que $\ll 2100$ para los 4 prototipos.

La tabla 3-1 enumera el número de Reynolds para cada diseño de canal de flujo, por ejemplo para el canal de flujo CFSSP en el cual se alimenta combustible a un flujo de 0.5 mLmin^{-1} a una temperatura de 20°C el número de Reynolds calculado es de 5.54 por lo tanto el combustible tendrá un comportamiento laminar.

Tabla 3-1 Número de Reynolds para los diferentes prototipos

FLUJO-H ₂ O (mL min ⁻¹)	CFSSP	CFDSP	CFTSP	CFTSP-1mm
0.5	5.54	2.77	1.85	2.77
1	11.09	5.54	3.70	5.54
2	22.18	11.09	7.39	11.09

3.1.1 Comportamiento del número de Reynolds en los campos de flujo

En las figura 3-2 se presenta la variación del número de Reynolds obtenida por medio de la simulación del flujo del combustible en los diseños de canal de flujo CFSS y CFTSP de la celda de etanol directo. En la primera sección se observa de manera gráfica el número de Reynolds de cada canal, la cual queda representada por cada curva individual haciendo en total 18 curvas mientras en la segunda sección se analiza el número de Reynolds de un canal en particular siendo en este caso el canal 11. En el eje de las coordenadas se representa el ancho del canal, y en el eje de las ordenadas se visualiza el número de Reynolds que se obtiene de la simulación. En la tabla 3-2 se resumen los datos de caída de presión (Δp), número de Reynolds y velocidades de flujo que se obtuvieron de la simulación de los prototipos.

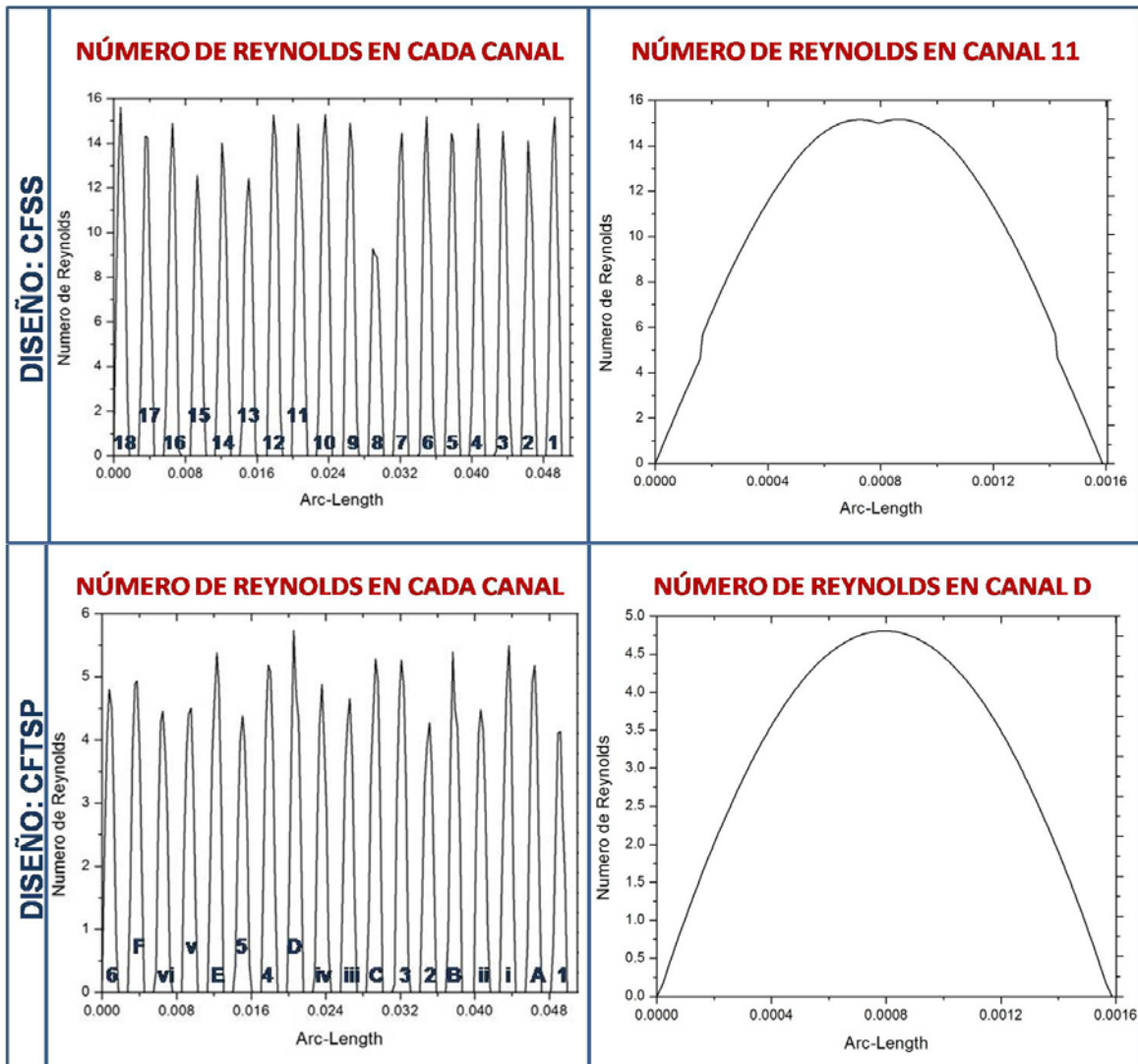


Figura 3–2. Análisis de resultados obtenidos de simulación de prototipos: CFSS y CFTSP.

Como se puede ver en las figura 3–2 el número de Reynolds es menor a 2100 tanto para el canal 11 del prototipo 1 como para el canal D del prototipo 3, lo que indica un comportamiento de flujo laminar en ambos casos. Es notorio que el número de Reynolds presenta una gran oscilación en el campo de flujo CFSSP. En el prototipo CFTSP esta variación del Reynods es menor y además, se aprecia que ΔP es ocho veces menor que la del prototipo 1. Estos resultados indicarían que la distribución de velocidades de flujo es más estable en esta arquitectura. Cabe mencionar que las densidades de corrientes capaces de generarse en la celda están estrechamente relacionadas con las presiones existentes a lo largo de los canales de flujo, y al mantener una mejor estabilidad de la presión se obtienen una mejor distribución de las densidades de corriente generadas, es decir si graficáramos las densidades de corriente como se graficaron las presiones esta tendría el mismo comportamiento.

Tabla 3-2. Parámetros físicos de canales de flujo.

PROTOTIPO	ΔP (Pa)	Numero de Reynolds			velocidad de flujo $\times 10^{-3}$ (m/s)		
		minimo	máximo	promedio	minimo	máximo	promedio
CFSS	43.95	9.27	15.6	14.38	6.9	8.8	7.288
CFDSP	11.31	6.2	7.5	7.02	3.5	4	3.7
CFTSP	5.23	4.5	5.8	5.3	2.4	8	2.55
CFTSP-1mm	48.54	6.4	8.7	7.5	5.5	6.5	6.3

3.2 Resultados y análisis de la simulación de los prototipos CFSS, CFDSP y CFTSP

En esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos de la simulación por medio del programa Ansys Fluent del comportamiento del combustible dentro de los campos de canales de flujo de una celda de etanol directo.

3.2.1 Caída de presión en el campo de canales de flujo CFSS

En la figura 3–3 se presenta la simulación obtenida, en el software Ansys-Fluent, del flujo de combustible a través del diseño de canal simple serpentin (CFSS). Se puede ver claramente como la caída de presión a lo largo de los canales de flujo va en aumento. En la entrada del canal (parte superior) se tiene la máxima presión 1000 Pa y queda representada por la gama de color rojo, mientras que a la salida se tiene una presión de 956.5 Pa representada la gama de color azul. En este prototipo y bajo las condiciones de

simulación se da una caída de presión de 43.5 Pa. La caída de presión en este prototipo se debe principalmente al cambio de direcciones que presenta la trayectoria de los canales (36 cambios en total).

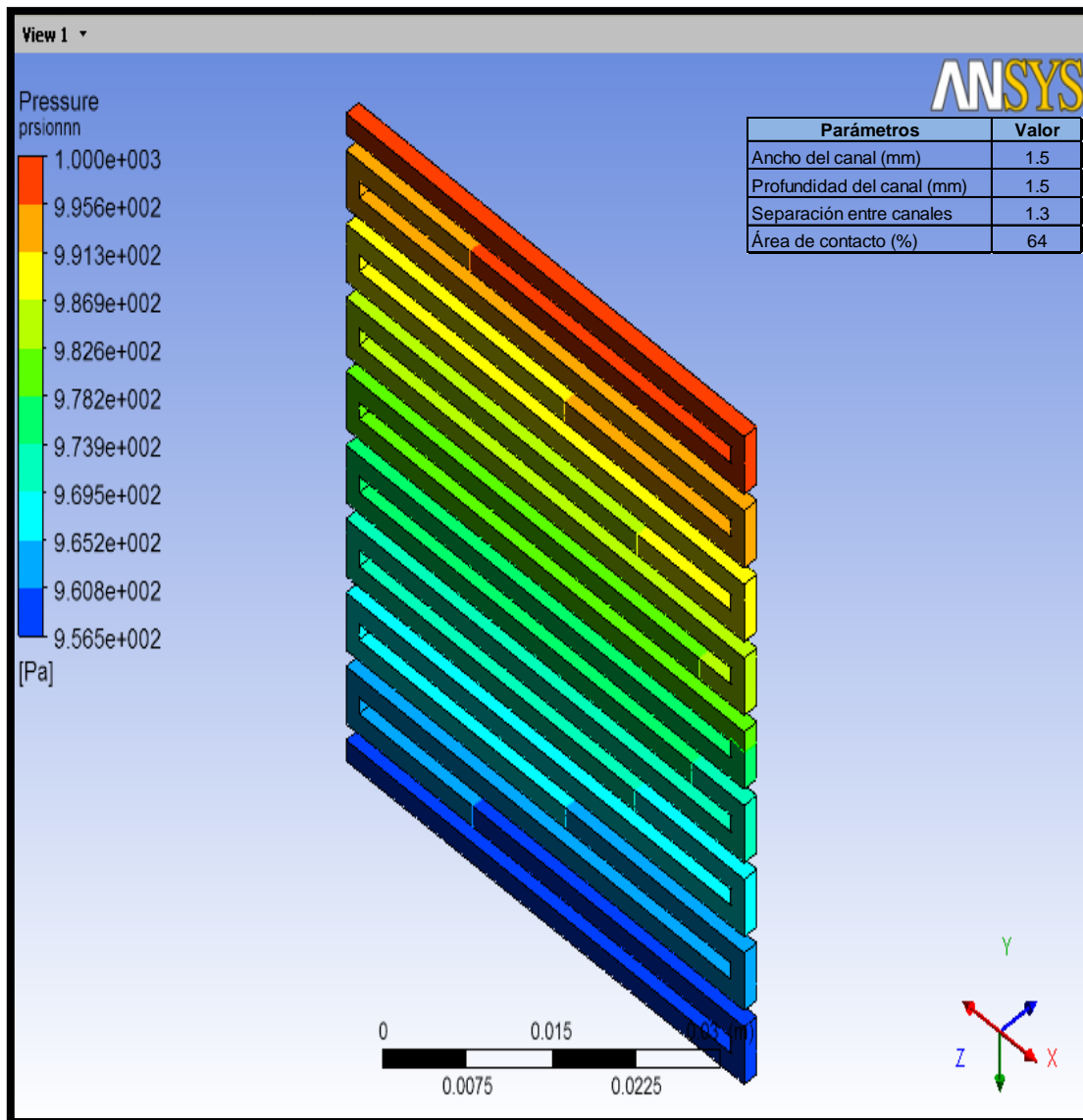


Figura 3–3. Simulación de flujo de combustible en el prototipo CFSS utilizando la herramienta Ansys Fluent, estudio en estado estacionario.

