



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

Análisis y diseño de una microcelda de combustible

TESIS

Para obtener el grado de
Ingeniero en Sistemas de Energía

PRESENTA

Julián Alfonso Parrao Rivero

DIRECTOR DE TESIS

M.E.S. Roberto Acosta Olea

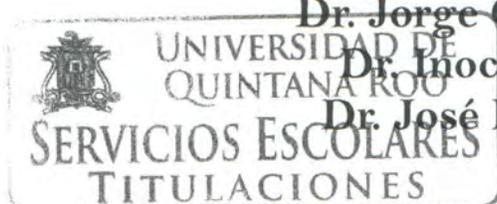
ASESORES

Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool

Dr. Jorge Ovidio Aguilar Aguilar

Dr. Inocente Bojórquez Báez

Dr. José Hernández Rodríguez





UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

Trabajo de Tesis elaborado bajo supervisión del Comité de asesoría y aprobada
como requisito parcial para obtener el grado de:

INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

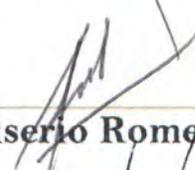
Comité de Trabajo de Tesis



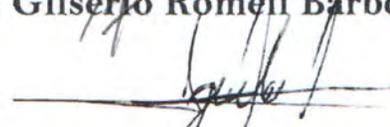
Director:

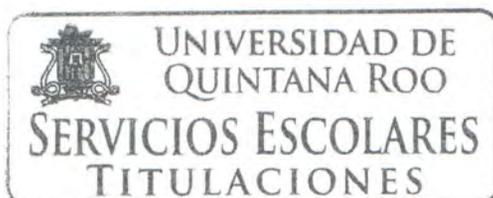

M.E.S. Roberto Acosta Olea

Asesor:


Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool

Asesor:


Dr. Jorge Ovidio Aguilar Aguilar



Chetumal, Quintana Roo, México, diciembre de 2014

DEDICATORIA

Oscar Lucán y María José: Porque son mi orgullo, adoración y anhelo.

Oscar y Josefa: Por la confianza y sacrificios de sus manos y corazón que tienen valor santísimo.

Finalmente concluyo mi carrera uno de los sueños de la familia. Gracias a este logro siendo de todos. Pero más que nada gracias por el privilegio de ser su hijo y hermano. Eterno es mi amor para ustedes. Que este paso sea el primero de muchos venideros.

AGRADECIMIENTOS

Para este trabajo, quisiera agradecer a la Universidad de Quintana Roo muy en especial a todos los colaboradores de la División de Ciencias e Ingeniería (DCI) por su apoyo brindado a mi persona, así como un agradecimiento muy en especial a mi tutor y a los profesores de toda la carrera que me guiaron al enfocarme para seguir progresando en mi formación académica y personal.

Asimismo al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) que fue el lugar en donde realice este trabajo de tesis, en particular al Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta el rediseño de una microcelda de combustible (ácido fórmico) diseñada previamente en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ). El rediseño se enfocó en reducir el número de Reynolds, con el objetivo de minimizar la turbulencia dentro del canal de la microcelda y evitar el cruzamiento de fluidos en la interfase líquido-líquido. Utilizando de herramienta el software COMSOL multiphysics® se obtuvieron los valores deseados, así logrando obtener una mayor eficiencia y un nuevo prototipo listo para su fabricación y futura caracterización físico-química.

CONTENIDO

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
CONTENIDO	4
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	6
TABLAS.....	6
FIGURAS.....	7
ABREVIATURA.....	10
NOMENCLATURA.....	12
JUSTIFICACIÓN.....	14
OBJETIVO	14
1. CAPITULO - INTRODUCCIÓN.....	15
1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE	15
1.1.1. OPERACIÓN DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE.....	16
1.1.2. TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	19
1.1.3. APLICACIONES	33
2. CAPITULO- MICROCELDA DE COMBUSTIBLE.....	36
2.1. INTRODUCCIÓN	36
2.2. Definición	37
2.3. FUNCIONAMIENTO	38
2.4. TIPOS DE MICROCELDA DE COMBUSTIBLE	39
2.4.1. CELDA DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO MICRO REFORMADO μ -RHFC	39
2.4.2. MICROCELDA DE COMBUSTIBLE ALIMENTADA DE HIDRÓGENO 42	
2.4.3. CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO DMFC	45
2.4.4. CELDA DE COMBUSTIBLE DE MICROFLUIDOS BASADA EN FLUJOS LAMINARES	47
2.4.5. BIOCELDA DE COMBUSTIBLE DE MICROFLUIDO (MICROFLUIDIC BIOFUEL CELL).....	52
2.5. FABRICACIÓN	54
2.5.1. MÉTODO DE MAQUINADO DIRECTO	55

2.5.2. MÉTODO POR DUPLICADO	56
2.6. RETOS	60
2.6.1. TRANSPORTE TOTAL.....	60
2.6.2. CINÉTICA ELECTROQUÍMICA.....	61
2.6.3. RESISTENCIA ÓHMICA	61
3. CAPITULO.- DISEÑO DE UNA MICROCELDA DE COMBUSTIBLE.....	62
3.1. MICROCELDA DE COMBUSTIBLE DE CH ₂ O ₂ DE PRIMERA GENERACIÓN.....	62
3.1.1. FABRICACIÓN Y ENSAMBLE	64
3.1.2. SIMULACIÓN DE VELOCIDADES Y NÚMEROS DE REYNOLDS... 69	
3.2. MICROCELDA DE COMBUSTIBLE DE CH ₂ O ₂ DE SEGUNDA GENERACIÓN.....	73
3.2.1. FUTURAS ARQUITECTURAS Y STACKS DE LA MICROCELDA DE COMBUSTIBLE.....	76
4. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS	78
4.1. ACTUALIDAD DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO	78
4.2. EXPECTATIVAS DE MICROCELDAS DE COMBUSTIBLES.....	81
Bibliografía	83
ANEXO A.....	86

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación de celdas de combustible por su electrolito.

Tabla 1.2 Características físicas de las celdas de combustible.

Tabla 2.1 Estatus de diversas compañías y laboratorios en desarrollos de μ -RHFC.

Tabla 2.2 Observaciones experimentales en literatura para microcelda de combustible alimentada de hidrógeno (Hydrogen fed micro-fuel cell).

Tabla 2.3 Estatus de diversas compañías y laboratorios en desarrollos de microceldas de combustibles alimentadas de hidrógeno.

Tabla 2.4 Estatus de diversas compañías y laboratorios en desarrollos de microceldas de combustibles DMFC.

Tabla 2.5 Resumen de dispositivos de microceldas de combustible mostrados a la fecha.

Tabla 2.6 Desempeño de dispositivos de microceldas de combustibles mostradas a la fecha bajo condiciones de temperatura ambiente.