3.2.2 Caída de presión en el campo de canales de flujo CFDSP

A diferencia del prototipo CFSS el CFDSP está conformado por dos sistemas de canales serpentin en paralelo, buscando con esto reducir la caída de presión a lo largo de la trayectoria del campo de canales. En la figura 3–4 se ilustra el resultado de la simulación de la caída de presión del combustible en esta arquitectura. La caída de presión existente en este prototipo es de 10.1 Pa. Al tener canales simple serpentin en paralelo los cambios de dirección disminuyen de 36 a 16 y como resultado de esto la caída de presión disminuye considerablemente.

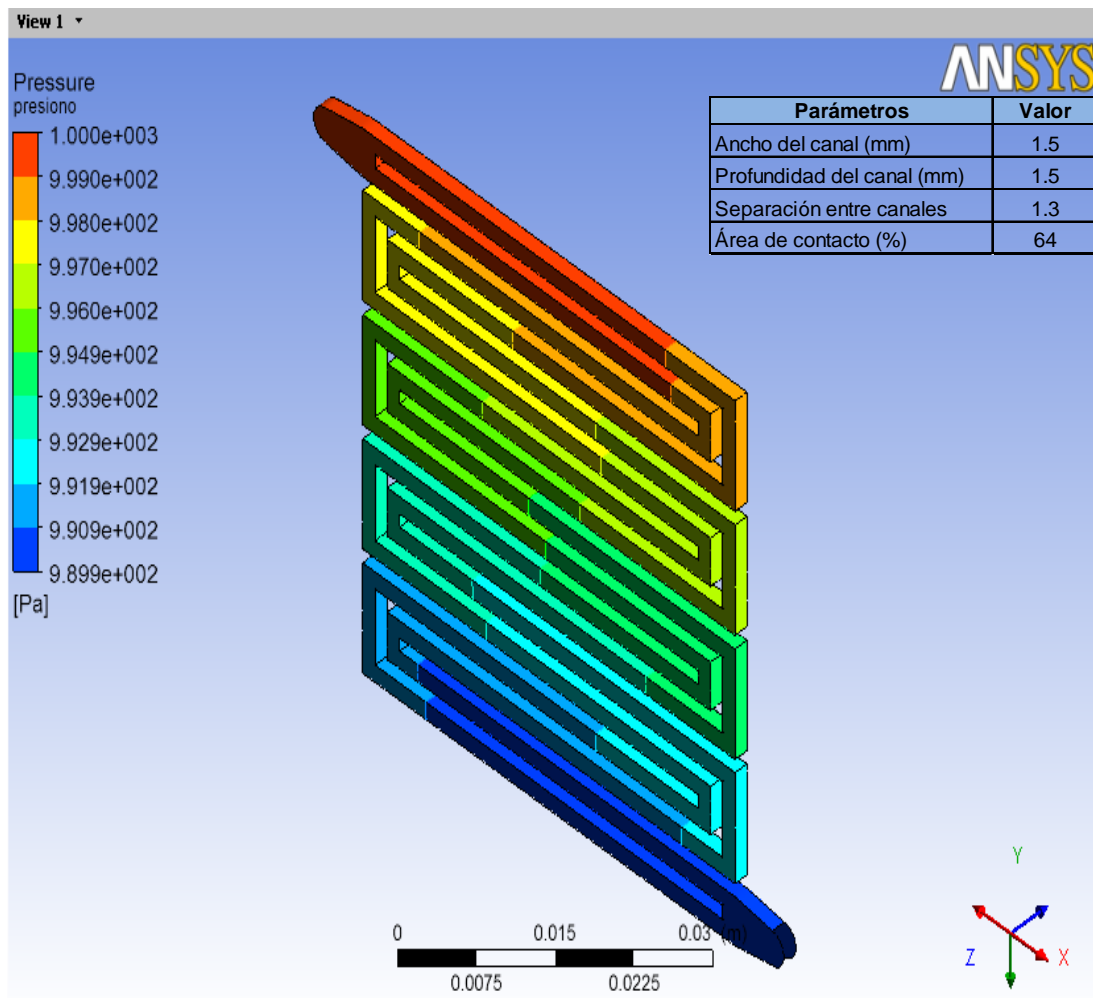


Figura 3–4. Simulación de flujo de combustible en prototipo CFDSP utilizando la herramienta Ansys Fluent, estudio en estado estacionario.

3.2.3 Caída de presión en canales de flujo CFTSP

La figura 3–5 se ilustra el resultado de simulación del prototipo CFTSP. En esta se puede apreciar que la caída de presión es menor que los prototipos CFSSP y CFDSP (figura 3–3 y figura 3–4), esto se debe principalmente a que en este prototipo el número de cambios de dirección se reduce a cinco y la trayectoria a recorrer también disminuye. La caída de presión existente en el prototipo CFTSP es 8 veces menor que el que se obtuvo en el prototipo CFSS (figura 3-3). Al presentar menor caída de presión la eficiencia de la celda de etanol directo aumenta, ya que se requiere menor presión de entrada, es decir un menor gasto de energía. Al tener menor caída de presión en la celda el balance de planta es favorecido. La bomba que suministra el combustible puede ser de menor capacidad y se incurre a un menor consumo de energía eléctrica.

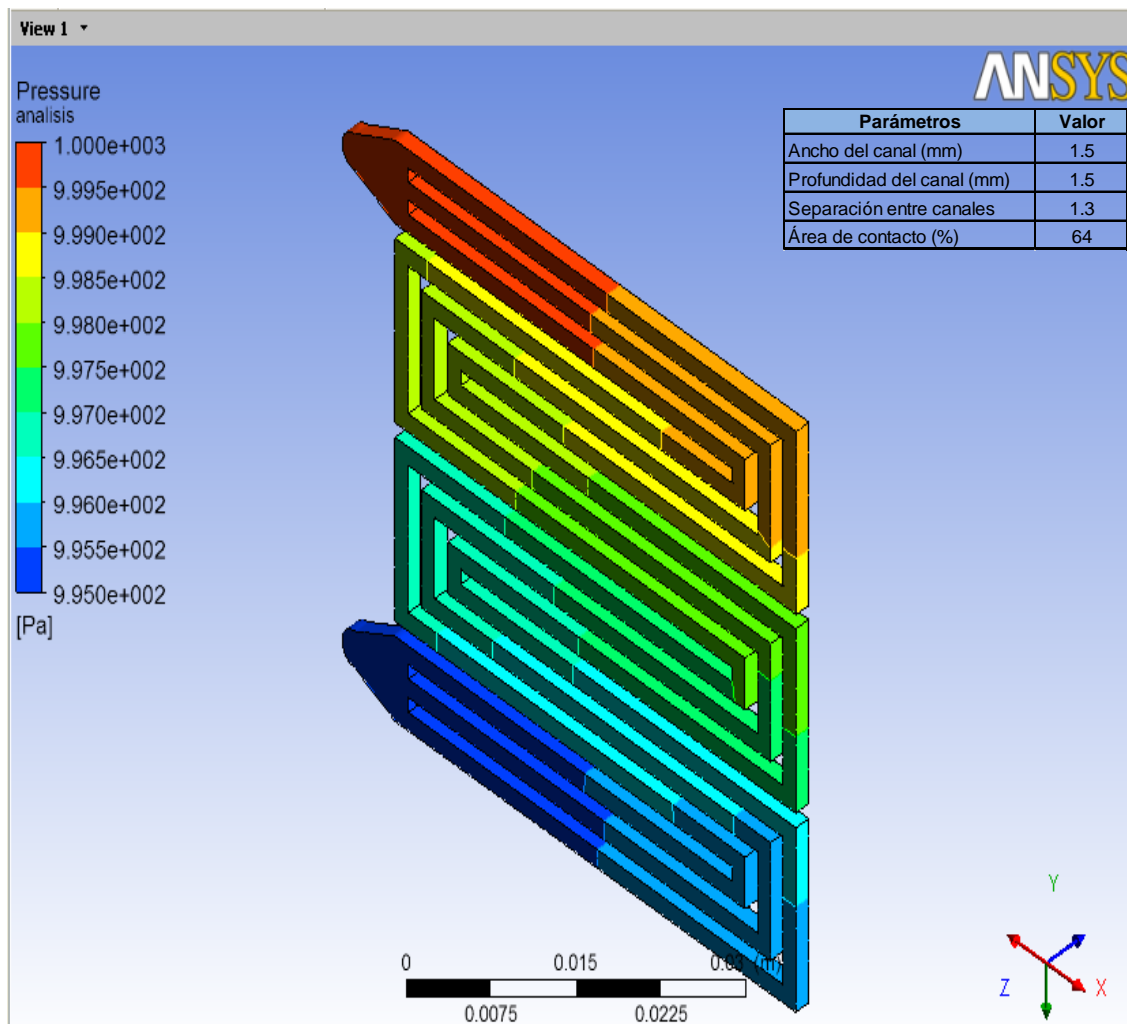


Figura 3–5. Simulación de flujo de combustible en prototipo CFTSP utilizando la herramienta Ansys Fluent, estudio en estado estacionario.

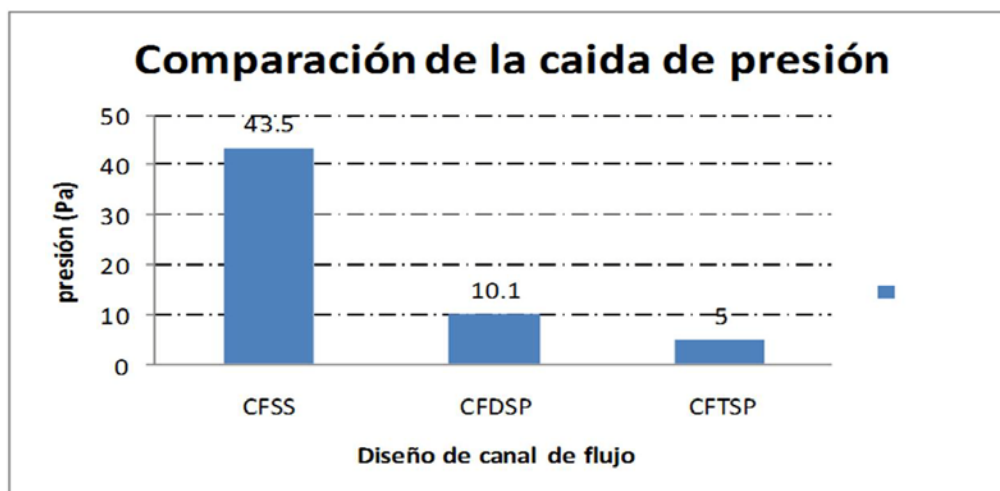


Figura 3–6. Comparación de caída de presión de los prototipos CFSS, CFDSP y CFTSP.

3.3 Desempeño de la celda de etanol directo bajo diferentes condiciones de operación

3.3.1 Efecto del tipo de catalizador utilizado

Se estudió el efecto del tipo de catalizador depositado en el ánodo de la celda de etanol directo en el desempeño eléctrico que esta presenta, para ello se utilizaron catalizadores comerciales como ánodos y fueron: Pt/C o PtRu/C. El electrocatalizador de Pt/C contuvo un 20% en peso de fase activa de platino y 80% en peso del soporte carbón vulcan XC72R; mientras para el PtRu/C contuvo 70% en peso de soporte y un 30% de fase activa, la cual estuvo conformada por 20% de platino y 10% de rutenio. Como combustible en el ánodo se empleó una disolución 1M de etanol a razón de 1 mLmin^{-1} y en el lado del cátodo se suministró aire a un flujo de 140 mLmin^{-1} . Las pruebas fueron realizadas manteniendo una temperatura en la celda de 45°C con ayuda de resistencias calefactoras instaladas tanto en el lado del ánodo como en el cátodo.

La figura 3–7 presenta las curvas de desempeño de la celda, se grafican el potencial de la celda y la densidad de potencia contra la densidad de corriente. El punto donde se cruzan ambas curvas se conoce como el punto óptimo de operación. Para el caso de la celda con Pt/C en el ánodo, se obtuvo un potencial a circuito abierto (OCP) de 0.452 V. El punto de operación óptimo, se presentó a $0.22 \text{ V} @ 2.87 \text{ mAcm}^{-2}$ con una potencia de 0.62 mW cm^{-2} .

². La potencia máxima registrada fue de 0.67 mW cm^{-2} a 0.24 V y 3.47 mAcm^{-1} (tabla 3.3). En términos generales la potencia nominal obtenida de la celda utilizando Pt/C en ánodo fue de $5.58 \text{ mW}(0.22\text{v}@25.83\text{mA})$ a 45°C .

Con el catalizador PtRu/C se registró un voltaje a circuito abierto de 0.62 V y en el punto óptimo de operación la potencia se incrementa hasta 1.09 mW cm^{-2} ($0.38 \text{ V @ } 2.86 \text{ mAcm}^{-2}$). Este efecto se ha explicado por medio del mecanismo bifuncional [12] [13] el cual propone que el platino oxida el etanol formando CO_{ads} y otros intermediarios como ácido acético o formaldehído, mientras que el rutenio electro-disocia el agua a menores potenciales adsorbiendo especies OH^- en su superficie, ambas especies, P-CO_{ads} y Ru-OH reaccionan formándose CO_2 y se evita el envenenamiento de los sitios activos del platino; es decir, la oxidación del alcohol en PtRu/C se lleva a cabo más rápido y a sobrepotenciales menores que con Pt/C obteniendo un mejor rendimiento en la reacción de oxidación de etanol [14]. Para explicar el efecto sinérgico de la mezcla Pt-Ru, se ha propuesto el mecanismo bifuncional (figura 1-3) [15] [16] [12] [13] el cual propone que el platino oxida el etanol formando CO_{ads} y otros intermediarios, mientras que el rutenio electro-disocia el agua a menores potenciales adsorbiendo especies OH^- en su superficie.

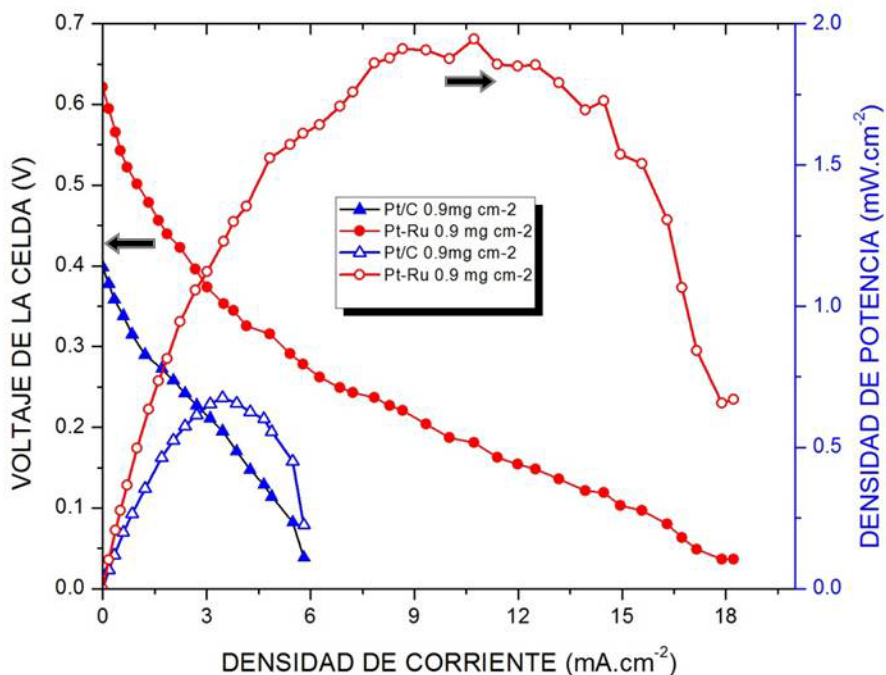


Figura 3–7. Caracterización de la celda DEFC de área de 9 cm^2 con diferente catalizador en el ánodo.

En la tabla 3-3 se enlistan detalladamente los parámetros eléctricos medidos en el desempeño de la celda de etanol directo bajo diferente catalizador en el ánodo. Se puede ver de esta tabla que la densidad de corriente a 0.2 V y la densidad de potencia aumenta cuando se utiliza Pt-Ru/C como catalizador en ánodo.

Tabla 3-3. Parámetros eléctricos de la DEFC, diferente catalizador en el ánodo.

Catalizador en ánodo	Voltaje a circuito abierto, V	Densidad de corriente a 0.3 V, mA/cm ²	Densidad de corriente a 0.2 V, mA/cm ²	Máxima densidad de potencia, mW/cm ²
Pt-Ru/C	0.62	5.19	9.36	1.94
Pt/C	0.39	1.15	3.3	0.675

Con la finalidad de tener una referencia sobre el desempeño de la celda de etanol directo bajo estudio, los resultados experimentales de corriente y densidades de potencia que se obtuvieron se comparan con aquellos reportados bajo condiciones experimentales similares. En la figura 3-8 se reproducen los resultados reportados en la literatura [19], estos se realizaron en una celda con un área de 5cm², en la cual se suministro etanol con una concentración de 2M a un flujo de 1 mLmin⁻¹ y en el cátodo se alimenta aire. Se utilizo 1 mgcm⁻² de Pt/c o PtRu/C en ánodo y en lado del cátodo se deposito 1 mgcm⁻² de Pt Black HSA como catalizador. La temperatura de operación de dicha celda fue de 42°C.

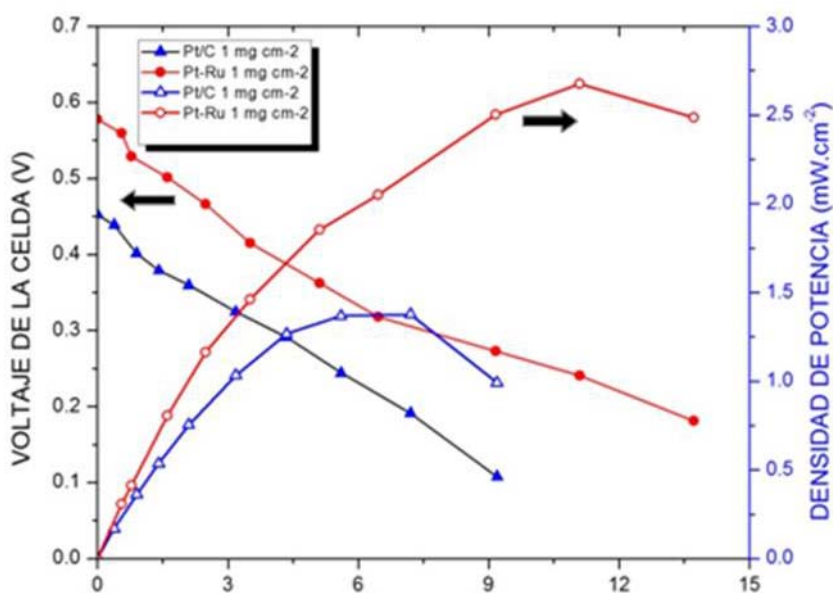


Figura 3-8. Caracterización de la celda DEFC con área de 5 cm².

Aunque la temperatura de operación de la celda no es la misma (la temperatura de operación de la celda de este trabajo es de 45 °C), da información valiosa que se puede comparar con los resultados que se obtuvo, en la tabla 3-4 se resumen los datos característicos de la figura 3–8.

Tabla 3-4. Parámetros eléctricos de la celda de etanol directo.

Catalizador en ánodo	Voltaje a circuito abierto, V	Densidad de corriente a 0.3 V, mA/cm ²	Densidad de corriente a 0.2 V, mA/cm ²	Máxima densidad de potencia, mW/cm ²
Pt-Ru/C	0.577	7.39	12.88	2.67
Pt/C	0.452	3.99	6.87	1.37

El desempeño de la celda de etanol directo utilizando PtRu/C como catalizador en el ánodo es superior al que se obtiene con el Pt/C. Los electrodos con solo platino son fácilmente envenenados por especies adsorbidas provenientes de la adsorción disociativa del etanol; mientras en el electrodo con PtRu/C existe un mecanismo bifuncional en el cual el platino disocia el etanol por quimisorción y el rutenio provee sitios favorables para la adsorción de especies OH⁻ a bajos potenciales. Las especies OH⁻ adsorbidas son necesarias para la oxidación del etanol a CO₂, y con esto se evita la formación de intermediarios mejorando de esta manera el desempeño de la celda.

3.3.2 Efecto del contenido de catalizador en el electrodo.

Con la intención de estudiar el efecto del contenido de catalizador en el electrodo, se depositaron en el ánodo 0.75 mgPtcm⁻² y 0.9 mgPtcm⁻² de un catalizador PtRu/C comercial con un contenido de fase activa metálica del 30% en peso, el 20% de esta es Pt y el otro 10% Ru. Para realizar las pruebas de desempeño de la celda, se alimentó en el compartimiento del ánodo una solución 1M de etanol a 1 mLmin⁻¹; en el lado del cátodo se suministró aire. La temperatura de operación de la celda fue de 45°C.

En las curvas de desempeño (figura 3–9) se puede observar que el voltaje y las densidades de potencia son mayores a una corriente dada cuando la carga de catalizador es de 0.9 mgcm⁻², a dicha concentración de catalizador el punto óptimo de operación de la celda fue de 1.24 mWcm⁻² (0.35 V @ 3.56 mAcm⁻²) a 45°C; pero cuando se empleó una

carga de 0.75mg el punto de operación óptimo se desplaza a 0.32 V @ 3.54mA cm⁻² y se observa una disminución de la potencia a 1.17 mW cm⁻².

La celda presenta un mejor desempeño cuando se deposita 0.9 mgcm⁻² de PtRu/C ya que hay mas catalizador disponible para que ocurra la reacción. Sin embargo se ha visto que cuando se deposita arriba de 1.5 mg cm⁻² de catalizador el desempeño de la celda disminuye debido a la aglomeración de catalizador en el electrodo, con ello se disminuye en gran medida la porosidad de la capa catalítica y se disminuye la transferencia de masa del combustible hasta los sitios catalíticamente activos [19]. En la tabla 3.6 se presentan los parámetros eléctricos registrados en esta caracterización.