Tabla 2.7 Desempeño de diversas bioceldas de combustibles reportadas, la densidad de corriente y potencia son basadas en el área de la superficie del electrodo.

Tabla 3.1 Valores constantes de la microcelda de combustible LMMFC para ácido fórmico como combustible y oxígeno como comburente (oxidante).

Tabla 3.2 Valores de número de Reynolds y velocidades respecto al ángulo de las microceldas.

FIGURAS

Figura 1.1 Funcionamiento de una Celda de combustible.

Figura 1.2 Operación de una celda de combustible en función al tipo de electrolito.

Figura 1.3 Esquema de una celda de combustible.

Figura 1.4 Esquema de una Celda de Combustible tipo PAFC.

Figura 1.5 Fotografía de una celda de combustible Fuji-Electric tipo PAFC de 100 kW.

Figura 1.6 Esquema de una Celda de Combustible tipo AFC.

Figura 1.7 Fotografía de un vehículo público AFC de la compañía Zevco.

Figura 1.8 Esquema de una Celda de Combustible tipo MCFC

Figura 1.9 Fotografía de celda de combustible de carbonato fundido DFC 300 de 250 kW.

Figura 1.10 Esquema de una Celda de Combustible tipo PEM ó PEFC.

Figura 1.11 Estructura de una Celda de Combustible tipo PEM ó PEFC.

Figura 1.12 Fotografía de celda de combustible tipo PEM de 1 kW de la compañía Ballard.

Figura 1.13 Esquema de una Celda de Combustible tipo SOFC.

Figura 1.14 Fotografía de celda de combustible tipo desarrollada por Siemens Westinghouse de 100 kW.

Figura 1.15 Fotografía interior y exterior del vehículo Peugeot 207 epure.

Figura 1.16 Imagen de perfil de la avioneta impulsada por celdas PEMs del proyecto de Boeing.

Figura 1.17 Acercamiento al compartimiento del motor, el motor se encuentra a la izquierda y visibles a la derecha PEMs.

Figura 2.1 Esquema típico de una LMMFC.

Figura 2.2 Sistema de celda de combustible con reformador de metanol.

Figura 2.3 Prototipo de μ -RHFC usando como reformador vapor de metanol de la empresa ultracell.

Figura 2.4 Prototipo de Hydrogen fed micro-fuel cell de la empresa Aquafairy AF-M3000.

Figura 2.5 Esquema de una celda de combustible de metanol directo DMFC.

Figura 2.6 LMMFC (Laminar microfluidic membraneless fuel cell).

Figura 2.7 Biocelda de combustible microbiana.

Figura 2.8 Diagrama de operación de método grabado por plasma (Plasma etching).

Figura 2.9 Molde de microcelda de combustible realizada por hot embassig.

Figura 2.10 Molde para ser empleado por el método de Injection Molding.

Figura 2.11 Representación gráfica del método Rapid Prototyping Soft Lithography.

Figura 3.1 Arquitecturas de las celdas de combustibles a base de microfluidos. Dos corrientes son combinadas horizontalmente en un canal de forma “Y” o “T” con electrodos en el fondo (a). Los electrodos están dispuestos en las paredes del canal (b). Electrodos porosos en el fondo (c). Canal en configuración de “F” (d). En adición de un electrodo poroso para facilitar el air-breathing (e). Electrodos ordenados (f). Flujos de reactantes a través de los electrodos porosos de la microcelda (g). Arquitectura de electrodos porosos en forma radial (h).

Figura 3.2 Representación gráfica el sistema de la microcelda de combustible.

Figura 3.3 Fotografía real del sistema de la microcelda de combustible en laboratorio.

Figura 3.4 Diseño de la plantilla en AutoCAD 2006®.

Figura 3.5 Fotografía de la parrilla (Hot Plate).

Figura 3.6 Fotografía de la placa de acero, molde de la microcelda de combustible y placas de PMMA.

Figura 3.7 Fotografía de la prensa marca CARVER® de platos bipolares.

Figura 3.8 Fotografía del molde y sustrato después de comprimirlo y retirarle la placa de acero.

Figura 3.9 Fotografía de las celdas con electrodos XC-72 vulcan.

Figura 3.10 Fotografía del depósito (paredes del canal) ánodo y cátodo de la microcelda.

Figura 3.11 Chips de Microceldas de combustibles.

Figura 3.12 Microcelda en operación.

Figura 3.13 Microcelda de combustible de primera generación de ácido fórmico como combustible en COMSOL Multiphysics®.

Fig. 3.14 Diseño de la microcelda en COMSOL Multiphysics® para su simulación.

Figura 3.15 Navegador de modelos.

Figura 3.16 Mallado fino de la microcelda.

Figura 3.17 Campo de velocidades de la microcelda 45mm de canal.

Figura 3.18 Numero de Reynolds de la microcelda.

Figura 3.19 Diseños de Microceldas con diferentes ángulos referenciados al canal central.

Figura 3.20 Gráfica de velocidad y número de Reynolds a diferentes ángulos.

Figura 3.21 Microcelda de Combustible de CH_2O_2 de Segunda Generación.

ABREVIATURA

Abreviatura	Concepto
Ads	Adsorbidas
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
AFC	Alkaline fuel cell
MCFC	Molten carbonate fuel cell
PEM	Proton exchange membrane
SOFC	Solid oxide fuel cell
PEFC	Proton exchange fuel cell
GDL	Gass difussion layer
MPL	Micro-porous layer
MEA	Membrane electrode assembly
JP-8	Jet propellant 8
YSZ	Yttria-stabilized zirconia
TZP	Tetragonal zirconia polycrystal
DMFC	Direct methanol Fuel cell
LMMFC	Laminar microfluidic fuel cell
μ -RHFC	Micro-reformed Hydrogen fuel cell
PBI	Polibenzimidazol
BOP	Balance of the plant
AC	Alternating current
LTCC	Low temperature co-fired ceramic
Inc.	Incorporation
et al.	Et alii (y otros)
sccm	Standard cubic centimeters per minute
RFID	Radio frequency identification
cc	Centímetro cúbico
ADN	Ácido desoxirribonucleico
Aq.	Acuoso
Sat.	saturado
PDMS	Polidimetilsiloxano
NAD ⁺	Nicotinamida adenina dinucleótido
Ph	Potentia hydrogenii (potencial de hidrógeno)
UV	Ultravioleta
CAD	Computer-aided design
PMMA	Polymethylmethacrylate
MWCNT	Multiwall carbón nanotubes
CN	Control numérico