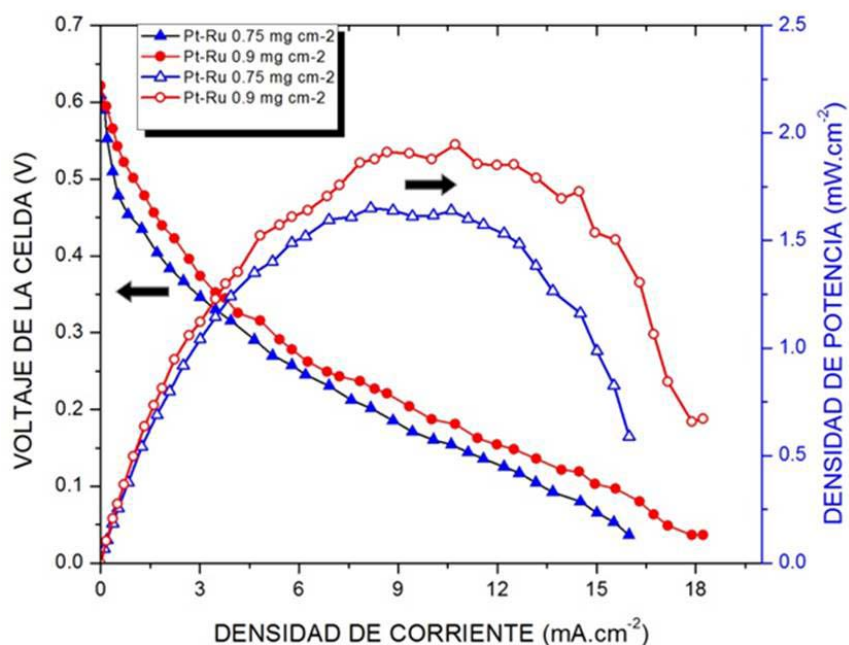


Figura 3–9. Caracterización de la celda DEFC con área de 9 cm². Efecto del contenido de catalizador depositado.

Tabla 3-5. Parámetros eléctricos de la celda, diferente concentración de catalizador.

Catalizador depositado, mg/cm ²	Voltaje a circuito abierto, V	Densidad de corriente a 0.3 V, mA/cm ²	Densidad de corriente a 0.2 V, mA/cm ²	Máxima densidad de potencia, mW/cm ²
0.90	0.6213	5.1	9.3	1.91
0.75	0.609	4.2	7.7	1.65

3.3.3 Temperatura de operación de la celda

En esta sección se muestran las caracterizaciones de desempeño de la celda de etanol directo bajo distintas temperaturas de operación (figura 3–10 y tabla 3-7). La celda es alimentada en el ánodo con una disolución de 1M de etanol a un flujo de 1 mLmin^{-1} y en cátodo se suministra aire a 140 mLmin^{-1} . Como catalizador en ánodo se emplea 0.75 mgcm^{-2} de PtRu/C y 0.85 mgcm^{-2} Pt/C en lado del cátodo.

De la figura 3–10 se observa que al incrementarse la temperatura de operación el desempeño de la celda de etanol directo se ve favorecido. Se puede notar que tanto el punto óptimo de operación como la potencia máxima se desplazan a mayores potenciales. Esto se debe principalmente a que se mejora la cinética de reacción tanto en el ánodo como en el cátodo de la celda. El punto óptimo de operación (punto donde se cruzan las curvas de potencial y densidad de potencia) a 75°C fue de 1.56 mW cm^{-2} ($0.36\text{ V @ }4.28\text{ mAcm}^{-2}$) y la potencia máxima fue de 2.54 . Mientras que en el punto óptimo de operación a 25°C se registró una potencia de 0.79 mW cm^{-2} ($0.18\text{ V @ }4.44\text{ mA cm}^{-2}$) y la potencia máxima desarrollada fue de 0.81 mW cm^{-2} .

Al operar la celda a temperaturas mayores a 100°C el desempeño disminuye drásticamente ya que la membrana electrolítica polimérica pierde humectación, llevando con ello un decremento en la conductividad de protones, creando también puntos calientes y posibles cortos circuitos.

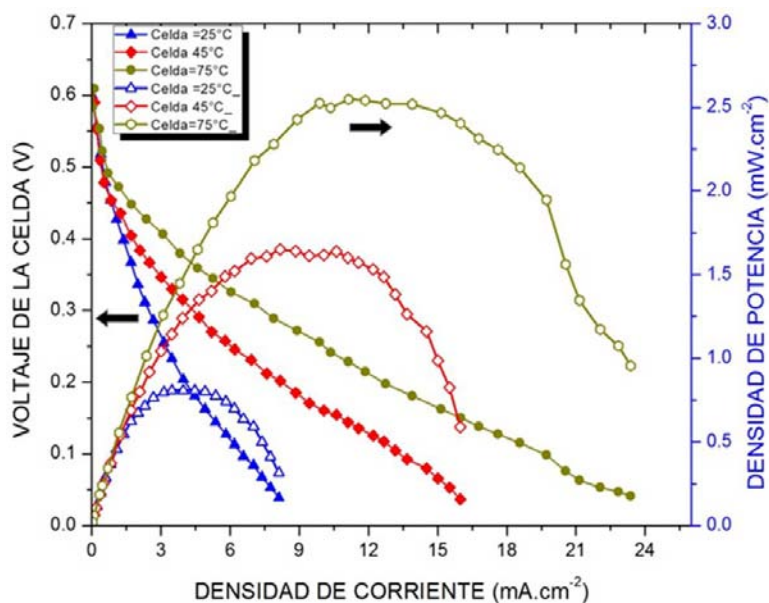


Figura 3–10. Caracterización de la celda de etanol directo con área de 9 cm^2 . Diferente temperatura de operación.

Tabla 3-6. Parámetros eléctricos de la celda DEFC, a diferente temperatura de operación.

temperatura de operación, °C	Voltaje a circuito abierto, V	Densidad de corriente a 0.3 V, mA/cm ²	Densidad de corriente a 0.2 V, mA/cm ²	Máxima densidad de potencia, mW/cm ²
25.0	0.6	2.4	3.9	0.809
45.0	0.609	4.1	8.2	1.65
75.0	0.608	7.4	12.5	2.547

3.3.4 Flujo de combustible

Con la finalidad de evaluar el efecto de alimentación del combustible a la celda se obtuvieron las curvas de desempeño a flujos de combustible de 1, 2 y 5 mLmin⁻¹ (figura 3-11) a concentración de 1M y temperatura de operación de la celda de 45°C. En el lado de cátodo se suministro aire a un flujo de 140 mLmin⁻¹ y como catalizadores se utilizo 0.75 mgcm⁻² de PtRu/C y 0.85mgcm⁻² de Pt/C ánodo y cátodo respectivamente. Se pudo observar que el voltaje y las densidades de potencia son mayores a una corriente dada cuando el flujo se mantiene a 1 mLmin⁻¹. El punto de operación óptimo encontrado fue de 1.0 mW cm⁻² (0.35 V @ 2.9 mA cm⁻²) y la potencia máxima registrada fue de 1.64 mW cm⁻². Mientras que para un flujo de 5 mLmin⁻¹ cae el desempeño y el punto de operación óptimo se desplaza a 0.98 mW cm⁻² (0.34V @ 2.88 mA), registrándose una potencia máxima de 1.52 mW cm⁻². Esta disminución en el desempeño se atribuye a que al tener más combustible disponible, la difusión hacia el cátodo es mucho mayor.

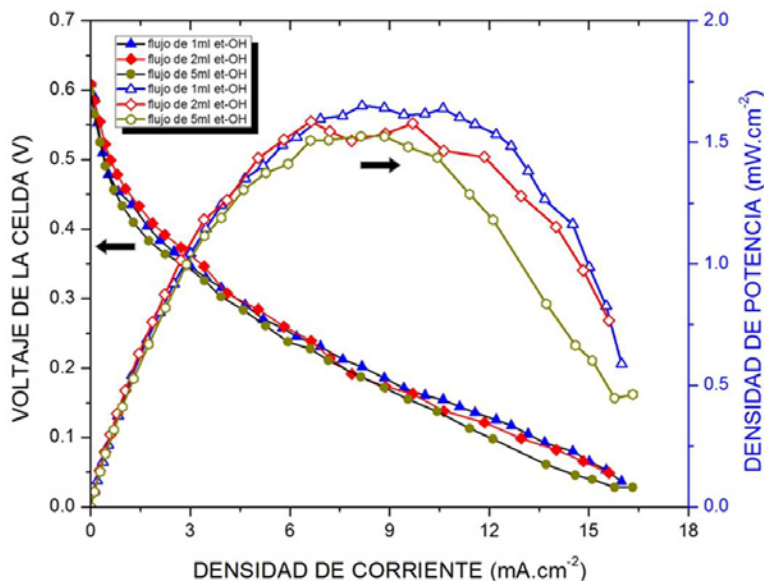


Figura 3-11. Caracterización de la celda DEFC 9 cm². Alimentación a diferentes flujos.

En la tabla 3-8 se resumen los parámetros eléctrico obtenidos del desempeño de la celda a diferentes flujos de operación, en esta se puede observar claramente que a 1 mLmin^{-1} se obtiene un mejor desempeño.

Tabla 3-7. Resultados de la evaluación de la celda a diferentes flujos de alimentación

Flujo de etanol, mLmin^{-1}	Voltaje a circuito abierto, V	Densidad de corriente a 0.3 V, mA/cm^2	Densidad de corriente a 0.2 V, mA/cm^2	Máxima densidad de potencia, mW/cm^2
1.0	0.609	4.09	8.1	1.65
2.0	0.6	4.1	7.5	1.58
5.0	0.597	3.8	7.3	1.524

3.3.5 Concentración de combustible

En la figura 3–12 se presenta la evaluación de desempeño de la celda de etanol directo bajo distintas concentraciones de etanol en la alimentación del combustible al ánodo, siendo estas 1M, 2M y 3M de etanol. En el cátodo se suministra aire a 140 mLmin^{-1} y como catalizadores en ánodo y cátodo se deposito 0.75 mgcm^{-2} PtRu/C y 0.85 mgcm^{-2} de Pt/C respectivamente. Se puede observar que el voltaje y las densidades de potencia son mayores a una corriente dada cuando la concentración del etanol es de 1M. El punto óptimo de operación en este caso se encontró en una potencia de 1.25 mW cm^{-2} ($0.35\text{ V @ }3.58\text{ mA cm}^{-2}$) a 45°C . Mientras que a una concentración de 3M se obtuvo con una potencia de 0.91 mW ($0.25\text{ V @ }3.6\text{ mA}$).

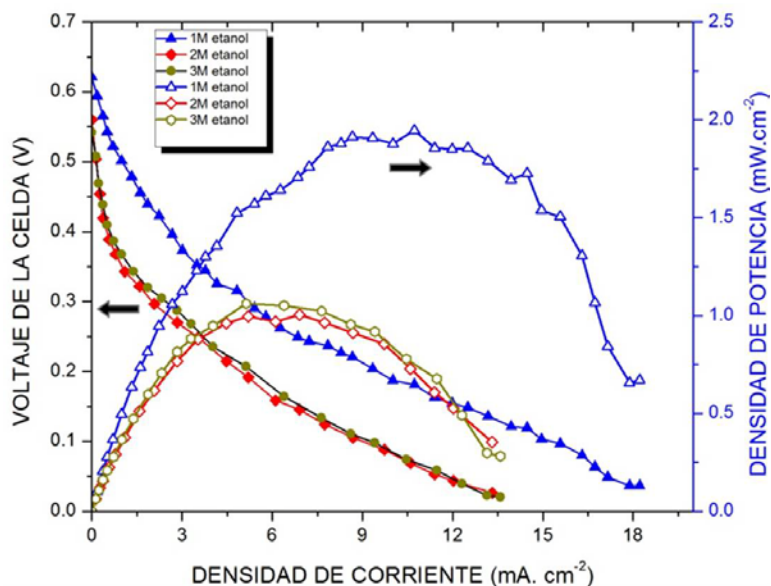
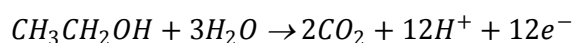


Figura 3–12. Caracterización de la celda DEFC con área de 9 cm^2 . Diferente concentración de combustible.