IPICYT

Instituto potosino de investigación científica y
tecnológica

CES

Consumer electronics show

VW

Volkswagen

NOMENCLATURA

Símbolo	Concepto
H ₂	Molécula de hidrógeno
H	Hidrógeno
O ₂	Molécula de oxígeno
H ⁺	Ión hidrógeno
e ⁻	Electrón
OH ⁻	Ión Hidróxido
H ₂ O	Molécula de agua
CO ₃ ⁻²	Ión carbonato
O ⁻²	Ión óxido
KOH	Hidróxido de potasio
Li ₂ CO ₃	Carbonato de litio
K ₂ CO ₃	Carbonato de potasio
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
CO ₂	Dióxido de carbono
CH ₄	Metano
(g)	Gas
(l)	Líquido
Re	Reynolds
m	Metros
mm	Milímetros
NaBH ₄	Borohidruro de sodio
Kg	Kilogramo
cm ³	Centímetro cúbico
W	Watts
~	Semejante a
Wh/l	Watt hora por litro
kpa	Kilopascal
μ	Micrómetro (micra)
cm ²	Centímetro cuadrado
ml	Mililitros
min	Minuto
mg	Miligramo
mW	Miliwatt
atm	Atmósfera
s	Segundos
psi	Libra fuerza por pulgada cuadrada

g	Gramos
°C	Grados centígrados
CH ₃ OH	Metanol
mAh	Miliamper por hora
CH ₂ O ₂	Ácido fórmico
Pt	Platino
Ru	Rutenio
M	Concentración molar
Pd	Paladio
3D	Tridimensional
Au	Oro
mM	Milimolar
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
V	Vanadio
KMnO ₄	Permanganato de potasio
Fe(CN) ₆ ³⁻	Ferricianuro
SU-8	Resina fotoresistor
XC-72Vulca	Polvo de carbón fino
V	Diferencial de potencial
μl	Microlitro
lb	Libra
mol	Número de moles

JUSTIFICACIÓN

El estudio de las Microceldas de combustible (MFC) ha ido creciendo en los últimos años, al ser una tecnología relativamente nueva hay una gran gama de investigación científica sobre estos dispositivos donde varios centros de investigación como el Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica (CIDETEQ) así como diversas universidades del mundo ya están trabajando en ello.

Es de interés su estudio y aplicación científica, ya que tiene grandes ventajas por ejemplo, sobre las celdas de combustibles tipo PEM (Proton Exchange Membrane), no requiere humectación de reactivos, tampoco una barrera física como lo puede ser una membrana que separa los electrodos y corrientes de los reactantes (combustible y comburente). Y de muy conocida gran desventaja de las celdas de combustible el cual es almacenaje del combustible (H_2). Se obtienen densidades de energías más altas en comparación con los reactantes gaseosos. Respecto a las pilas comerciales (litio, alcalinas), las Microceldas tienen tiempos de vida más largos dependiendo prácticamente del material soportado ya que se le suministra constantemente los reactantes, son menos contaminantes lo que reduce la producción de gases nocivos al medio ambiente. Uno de los combustibles empleados en su estudio es el ácido fórmico que es atractivo en el uso para microceldas de combustible, reportado como electroquímicamente más activo que el metanol, y otro gran ejemplo es la glucosa, enfocada específicamente en bioceldas de microfluidos, combustible para las mismas que se produce naturalmente en el cuerpo humano. Es por estos puntos de interés mencionados que se justifica el desarrollo de este trabajo de tesis.

OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo de tesis es el rediseño de una microcelda de combustible que opera con ácido fórmico, la forma en que opera, la optimización mediante al nuevo diseño del prototipo y mostrar las aplicaciones que tendrían a futuro, así como detallar los retos que enfrentan en la actualidad.

1. CAPITULO – INTRODUCCIÓN

1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible, convierten la energía química de un combustible directamente en electricidad, se han convertido en una parte integral de energías alternativas y eficiencia energética (Wang, Basu, & Wang, 2008). La diferencia principal con las baterías convencionales es que estas son acumuladores de energía en las que la máxima energía depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas, dejando de producir energía cuando se consumen dichos reactivos, es decir, cuando se “agotan”. Las celdas de combustibles son dispositivos electroquímicos que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma indefinida mientras se suministra combustible y oxidante a los electrodos. Solo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitan la vida de operación práctica de las celdas de combustibles.

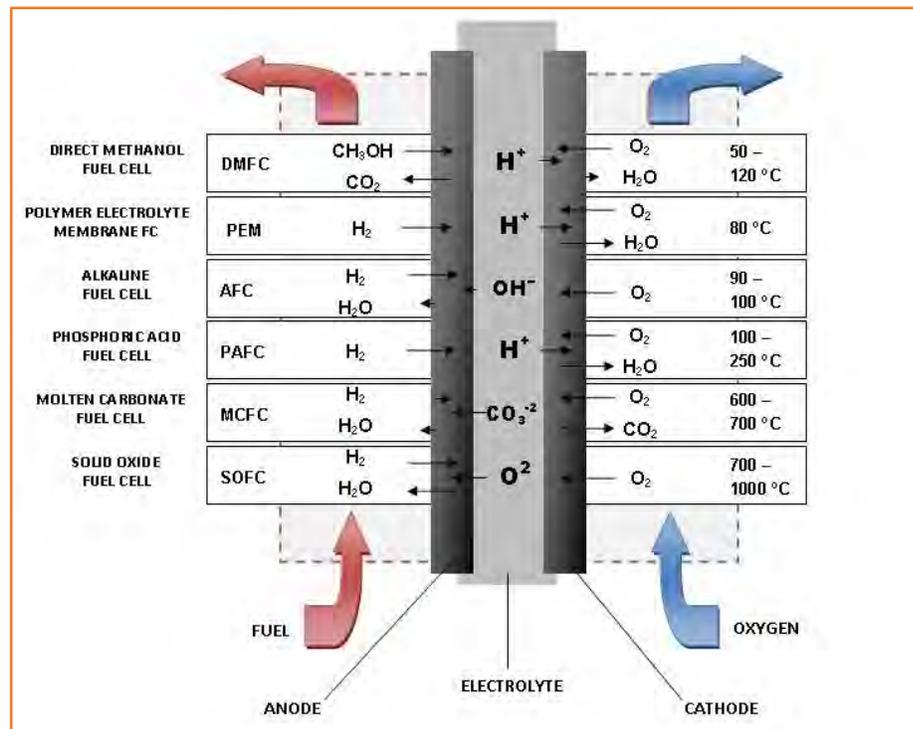


Figura 1.1- Funcionamiento de una Celda de combustible (Fuel Cells 2000, 2012).

El principio de funcionamiento en el que se basan las celdas de combustible es inverso al de la reacción electrolítica; en las celdas se combinan oxígeno e hidrógeno para formar agua, con la consecuente producción de energía eléctrica y calor. Se trata, por lo tanto, de una reacción limpia, en la que el único subproducto es el vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente (García, 2010). Está formada por la unión en serie de varias celdas individuales, cada una de las celdas consta de dos electrodos (ánodo y cátodo) donde se produce respectivamente la oxidación del hidrógeno y la reducción del oxígeno. Cuentan además con un electrolito que puede ser en medio ácido o base (*figura 1.2*) que permite el intercambio de iones de ambas reacciones. Uniendo una celda con la siguiente se encuentra el plato bipolar que canaliza los gases y permite la circulación de electrones, que pasando por un circuito externo, completa las reacciones dando electricidad.

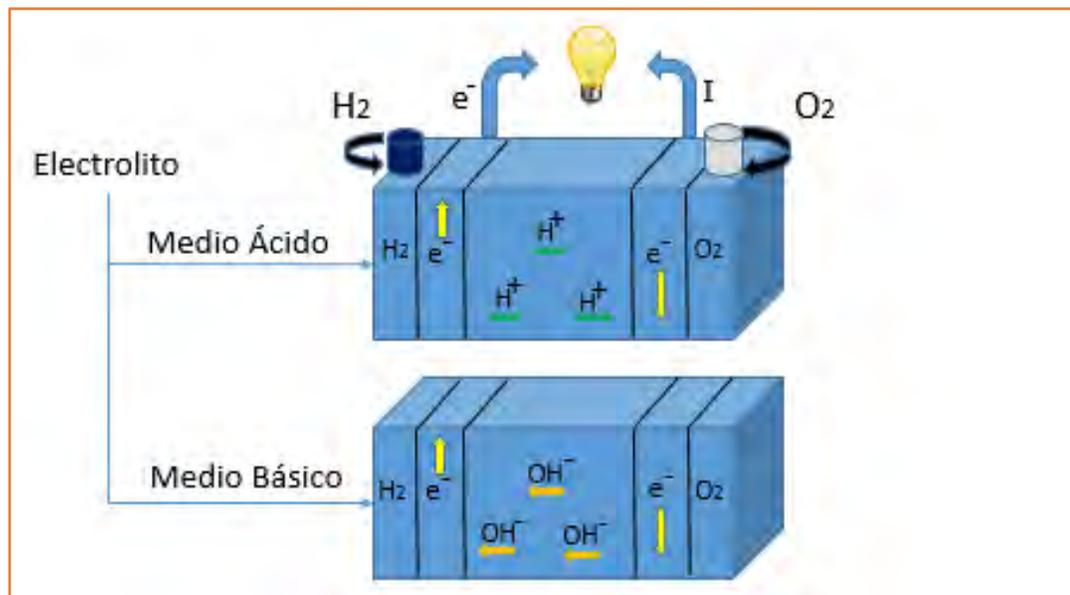


Figura 1.2- Operación de una celda de combustible en función al tipo de electrolito.

2. 4. 1 OPERACIÓN DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

El proceso de celdas de combustible puede ser dividido en tres etapas, dos de estas etapas en las reacciones químicas en los electrodos y el tercero, siendo la conducción de iones a través del electrolito. Las tres etapas de una celda de combustible son las siguientes: Hidrógeno en el ánodo, oxígeno en el cátodo y por el medio electrolítico.

1.1..1. HIDRÓGENO EN EL ÁNODO

La reacción en el ánodo implicará la liberación de electrones de hidrógeno (combustible) que luego será conducida por el electrodo hacia alguna carga.



Para llevar el proceso, el hidrógeno es suministrado en el ánodo, donde se produce la ionización, liberando electrones y los iones H^+ (ecu. 1.1). El hidrógeno llega como un gas diatómico $2H_2$ donde son adsorbidas (ads) y cada molécula de hidrógeno se ioniza en cuatro protones de hidrógeno (H^+) y cuatro electrones (e^-). La velocidad de este proceso se puede aumentar con la ayuda de un catalizador. Debido a la reacción química en este electrodo, produce iones positivos, puede ser pensado como el electrodo positivo o ánodo. La carga negativa de los electrones son forzados a fluir desde el electrodo (ánodo) conductor a una carga externa antes de volver a entrar en la celda de combustible en el cátodo (es decir, la difusión de los electrones será de las concentraciones más altas hacia las concentraciones más bajas). Sin embargo, los iones de hidrógeno pueden o no ser conducidos a través del electrolito dado que esto dependerá del tipo de electrolito empleado, significa que, los iones de hidrógeno pueden permanecer provisionalmente en el ánodo en un estado receptivo.

1.1..2. OXÍGENO EN EL CÁTODO

Las moléculas de oxígeno O_2 se difunden a través del electrodo (cátodo). La superficie catalítica del cátodo facilita la separación de la molécula de oxígeno absorbida en átomos de oxígeno que son puestas momentáneamente en un estado receptivo sobre el catalizador activo. El retorno de electrones, oxidante (O_2), y el cátodo en conjunto hacen que otra reacción ocurra en donde iones negativos o productos son formados. Si estos iones H^+ son iones libres en movimiento (de nuevo, esto dependerá del electrolito utilizado), estos iones positivos va a ser atraídos por los iones negativos generados en el cátodo y serán conducidos a través del electrolito ($2H_2O$) formada completando el proceso. No obstante, si los iones H^+ no son capaces de viajar a través del electrolito, la reacción en el cátodo debe producir el libre movimiento de iones negativos que se mueven a través del electrolito para combinarse con los iones H^+ y completar el

proceso. Los cuales permanecen temporalmente en el ánodo en un estado receptivo.

1.1.3. MEDIO ELECTROLÍTICO

Eléctricamente aislado (no hay flujo de electrones) el electrolito sirve como una barrera física impidiendo que las corrientes del combustible y el gas oxidante se mezclen directamente permitiendo que sólo iones definidos puedan ser conducidos libremente a través de esta capa o medio. Esto requiere que uno de los reactantes debe ionizar para completar el proceso y formar como producto primario el agua.

La transformación directa de energía química en energía térmica y eléctrica se ve facilitada por la estructura de electrodo-electrolito de la celda de combustible. De los dos electrodos (ánodo o cátodo), uno producirá los iones necesarios para pasar a través del electrolito (Figura 1.3). Estos iones generados en este electrodo son atraídos hacia el electrodo opuesto (cátodo o ánodo) y son conducidos a través del electrolito para completar el proceso.