También se puede apreciar en la figura 3–12 que el voltaje a circuito abierto disminuye de 0.62 a 0.54 para concentración de 1M y 3M respectivamente. Esto podría atribuirse a que una alta concentración de etanol en el ánodo de la celda favorece a la difusión de este hacia el cátodo, disminuyendo la eficiencia de la celda. Es necesario tener un balance del etanol que se oxida en el ánodo y el etanol que llega en el cátodo y que reacciona con el oxígeno, ya que este disminuye el voltaje de la celda de etanol directo.



Se puede observar que el desempeño de la celda cuando se alimenta con una concentración de 2M de etanol es pobre con respecto a cómo se comporta cuando se le suministra etanol a concentración de 3M. El mejor desempeño de la celda a esta concentración se atribuye al incremento de la temperatura de operación de la celda resultado de la reacción exotérmica entre el etanol que se difunde y el oxígeno en el lado del cátodo.

En la tabla 3-9 se resumen los parámetros eléctricos obtenidos del desempeño de la celda bajo diferente concentración de etanol. Se puede observar que la máxima eficiencia se obtiene cuando la concentración de etanol es de 1M.

Tabla 3-8. Desempeño de la celda a diferente concentración de etanol.

Concentración de etanol, M	Voltaje a circuito abierto, V	Densidad de corriente a 0.3 V, mA/cm ²	Densidad de corriente a 0.2 V, mA/cm ²	Máxima densidad de potencia, mW/cm ²
1.0	0.6213	5.1	9.3	1.94
2.0	0.56	1.9	4.7	1.004
3.0	0.54	2.51	5.3	1.06

3.4 Discusión general

Las celdas de etanol directo presentan mejor desempeño al utilizar PtRu/C como catalizador en ánodo ya que la presencia del Ru evita que los intermediarios envenenen rápidamente los sitios catalíticamente activos aumentando con esto el tiempo de vida de la celda.

La difusión del combustible del ánodo hacia el cátodo es uno de los principales problemas de la celda de etanol directo, ya que se generan potenciales mixtos y por ende ocurre una disminución en la diferencia de potencial de la celda.

La celda presenta un mejor desempeño a altas temperaturas, ya que se mejora la cinética de reacción del etanol en el ánodo. Mantener temperaturas arriba de 45°C no sería un problema para la tecnología de celdas ya que existen reacciones exotérmicas que ayudan a elevar la temperatura, de hecho en baterías de celdas de etanol directo ya se habla de un sistema de enfriamiento con el fin de mantener temperaturas por debajo de los 95°C.

El mejor desempeño de la celda de etanol directo en este trabajo se obtuvo utilizando 0.9 mg cm⁻² PtRu/C como catalizador en el ánodo y alimentando a la celda con un flujo de combustible de 1 mLmin⁻¹ a una concentración de 1M. En el lado de cátodo se suministra aire a razón de 140 mLmin⁻¹.

La arquitectura de canales de flujo que se utilizó en la celda ayudó a tener una mejor eficiencia, ya que ayuda a disminuir la difusión del combustible hacia el lado del cátodo. Además se obtiene menor caída de presión a lo largo de los canales como resultado de la disminución de cambios de dirección.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

4 Conclusiones generales

Las celdas de etanol directo presentan ventajas indiscutibles sobre otros tipos de celdas como son las celdas tipo PEM en la cual el combustible es hidrógeno puro. Sin embargo en nuestros días esta tecnología se ve frenada por la lenta cinética de oxidación del etanol y la presencia de especies intermediarias no deseadas, como es el ácido acético, el acetaldehído y el CO, los cuales disminuyen drásticamente la eficiencia de la celda.

El número de entradas de combustible al campo de flujo redundante en una menor caída de presión y una mejor distribución de este a lo largo de la capa catalítica, incrementándose así la respuesta eléctrica de la celda.

El material de la membrana tiene un efecto trascendental en el desempeño de la celda ya que con el incremento en la concentración del combustible y en el flujo de este se observó una caída en la corriente causada por la permeación del etanol desde el ánodo hacia el cátodo.

La composición de la fase activa del catalizador anódico tiene un efecto crucial en el desempeño de la celda. Cuando se incorpora rutenio, los intermediarios formados por la electro-oxidación del etanol, son más rápidamente oxidados. Mayores contenidos de catalizador incrementan la actividad de la celda, pero es importante tener un balance entre cantidad de catalizador depositado y costos, así como con la facilidad con que se pueda difundir el combustible y los productos de reacción.

4.1 Trabajo futuro

- a) Maquinar los canales en otros materiales, para ver el efecto en el desempeño de la celda. Estos materiales pueden ser acero inoxidable, grafito grado "Fuel Cell", grafito modificado, etc.
- b) Probar otros electrodos, lado ánodo así como en el cátodo de la celda, para poder cuantificar el mejoramiento en el desempeño eléctrico de la celda.
- c) Realizar una simulación del comportamiento de una celda de etanol directo, para poder realizar un análisis de lo obtenido por simulación y lo obtenido por medio de las pruebas de desempeño.
- d) Realizar un batería de celda de combustible y realizar pruebas de desempeño para poder comparar su comportamiento contra una mono celda.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin. 2003, Applied Catalysis B, environmental, Vol. 46, págs. 273-285.
2. Electrocatalytic Oxidation of Aliphatic Alcohols: Application to the Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC). C. Lamy, E. M. Belgsie, J. M. Léger. 2001, J. of Applied Electrochemistry, Vol. 31, págs. 799-809.
3. Fuel Cell Technology Handbook. Hoogers, G. England : s.n., 2003.
4. Development of Anode Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell. F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy. netherlands : Journal of Applied Electrochemistry, 2004, Vol. 34. 439/446.
5. An Investigation in to the Electro-oxidation of Ethanol and 2-propanol for Application in Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC's). Sagar Sen Gupta, Jayati Datta. 4, Howrah, India : J. Chem, 2005, Vol. 117. 337/344.
6. Electrocatalysis for the direct alcohol Fuel Cell. Fabrice Vigier, Séverine Rousseau, Christophe Coutanceau, Jean-Michel Leger, Claude Lamy. 1-4, Poitiers : Topics in Catalysis, 2006, Vol. 40. 111/121.
7. Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC): Electrical Performances and Reactions Products Distribution Under Operating Conditions with Different Platinum-based Anodes. S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J. M. Léger. 2006, J. of Power Sources, Vol. 158, págs. 18-24.
8. Hacquard, a. Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance, M. Master of Science, Worcester Polytechnic Institute. 2005 : s.n.
9. Effect of Anode Flow Field Design on the Performance of Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells. H. Yang, T. S. Zhao. Hong Kong SAR, China : Science Direct, 2005, Vol. 50. 3243/3252.
10. TWO-PHASE FLOW IN ANODE INTERDIGITAL FLOW BED OF A LIQUID FED DIRECT METHANOL FUEL CELL. H. Guo, J. L. Jia, J Kong, F Ye, C.F. Ma. BEIJING, CHINA : s.n., 2004.
11. Zelenay, Piotr. Catalyst Inks And Method of Application For Direct Methanol Fuel Cells. 24 de 02 de 2004.
12. Development of a 5-W Direct Methanol Fuel Cell Stack For DMB Phone. Young-Chul Park, Dong-Hyun Peck, Sang-Kyung Kim and Doo-Hwan Jung. 2, Korea : Springer Science, 2008, Vol. 71. 269/289.

13. Bird, R. Byron. Transport Phenomena. New York : John Wiley & Sons, Inc, 2002. 152/176.
14. Electrocatalysis by ad-atoms. Part II. enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. Watanabe, M y Motoo, S. 1975, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 60, págs. 267-273.
15. Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review. Petrii, Oleg. 2008, Journal Solid State Electrochem, Vol. 12, págs. 609-642.
16. Estudio de la oxidación electro-catalíticas de etanol sobre platino en medio ácido. Hoyos, Bibian, Gonzalez, Javier y Sanchez, Carlos. 2002, Dyna, Vol. 136.
17. Catalysts for direct ethanol fuel cells. Antolini, E. 2007, Journal of Power Sources, Vol. 170, págs. 1-12.
18. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. Camara, G.A., de Lima, R.B. y Iwasita, T. 2005, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 585, págs. 128-131.
19. Studies of some operating parameters and cyclic voltametry for a direct ethanol fuel cell. Pramanik, I. H., Wragg, A. A. y S. Basu. 38, 2008, J. Appl Electrochem., págs. 1321-1328.
20. J. Larminie, Andrew Dicks. Fuel Cell Systems Explained. England : John Wiley & Sons, 2003.
21. Kindler, Andrew. Direct Methanol Feed Fuel Cell With Reduced Catalyst Loading. 5,992,008 30 de 11 de 1999.
22. Quinbai, Fan. Direct Methanol Fuel Cell Electrode Catalyst. 11 de 11 de 2004.
23. Edgar F. Cunha, Alexandre B Andrade, Eric Robalinho, Martha L M Bejarano, Efrain Cekinski, Marcelo Linardi. Modelling And Simulation Of PEM Fuel Cell's Flow Channels Using CFD Techniques. Brazil : s.n., 2007.
24. Tse, Laam A. Membrane Electrode Assembly (MEA) Design For Power Density Enhancement Of Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs). Doctor of Philosophy in the School of Mechanical Engineering. Georgia : s.n., 2006.
25. Development and Characteristics Of a 400 W Class Direct Methanol Fuel Cell Stack. Han-Ik John, Sang Youp Hwang, Jae Hyung Cho, Tae Jung Ha, Soo-Kil Kim, Sang Heup Moom, Heung Yong Ha. Republic of Corea : Science Direct, 2008, Vol. 33. 7153/7172.

26. Development of a Compact 500 W Class Direct Methanol Fuel Cell Stack. H. Doble, H. Schmitz, T. Bewer, J. Mergel, D. Stolten. Germany : Journal of Power Sources, 2002, Vol. 106. 313/322.
27. In Situ Visualization Study of CO₂ Gas Bubble Behavior in DMFC Anode Flow Fields. H. Yang, T. S. Zhao, Q. Ye. Hong Kong SAR, China : Science Direct, 2005, Vol. 139. 79/90.
28. Electrode Catalysts Behavior During Direct Ethanol Fuel Cell Life-Time Test. Luhua Jiang, Gongquan Sun, Suli Wang, Guoxiong Wang, Qin Xin, Zhenhua Zhou, Bing Zhou. Dalian : Science Direct, 2005, Vol. 7. 663/668.
29. Ethanol Crossover and Direct Ethanol PEM Fuel Cell Performance Modeling and Experimental Validation. George Andreadis, Panagiotis Tsiakaras. Pedion Areos : Chemical Engineering Science, 2006, Vol. 61. 7497/7508.
30. Recent Progress in Direct Ethanol Proton Exchange Membrane Fuel Cells (DE-PEMFC's). Shuqin Song, Panagiotis Tsiakaras. Pedion Areos, Greece : Science Direct, 2006, Vol. 63. 187/193.
31. Studies on PEM Fuel Cells Using Various Alcohols For Low Power Applications. J. Arun Kumar, P. Kalyani, R. Saravanan. Chennai, India : International Journal of Electrochemical science, 2008, Vol. 3. 961/969.
32. The Effect of the MEA Preparation Procedure on Both Ethanol Crossover and DEFC Performance. S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras. Dalian, China : Science Direct, 2005, Vol. 140. 103/110.
33. Diseño y construcción de un electrocatalizador y una pila de combustible para producir energía eléctrica libre de contaminantes. Fonseca Ortuño Jonathan, González hernández Rafael, Zúñiga Moreno Jose Pablo. Mexico : s.n.
34. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). Lamy, C, Belgsir, E. M. y Léger, J-M. 31, 2001, Journal of Applied Electrochemistry, págs. 799-809.
35. A study on composite PtRu (1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC. Lee, Dokyol, Hwang, Siwoo y Lee, Insung. 145, Journal of Power Sources, Vol. 145, págs. 147-153.
36. World Energy Technology Outlook-2050. WETO. Union Europea : s.n., 2006.