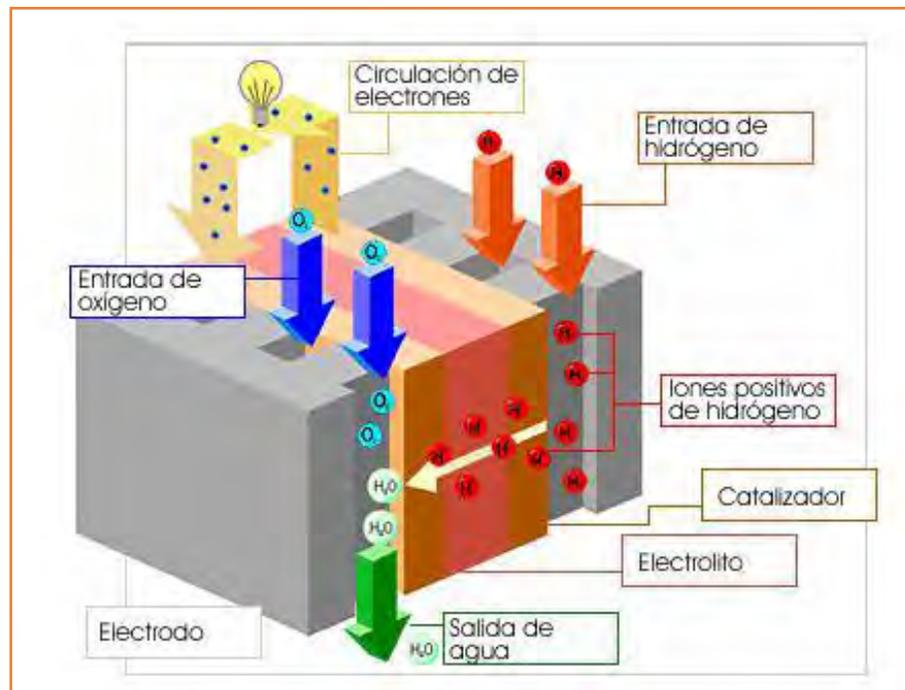


Figura 1.3- Esquema de una celda de combustible (Aragón, 2014).

2. 4. 1 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Hay varias formas de clasificar los tipos de celdas de combustible, pero la más usada es por el tipo electrolito que utilizan, que es la que ha dado lugar a su denominación son básicamente cinco tipos: Ácido Fosfórico (PAFC), Alcalina (AFC), Carbonato Fundido (MCFC), Membrana De Intercambio Protónico (PEM) y Oxido Solido (SOFC). Según este criterio tendremos celdas de combustible que operan a diferentes temperaturas, que necesitan mayor o menor pureza del hidrógeno suministrado y que, en definitiva, son más o menos adecuadas para ciertas aplicaciones.

Tabla 1.1 Clasificación de celdas de combustible por su electrolito.

Tipo	Iones	Electrolito
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ⁺	Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)
Alcalina (AFC)	OH ⁻	Hidróxido de Potasio (KOH) en Agua
Carbonato Fundido (MCFC)	CO ₃ ⁻²	Mezcla de Carbonatos Alcalinos (Li ₂ CO ₃ y K ₂ CO ₃)
Membrana De Intercambio Protónico (PEM)	H ⁺	Polímero Solido
Óxido Sólido (SOFC)	O ⁻²	Zirconio-ytrio-Estabilizado (YSZ)

En general, la elección del tipo de electrolito a utilizar esta en función de la temperatura de operación de la celda de combustible. La temperatura de operación y el tiempo de vida de una celda de combustible son parámetros fundamentales para elegir las propiedades fisicoquímicas y termo-mecánicas de los materiales utilizados en su construcción (por ejemplo, electrodos, electrolito, colector de corriente entre otros). Los electrolitos acuosos están limitados a un rango de temperatura cercano a los 200°C o menos, debido a su alta presión de vapor y su rápida degradación a temperaturas elevadas. La temperatura de operación también juega un papel importante en determinar el grado de procesamiento del combustible requerido (García, 2010).

En la siguiente tabla se puede comparar fácilmente las diversas celdas de combustibles por medio de sus características principales.

Tabla 1.2 Características físicas de las celdas de combustible (Energy, 2008).

Tipo	Temperatura de Operación (°c)	Usos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia Eléctrica (%)
Ácido Fosfórico (PAFC)	150-200	Generación estacionaria.	Tolerante impurezas	Caros Catalizadores. Largo tiempo de arranque. Sensible al azufre	40
Alcalina (AFC)	<100	Espacio. Militar. Transporte. Respaldo.	Mayor rango de materiales estables, permitiendo menores costos. Baja temperatura. Rápido encendido.	Sensibles a impurezas de CO ₂ en combustible y aire	60
Carbonato Fundido (MCFC)	600-700	Generación estacionaria.	Altas eficiencias. Flexibilidad de combustibles.	Corrosión debido a las altas temperaturas. Baja densidad de potencia.	50
Membrana De Intercambio Protónico (PEM)	<120	Energía de respaldo. Dispositivos portátiles. Transporte	Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento. Baja temperatura. Arranque rápido.	Catalizadores costosos. Sensible a impurezas en H	60 H ₂ . 40 Combustible reformado.
Óxido Sólido (SOFC)	500-1000	Generación estacionaria. Energía auxiliar.	Alta eficiencia. Flexibilidad de combustibles. Electrolito sólido.	Corrosión debido a las altas temperaturas. Largo tiempo de arranque.	60

No todas las celdas de combustible están en la misma fase de desarrollo; PEMs y PAFCs se encuentran en una comercialización más próxima que el resto de las demás por las fuertes inversiones que se les han dado. Esto no significa que sean las únicas en la mira del campo de investigación, como se observa, las diferentes tecnologías de cada celda están orientadas hacia diferentes sectores del mercado dependiendo del uso y aplicación.

1.1..1. ACIDO FOSFÓRICO (PAFC)

El desarrollo de las Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico tuvo lugar durante el programa “TARGET” alcanzando sus objetivos en 1975 al demostrar un sistema de generación de energía para el sector residencial alimentado por gas natural. Unos años más tarde en el proyecto “Moonlight” (1981-1992), compañías japonesas desarrollaron sistemas con una eficiencia mucho mayor que la alcanzada años atrás. En 1984, Appleby hizo que este tipo de Celda de Combustible fuese viable económicamente cuando descubrió que el carbón era estable en las condiciones de trabajo del sistema, por lo que utilizó este componente para desarrollar los colectores, los electrodos y los soportes de los catalizadores (García, 2010).