6 Apéndices

6.1 Apéndice A.

6.1.1 Reacción electroquímica y termodinámica de las celdas de combustibles

La energía eléctrica producida por cualquier sistema es igual a la energía libre de Gibbs, o dicho de otra manera es la energía disponible para realizar cualquier trabajo externo. En el caso de las celdas de combustible el trabajo externo realizado es el movimiento de los electrones a través de un circuito eléctrico externo.

Un trabajo eléctrico es el resultado del producto de una carga y un potencial:

$$W = q * E$$

donde:

W= trabajo eléctrico realizado ($J \text{ mol}^{-1}$)

q= carga (Coulombs mol^{-1})

E= potencial (Volts)

El total de la carga transferida en la reacción de una celda de combustible viene dada por la siguiente expresión:

$$q = nNe$$

Donde:

n= número de electrones transferidos

N= número de Avogadro, 6.022×10^{23} moléculas/mol

e= carga de un electrón, 1.602×10^{-19} coulombs/electrón

El producto del número de avogadro por la carga de un electrón es conocido como la constante de Faraday:

F= 96,485 coulombs/ electrón-mol

Como se mencionó con anterioridad el trabajo eléctrico es el producto de una carga y un potencial, si E es el voltaje de la celda de combustible, entonces el trabajo eléctrico realizado para mover la carga a través de un circuito eléctrico externo es:

$$\text{trabajo eléctrico} = \text{carga} \times \text{voltaje} = -nFE \text{ joules}$$

Si el sistema es reversible, es decir si no existen pérdidas, entonces el trabajo eléctrico es igual en magnitud que la energía libre de Gibbs:

$$W = -\Delta G = -nFE$$

Entonces el potencial teórico de una celda de combustible está determinado:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF}$$

Esta ecuación nos da el voltaje a circuito abierto de la celda de combustible

Por ejemplo una celda de combustible de hidrógeno operando a 25°C tiene una $\Delta G = -237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, de esta manera:

$$E = \frac{237.2 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \times 96,485 \text{ As mol}^{-1}} = 1.23 \text{ volts}$$

A 25 °C, el voltaje teórico a circuito abierto de una celda de combustible alimentado con hidrógeno y oxígeno es de 1.23 Volts.

6.1.2 Eficiencia de la celda de etanol directo

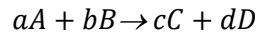
La energía eléctrica que entrega una celda de combustible se puede calcular mediante la ecuación

$$\overline{\text{energía eléctrica}} = VIt$$

El etanol y el oxígeno que se alimenta a la celda tiene una energía termodinámica, al reaccionar en la celda esta energía se transforma en energía eléctrica. La energía libre de

Gibbs es la energía que podemos obtener al suceder la reacción dentro de la celda y podemos determinarla conociendo la energía de formación de productos y reactantes presentes en la reacción química.

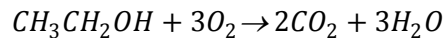
Si se tiene una reacción:



La energía libre de Gibbs de formación, se denota ΔG_f es el cambio de energía en una reacción en condiciones estándares

$$\Delta G_f = G_f \text{ de productos} - G_f \text{ de los reactantes}$$

Para el caso de la celda de etanol directo:



La ecuación para determinar la energía libre de Gibbs de formación queda de la siguiente manera (expresada en por mol de producto o reactivo):

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_f \text{ de los productos} - \bar{g}_f \text{ de los reactantes}$$

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}^F)_{2CO_2} + (\bar{g}^F)_{3H_2O} - (\bar{g}^F)_{CH_3CH_2OH} + (\bar{g}^F)_{3O_2}$$

La constante de Faraday F representa la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones esto es:

$$F = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ electrones/mol equivalente}}{6.242 \times 10^{18} \text{ electrones/C}} = 96,485C/eq$$

Leyes de Faraday

Primera ley de Faraday de la electrólisis:

Para una carga eléctrica específica, la masa de los productos formados es proporcional al peso electroquímico de los productos.

Segunda ley de la electrólisis:

La cantidad de productos o reactantes consumidos es directamente proporcional a la carga eléctrica que pasa.

$$\dot{n}_x = \frac{iA}{nF} = \frac{I}{nF}$$

n_x =porción de especies X consumidas o producidas, mol de X/s

I= corriente, A

A= área superficial, cm²

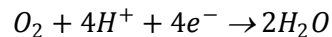
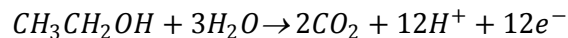
i= densidad de corriente= I/A, A/cm²

n= electrones equivalentes por mol de reactantes X, eq/mol

F= carga llevada sobre un mol equivalente, C/eq

6.1.3 Determinación de estequiometría y consumo de combustible en la celda de etanol directo

Como ejemplo consideremos una celda de etanol directo de 11 cm², que opera a 2mAcm⁻² a un voltaje de 400mV. En el lado del ánodo se suministra como combustible una solución acuosa de etanol 1 molar y en el lado de cátodo se hace llegar aire por medio de una bomba



El consumo molar de etanol en la celda es de:

$$n_{CH_3CH_2OH} = \frac{I}{12F}$$

y el consumo de oxígeno es:

$$n_{O_2} = \frac{I}{4F}$$

El consumo de etanol a 2mAcm^2 es de:

La solución acuosa de etanol 1 molar, contiene 94.63% de agua y 5.36% de etanol. Para poder lograr el mismo flujo de etanol en la solución acuosa, solo dividimos por la fracción molar del reactante (el etanol) en la mezcla de agua-etanol

$$\dot{n}_{CH_3CH_2OH} = \frac{(0.002\text{Acm}^{-2})(11\text{cm}^2)}{(0.0536 \times 12\text{eq./mol } CH_3CH_2OH)(96485\text{C/eq.})} * \frac{C}{A * s} = 3.544 \times 10^{-07} \text{ mol/seg}$$

Para determinar la masa mola de la solución acuosa de agua etanol, multiplicamos la masa molar de cada compuesto individual por la fracción que tiene presenta cada una, como se puede ver en la tabla 6-1

Tabla 6-1 Masa molar del etanol y agua

sustancia	Peso molecular	Fracción	Masa molecular
	g/mol	%	g/mol
CH ₃ CH ₂ OH	46.01	0.054	2.467
H ₂ O	17.99	0.946	17.024
TOTAL			19.491
SOLUCIÓN ACUOSA DE ETANOL 1M (g/mol)			36.515

Como un mol de etanol 1M es igual a 36.515 g

$$\dot{n}_{O_2} = \left(\frac{3.544 \times 10^{-07} \text{ mol}}{s} \right) * \left(\frac{36.515 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 1.29 \times 10^{-05} \text{ g/s}$$

Si consideramos que la densidad de la solución es de 1kg/L, entonces:

$$V = \frac{m}{D} = \frac{1.29 \times 10^{-05} \text{ g s}^{-1}}{1000 \text{ g L}^{-1}} = 1.2941 \times 10^{-08} \text{ L s}^{-1} = \frac{0.00077 \text{ mL}}{\text{min}}$$

El consumo de oxígeno a 2mAcm^2 es de:

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{(0.002Acm^{-2})(11cm^2)}{\left(4eq \cdot \frac{1}{mol}\right) \left(\frac{96485C}{eq}\right)} * \frac{C}{A * s} = 5.7x10^{-08} \frac{mol}{seg}$$

Como un mol de oxígeno es igual a 32g

$$\dot{n}_{O_2} = \left(\frac{5.7x10^{-08}mol}{s}\right) * \left(\frac{32g}{mol}\right) = 1.82x10^{-06} g/s$$

$$V = \frac{mR_u}{MW} * \frac{T}{P} = \frac{(1.82x10^{-06}) \left[\frac{8.314J}{mol \cdot K}\right] 298K}{32 g/mol} \frac{1}{100,000Pa} = \frac{1.41x10^{-09}m^3}{s} = \frac{1.412x10^{-06}L}{s}$$

$$= 0.084ml/min$$

Si en el lado del cátodo de la celda alimentamos aire, el cual está compuesto de 79% de nitrógeno, es necesario sacar la fracción de oxígeno necesario para que se lleve a cabo la reacción a la estequiometria necesaria. Para lograr esto, simplemente dividimos por la fracción molar del oxígeno en la mezcla de aire.

$$\frac{\dot{n}_{O_2}}{0.21} = \dot{n}_{air} = \frac{(0.002Acm^{-2})(11cm^2)}{(0.21 * 4eq./mol)(96485C/eq.)} * \frac{C}{A * s} = 2.714x10^{-07} \frac{mol}{seg}$$

$$\dot{n}_{O_2} = \left(\frac{2.714x10^{-07}mol}{s}\right) * \left(\frac{32g}{mol}\right) = 8.686x10^{-06} g/s$$

$$V = \frac{mR_u}{MW} * \frac{T}{P} = \frac{(8.686x10^{-06}) \left[\frac{8.314J}{mol \cdot K}\right] 298K}{32 \frac{g}{mol}} \frac{1}{100,000Pa} = \frac{6.7252x10^{-09}m^3}{s} = 0.4ml/min$$

6.1.4 Eficiencia de utilización del combustible

Por medio de la ley de Faraday podemos determinar el coeficiente de utilización del combustible en la celda de etanol directo. En el capítulo anterior determinamos la mínima cantidad de reactantes que necesitamos suministrar a la celda para que nos genere dos mili amperes por centímetro cuadrado. En la práctica siempre se inyecta más combustible

debido a los problemas de cinética de reacción que se da en la celda, pero al necesitar más combustible del determinado teóricamente la celda se vuelve menos eficiente, por un lado por la potencia eléctrica que demandara la bomba que se encarga de suministrar el reactante y por el otro debido al uso de mayores volúmenes de combustible.

La eficiencia de Faraday es a menudo llamado como coeficiente de utilización de combustible y queda determinado por:

$$\mu_f = \frac{\text{flujo de combustible teórico}}{\text{flujo de combustible actual}}$$

6.1.5 Estequiometrías de los reactantes

En el campo de las celdas de combustible el término “estequiometría” no hace referencia a una relación cuantitativa entre productos y reactivos presentes en una reacción química.

Estequiometría, en el campo de aplicación de celdas de combustible, es el inverso del coeficiente de utilización de combustible y dado que en las celdas está formado por ánodo cátodo, la estequiometría de cada compartimento está dado por:

Estequiometría del cátodo:

$$\lambda_c = \frac{1}{\mu_c} = \frac{\text{flujo de combustible actual en cátodo}}{\text{flujo de combustible teórico en cátodo}}$$

Mientras, para la estequiometría del ánodo:

$$\lambda_c = \frac{1}{\mu_A} = \frac{\text{flujo de combustible actual en ánodo}}{\text{flujo de combustible teórico en ánodo}}$$

Cabe mencionar que en las celdas de combustible la estequiometría de ánodo y cátodo siempre es mayor a la unidad, por lo que la eficiencia de Faraday nunca alcanza el 100%, esto es porque en la salida, ya sea del ánodo o cátodo, siempre hay una cantidad considerable de combustible que no reacciona en la superficie del electrodo. Podemos obtener un mejoramiento en la eficiencia de Faraday si se recircula el combustible no

aprovechado, cabe mencionar que en las celdas de etanol directo el mejoramiento sería muy bajo debido a la formación de subproductos como es ácido acético y acetaldehído

6.2 Apéndice B

6.2.1 Código G utilizado para el maquinado de los canales de flujo en placa de grafito.

G90 (distancias absoluta con respecto al sistema de coordenadas)

G21 (unidades en milímetros)

G17 (para seleccionar el plano de trabajo, xy en este caso)

G28 G40 (retorno a punto de inicio)

G54 (seleccionar offsets)

T03 M01 (herramienta)

G43 H03 (longitud de herramienta de corte)

S3000 M03 (rotación de la herramienta de corte)

M98 N20 (llama subrutina)

G51.1 X40.0 Y53.2 I40.0 J20.3 (define factor)

M98 N20

M72 N30

N20

G00 X27.2 Y 58.2 Z5.0 G01 Z-15.9 (movimiento rápido)

G01 X24.3 Y53.2 (movimiento con corte)

G01 Y21.1

G01 X38.6

G01 Y45.8

G01 X40.0

G01 Z5.0

G00 Y49.1

G01 Z-15.9

G01 X35.7

G01 Y24.3

G01 X27.2

G01 Y58.2

G01 X30.0 Y53.2

G01 Y27.4

G01 X32.9

G01 Y52.4

G01 X40.0

G01 Z5.0

M99 (regreso a subrutina)

N30 G50

M05

G28

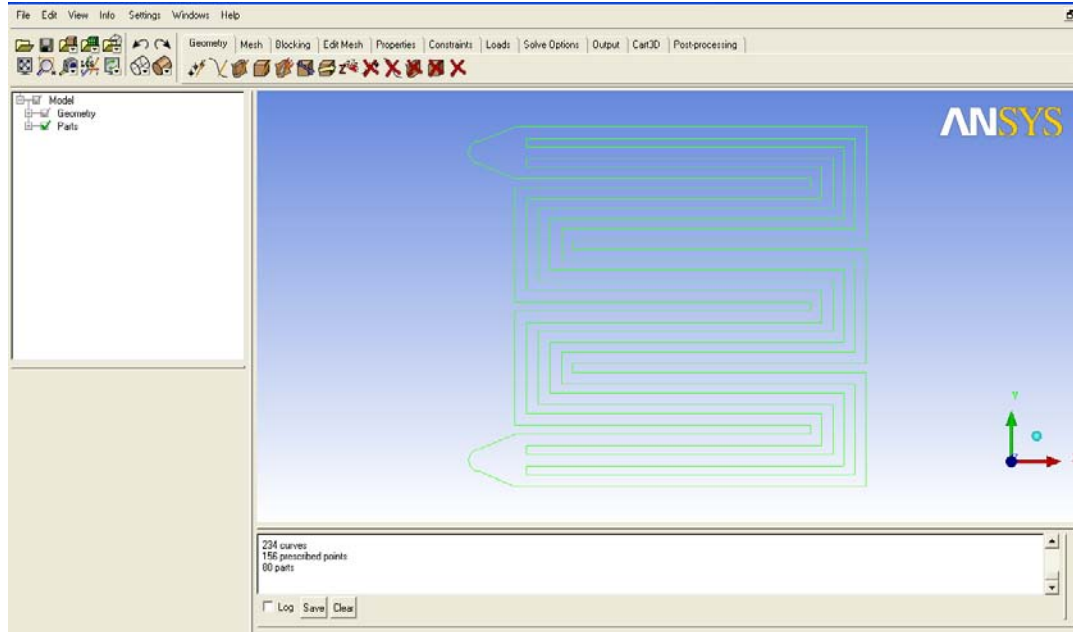
M30

6.3 Apéndice C

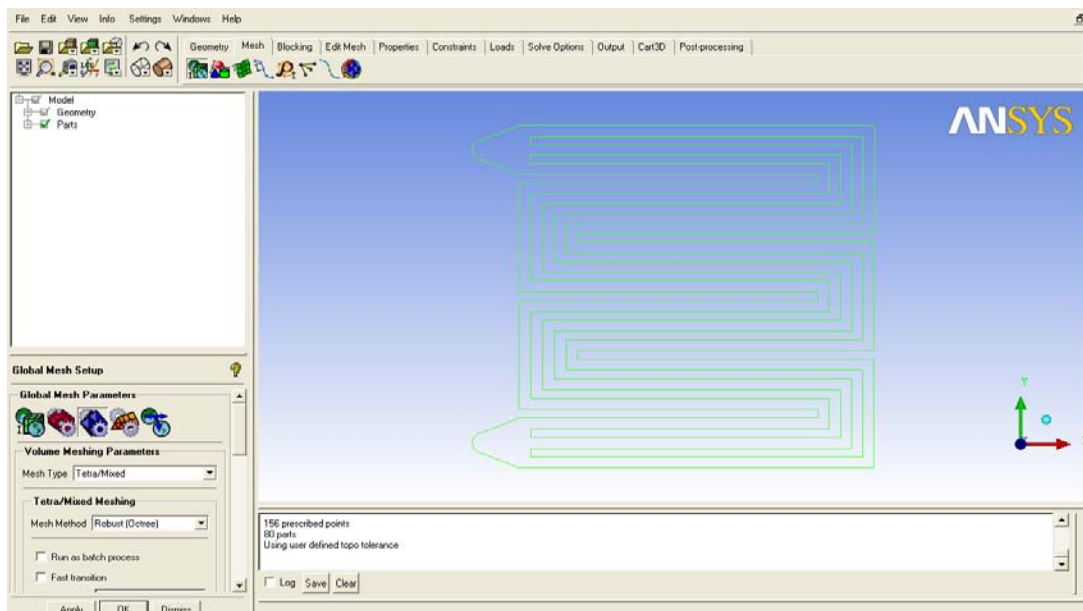
6.3.1 Simulación de flujo de combustible en programa Ansys Fluent

6.3.2 Generación de red (MESH)

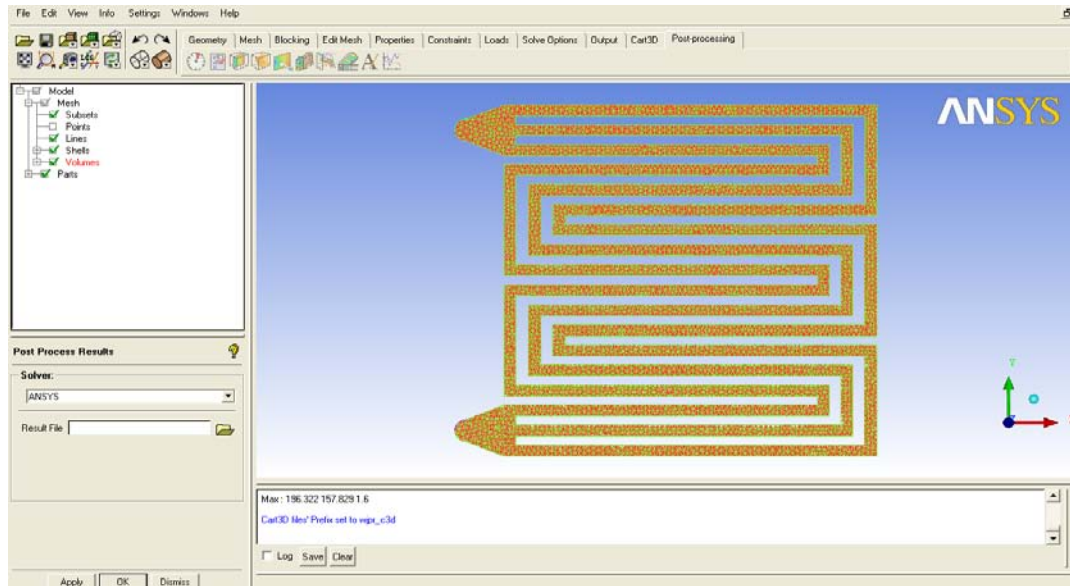
1. La simulación de cualquier prototipo de canal de flujo en el programa Ansys Fluent requiere, en primera instancia, crear la red o malla del mismo. Para ello se importa la geometría dibujada en formato CAD.



2. Se procede a crear la red del prototipo accediendo a la pestaña de red (Mesh) y seleccionando en parámetros generales de red el tipo, diseño y densidad.



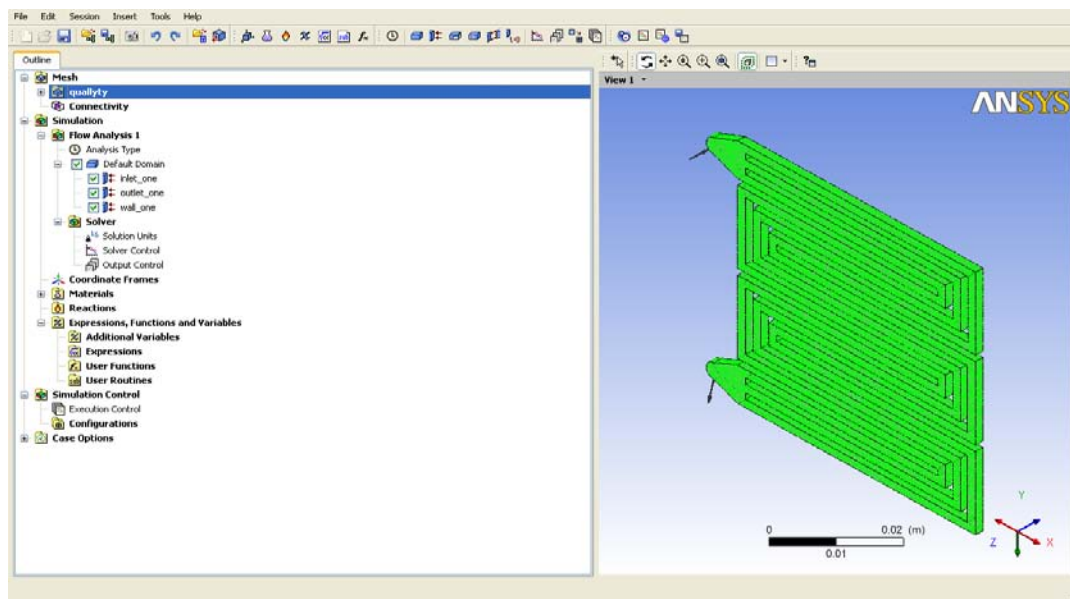
3. Al término del cálculo, el programa muestra en el espacio de trabajo la red obtenida, la cual se ocupa para el estudio posterior de caída de presión y número de Reynolds.



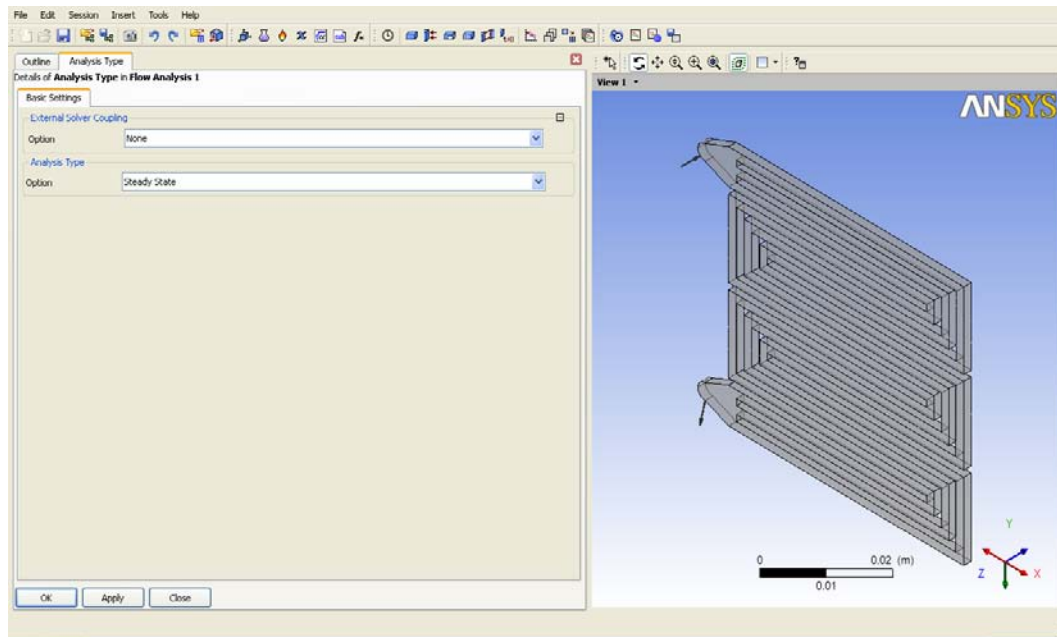
6.3.3 Estudio de simulación en el modulo CFX de Ansys Fluent

Ya calculada la red del prototipo bajo estudio, se procede a la simulación del comportamiento del combustible dentro de los canales de flujo.