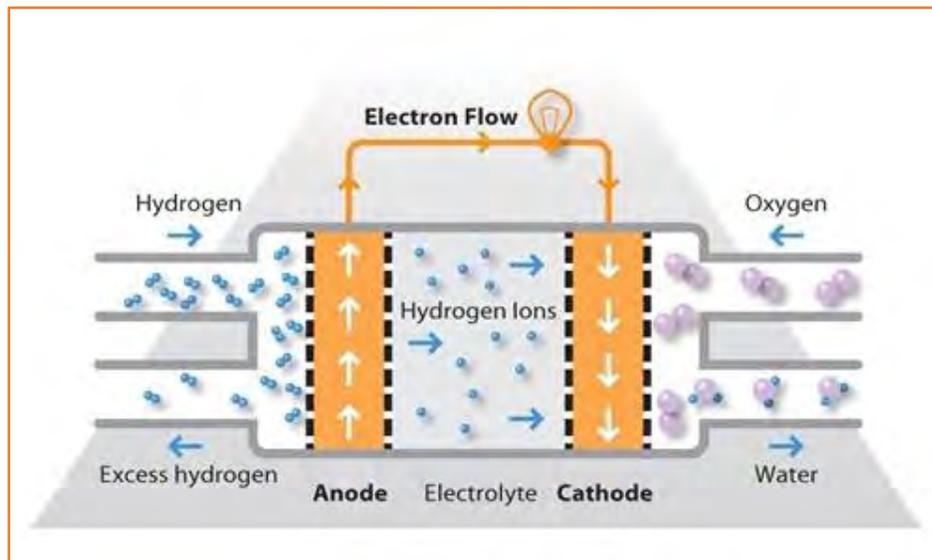


Figura 1.4- Esquema de una Celda de Combustible tipo PAFC (Matthey, 2013).

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) operan a 200 ° C usando concentración líquida de ácido fosfórico (H_3PO_4) como electrolito. La relativa estabilidad del ácido fosfórico concentrado es alto comparado con otros ácidos comunes, en consecuencia, la PAFC es capaz de operar en el rango más alto de la temperatura del ácido que es de 200 ° C. El subproducto del proceso es agua, la cual se elimina con el oxidante en el cátodo (aire u oxígeno). El procedimiento de eliminación de esta agua requiere que el sistema opere a temperaturas cercanas a los 190°C. A temperaturas menores, el agua se disolvería en el electrolito y no se podría eliminar. A temperaturas mayores, el ácido fosfórico se descompondría.

El gas de hidrógeno, $2H_2$ se alimenta al ánodo e ionizado en $4H^+$ y $4e^-$ (ecu.1.2). Estos iones de hidrógeno son los iones libres en movimiento y se conducirán a través del electrolito (H_3PO_4). En el cátodo, una reacción provoca que las moléculas de O_2 , el retorno de electrones, y los protones de hidrógeno se combinen para producir moléculas de agua, $2H_2O$ (ecu.1.3).

Las plantas de generación basadas en esta tecnología ofrecen eficiencias entre el 36% y el 42%. Eficiencias mayores pueden alcanzar con flujos de combustible y oxidante presurizados, lo que por otra parte conlleva a un mayor gasto en los elementos del sistema.

La formación de monóxido de carbono CO alrededor de los electrodos Pueden “envenenar” una celda de combustible. Una de las ventajas de las celdas PAFCs es que a $200^\circ C$ toleran una concentración de CO de aproximadamente 1,5 por ciento. Otra ventaja es que el ácido fosfórico concentrado en el electrolito puede funcionar por encima del punto de ebullición del agua, una limitación de otros electrolitos que requieren de ácido para la conductividad del agua (García, 2010).

Reacción anódica



Reacción catódica



Reacción general





Figura 1.5- Fotografía de una celda de combustible Fuji-Electric tipo PAFC de 100 kW (The Fuel Cell Way, 2006).

1.1..2. ALCALINA (AFC)

Estas se han vuelto populares, particularmente para el área de vehículos, pero el éxito en otras celdas de combustible de bajas temperaturas ha disminuido el interés en este tipo de celda de combustible. Las principales razones para esto fueron las cuestiones con los costos, fiabilidad y facilidad de uso (Colpan, Dincer, & Hamdullahpur, 2008).

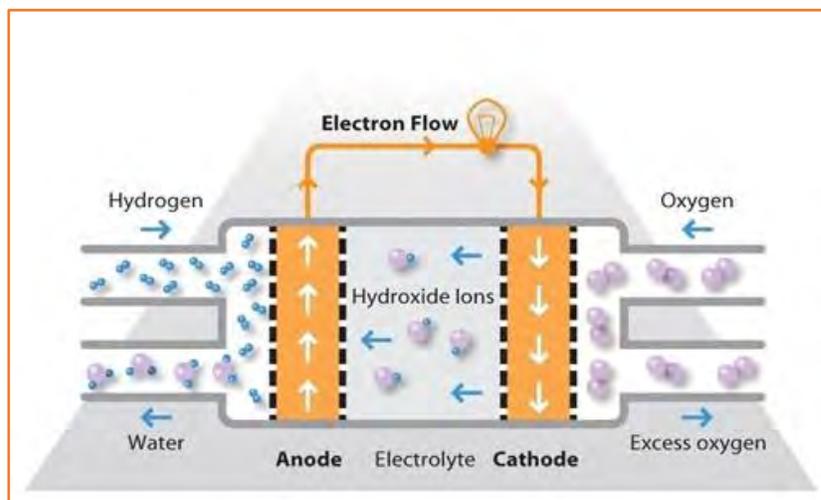


Figura 1.6- Esquema de una Celda de Combustible tipo AFC (Matthey, 2013).

Las celdas de combustibles alcalinas (AFC) operan alrededor de 120 ° C a 150 °C usando una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) como electrolito. Atributos deseables de la celda de combustible AFC incluyen su alto rendimiento comparada con otras celdas y su flexibilidad para ser utilizadas en amplio rango de electrocatalizadores. Sin embargo, la celda AFC es intolerante al dióxido de carbono CO₂ que reacciona con el hidróxido de potasio y efectivamente degrada el mismo rendimiento de la celda. Incluso la menor cantidad de CO₂ en el oxidante tendría que ser eliminada. Esta limitación requiere que el hidrógeno y oxígeno sean de la más alta pureza, y no aire sea utilizado.

El hidrógeno es alimentado al ánodo e ionizado en $4H^+$ y $4e^-$ (ecu.1.5). Estos iones de hidrógeno no son libres para moverse y se mantendrán en el ánodo en estado receptivo. En el cátodo, el oxígeno O₂ y agua 2H₂O más el retorno de los electrones por el circuito forman iones de hidróxido 4OH⁻ (ecu.1.7). El movimiento libre de iones hidroxilos se conducen a través del hidróxido de potasio (KOH) y se combinan con los iones de hidrógeno en el ánodo formando agua (ecu.1.6).

Reacción anódica



Reacción catódica



Reacción general



Figura 1.7- Fotografía de un vehículo público AFC de la compañía Zevco (The Fuel Cell Way, 2006).