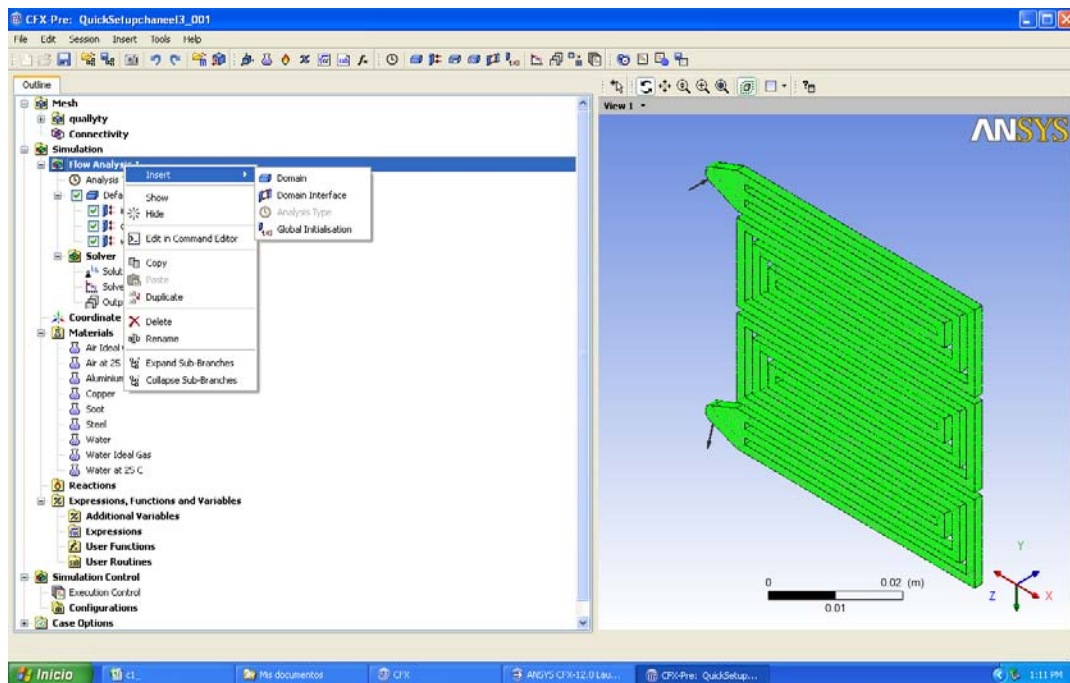
1. Se realizó el estudio en el módulo CFX de ANSYS FLUENT, se cargó la red o malla del prototipo y se configuro los parámetros iniciales de la simulación.



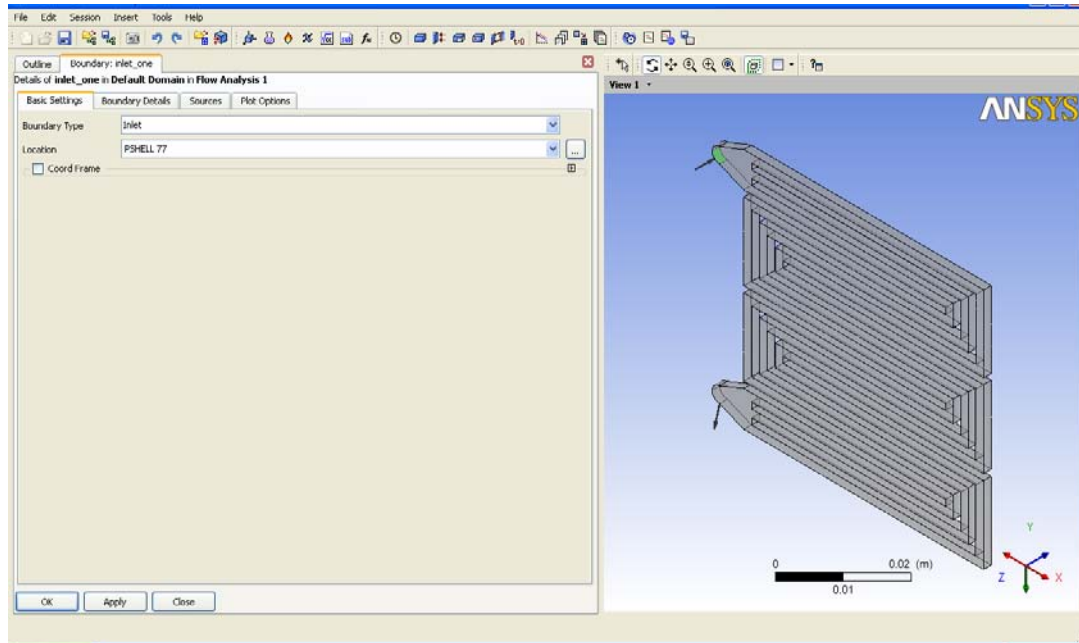
2. La simulación se realizó en estado estacionario. Esto se configura en la pestaña “Analysis Type”



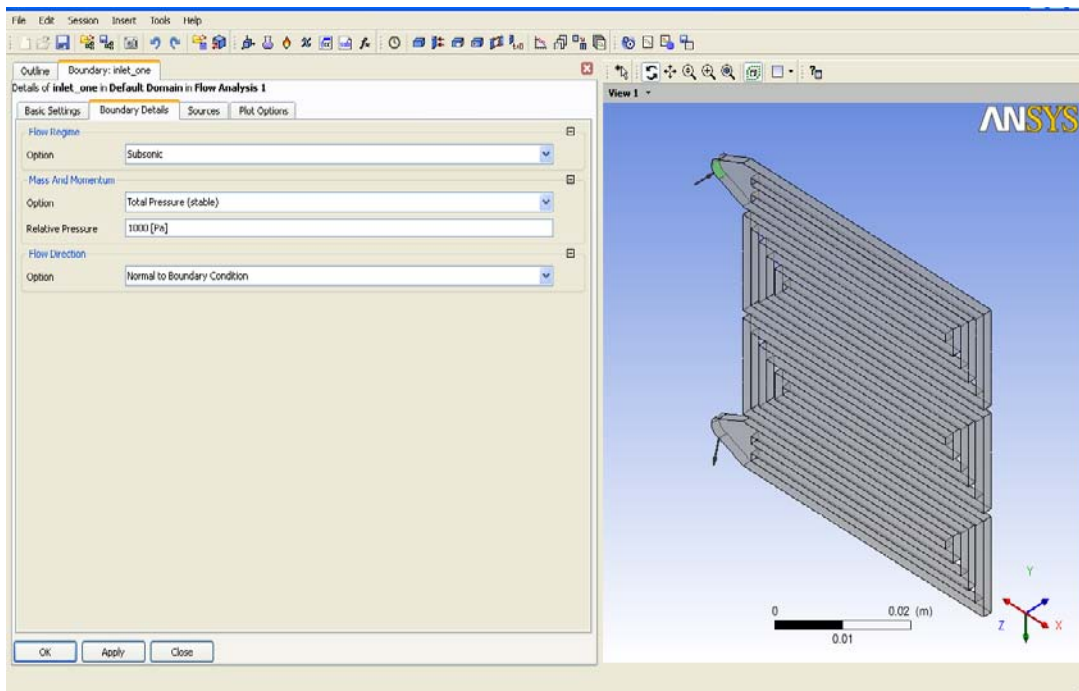
3. Se designa los campos de entrada, salida del combustible y las paredes del diseño. Esto se logra insertando los campos en la pestaña “Flow Analysis+Insert+Domain”



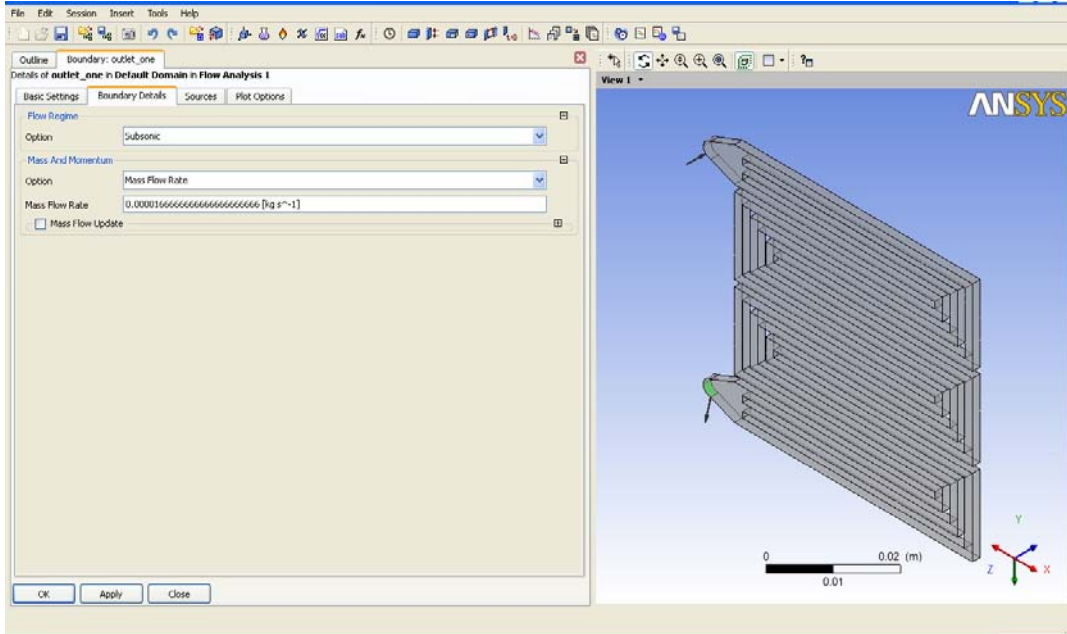
4. Se establece la cara en la cual se suministra el combustible, en este caso la parte superior izquierda. En la pestaña de "Location" se selecciona el campo que representa la entrada del líquido en el dibujo 3D.



5. Se establece la condición inicial del flujo de entrada, para esto se entra en la pestaña "Boundary Details"



6. Es necesario establecer de igual manera la condición de salida del combustible, para ello se entra en la pestaña de "Boundary Details" y se elige como constante el flujo de masa. El flujo de salida es de 1 mLmin^{-1} equivalente a 0.000016 Kgs^{-1} .



7. En la sección de materiales se elige las características del fluido, temperatura, presión, etc. Debido a que el combustible suministrado a la celda de etanol directo es una solución agua-etanol, en la cual el agua representa más de 80% de esa mezcla, la simulación se realiza con las propiedades del agua a 25°C.