1.1.3. CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

Las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) usan típicamente una mezcla de carbonatos alcalinos (Li_2CO_3 y K_2CO_3), retenidos en una matriz cerámica, por un electrolito. Las altas temperaturas de operación de $650^\circ C$ son necesarias para lograr suficiente conductividad en el electrolito. Las ventajas de tener una alta temperatura de operación incluyen: la capacidad de cogeneración, donde el rechazo de calor puede ser recuperado y utilizado, flexibilidad en el uso de electrocatalizadores, y la reformación interna donde en el ánodo es envenenado por monóxido de carbono CO y, en cierta medida, por otras impurezas del gas del reformador ya no es gran un problema. Por otra parte, la corrosión por las altas temperatura es un problema importante este tipo de celda ya que requiere el uso de materiales caros y capas protectoras. Hasta la fecha, las MCFCs funcionan con hidrógeno, monóxido de carbono (convertido en hidrógeno por la rápida transferencia de reacción del agua-gas dentro de la celda), gas natural, propano y otros hidrocarburos cuando algunos son pre-reformados.

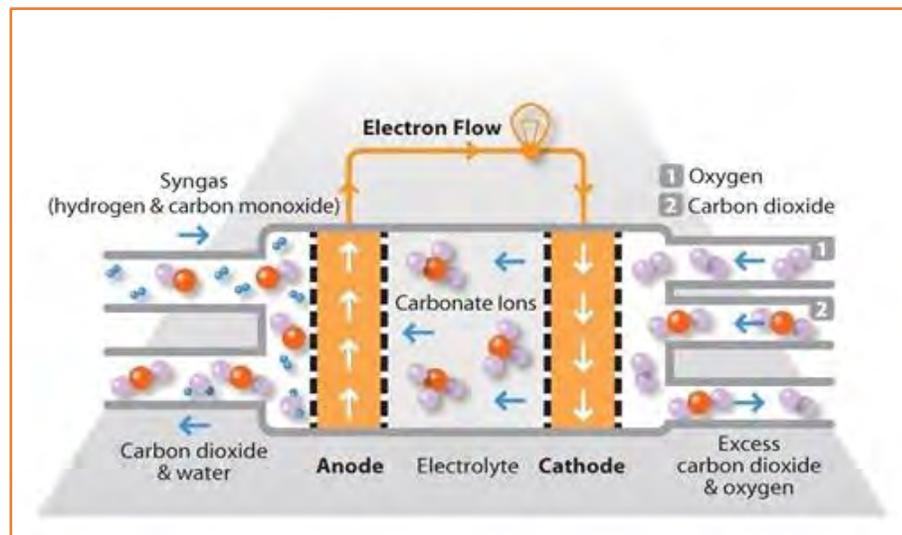


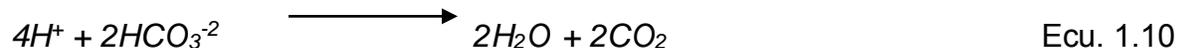
Figura 1.8- Esquema de una Celda de Combustible tipo MCFC (Matthey, 2013).

La formación de agua también ocurrirá en el ánodo. Los iones de hidrógeno producidos en el ánodo no serán conducidos a través del electrolito. El gas de hidrógeno alimenta al ánodo y se ioniza en $4H^+$ y $4e^-$ (ecu.1.9). El proceso en el cátodo combina oxígeno O_2 y dióxido de carbono $2CO_2$ del flujo de oxidante con electrones entrando, produce iones de carbonato $2CO_3^{2-}$ (ecu.1.11) quienes ingresan al electrolito. El movimiento libre de los iones de carbonato conducidos a través del electrolito y combinados con los iones de hidrógeno en el ánodo forma agua $2H_2O$ y dióxido de carbono $2CO_2$ (ecu.1.10). La reacción global muestra que

ningún dióxido de carbono extra se produce desde que pusimos en 2CO_2 en el cátodo y salió 2CO_2 en el ánodo.

En el primer Marco se tiene:

Reacción anódica



Reacción catódica

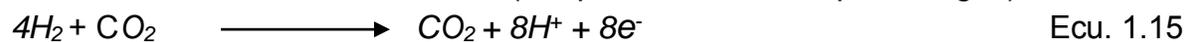
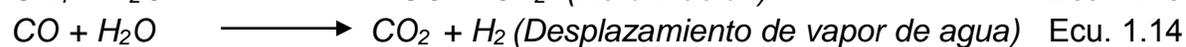


Reacción general

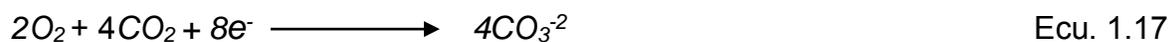


Segundo Marco:

Reacción anódica



Reacción catódica



Reacción general





Figura 1.9- Fotografía de celda de combustible de carbonato fundido DFC 300 de 250 kW (The Fuel Cell Way, 2006).

1.1.4. MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEM)

Entre todos los tipos de celdas de combustible. La celda de combustible de intercambio protónica (PEM), también llamada de electrolito polimérico (PEFC), está en mira de atención, particularmente por la movilidad y las aplicaciones portables. Junto a su alta capacidad de potencia, PEFCs trabajan a bajas temperaturas, y teniendo como subproducto únicamente agua, y ensamblada compactamente, haciéndolas una de las líderes en la siguiente generación de generador de potencia (Wang, Basu, & Wang, 2008).

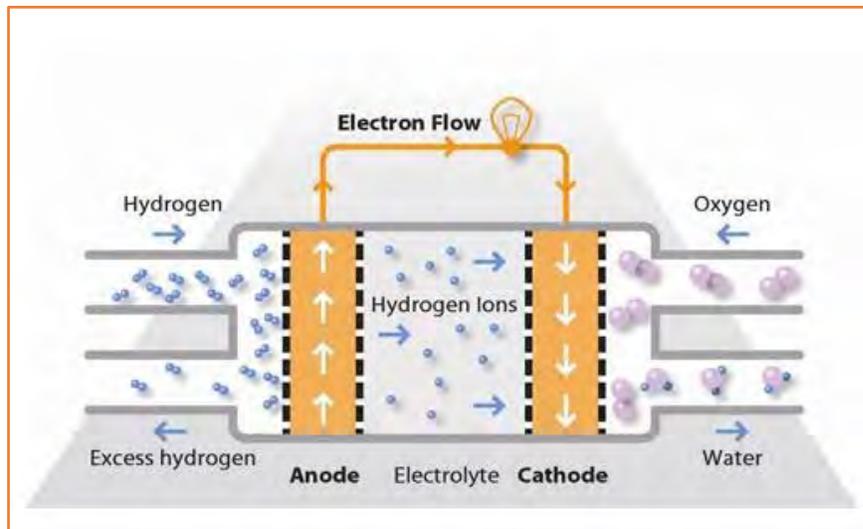


Figura 1.10- Esquema de una Celda de Combustible tipo PEM ó PEFC (Matthey, 2013).

Una típica PEFC consiste en placas bipolares, canales de gas, capas difusoras de gases (GDLs), y una membrana conductora de protones con catalizador de platino recubierta por cada lado, llamada membrana montaje del electrodo (MEA), como se muestra en la *figura 1.11* Canales de gases son ranurados en grafito o platos metálicas, donde las corrientes de reactantes inyectados son distribuidas por reacciones electroquímicas. Los GDLs, generalmente se cubre con capas de micro poros (MPLs), desempeñan un importante papel en la conexión electrónica entre la plato bipolar, el electrodo y proporciona el paso para el transporte de reactantes y retiro de agua/ calor (Wang, Basu, & Wang, 2008).

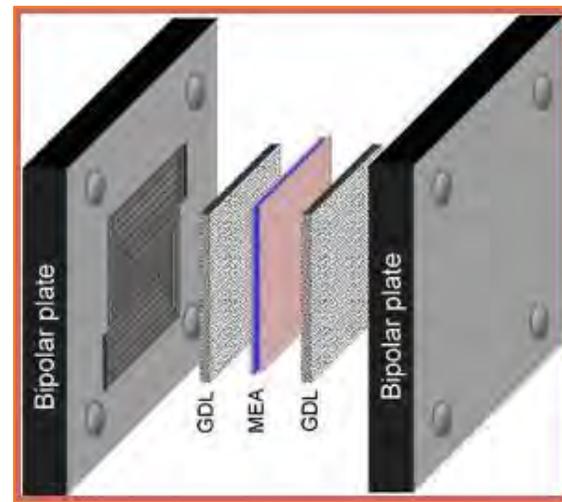


Figura 1.11- Estructura de una Celda de Combustible tipo PEM o PEFC (Wang, Basu, & Wang, 2008).

Operan a una temperatura de 80°C, capacidad que resulta llevar la celda a su temperatura de funcionamiento rápidamente. Consiste de una membrana conductora de protones, tal como Nafion®, químicamente muy resistente, mecánicamente fuertes, acidas, buenas conductoras de protones y absorbedoras de agua (Colpan, Dincer, & Hamdullahpur, 2008). Este tipo de electrolito también tiene la ventaja de impedir cruce de gases como las SOFCs. La celda de combustible PEM se dice que son adecuadas para incorporarse a los cambios rápidos de aplicaciones de demanda de energía para aplicaciones que varían en potencia. Sin embargo, ya que la membrana debe hidratarse, la celda de combustible debe trabajar bajo condiciones donde el subproducto (agua) no se evapore más rápido que lo que produce, por lo general inferior a 120 ° C .por lo

tanto los problemas de control de agua en la membrana son fundamentales para un rendimiento eficiente. Las celdas de combustible PEM también requieren muy altas purzas de hidrógeno con un mínimo o cero CO. Las reacciones anódicas, catódicas y generales son las mismas que las PAFC.

Reacción anódica



Reacción catódica



Reacción general



La durabilidad de la membrana de intercambio protónico (PEMs) usada en celdas de combustible está en función del tiempo de vida de operación de los sistemas de celda de combustible. La durabilidad es un complicado fenómeno, ligado por interacciones químicas y mecánicas de los componentes de la celda, electro-catálisis, membranas, capas difusoras de gas y platos bipolares (Sadiq Al-Baghdadi & Shahad Al-Janabi, 2007).

Algunas de las ventajas principales de este tipo de celdas:

- Rápida capacidad de inicio ya que funciona a bajas temperaturas.
- Tamaño compacto pueden ser fabricadas usando delgadas MEAs (Ensamble electrodo-membrana).
- Eliminación de problemas de corrosión ya que el único líquido presente en la celda es el agua.

La principal desventaja de este tipo de celda de combustible es la necesidad de costosos catalizadores como promotores de la reacción electroquímica. Además, el principal desafío para las PEMs es el manejo del agua que puede resumirse como: La conductividad de protones del electrolito es directamente proporcional al contenido de agua y un contenido suficientemente alto de agua es necesario para evitar la deshidratación de la membrana. Por el contrario, bajas cantidades de agua deben estar presentes en el electrolito para evitar inundaciones en electrodos. Por lo tanto, un equilibrio entre la producción de agua

por la oxidación del hidrógeno y su evaporación tiene que ser controlada (Colpan, Dincer, & Hamdullahpur, 2008).



Figura 1.12- Fotografía de celda de combustible tipo PEM de 1 kW de la compañía Ballard (The Fuel Cell Way, 2006).

1.1..5. OXIDO SOLIDO (SOFC)

Las celdas SOFCs se utilizan sobre todo para instalaciones fijas de generación de energía; sin embargo, también se puede utilizar para aplicaciones portátiles. A diferencia de otros tipos de celdas de combustible mencionadas, son las celdas que se pueden operar a más altas temperaturas entre 500 ° C y 1000 ° C. El material más común usado para electrolito es zirconio-ytrio-estabilizado (Colpan, Dincer, & Hamdullahpur, 2008).

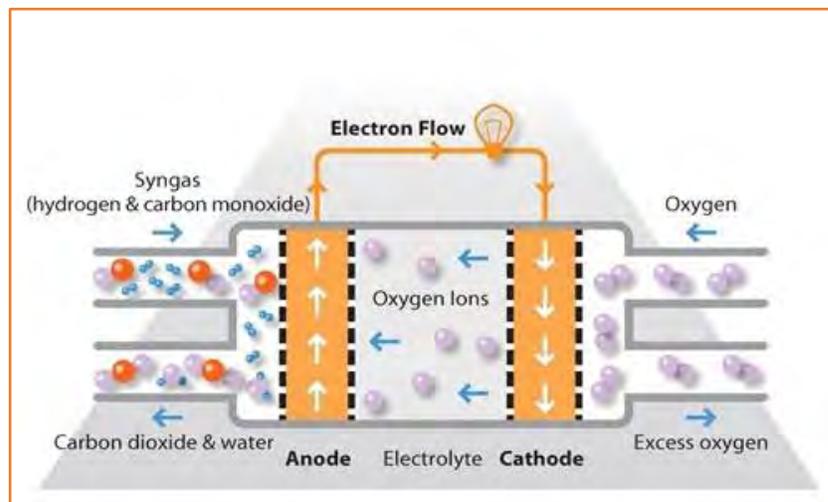


Figura 1.13- Esquema de una Celda de Combustible tipo SOFC (Matthey, 2013).

Las celdas de combustible (SOFCs) presentan las mismas ventajas que las MCFCs (por ejemplo, la reforma interna, la capacidad de cogeneración) e inconvenientes (por ejemplo, el estrés térmico, y la corrosión) debido a las altas temperaturas de operación. El electrolito está compuesto de un material duro de cerámica de óxido de zirconio sólido y ytrio (itrio-TZP - YSZ), permitiendo temperaturas de funcionamiento a 1000 °C. SOFCs son capaces de generar suficiente energía para ser utilizado en aplicaciones de alta potencia incluidas centrales eléctricas industriales y estaciones generadoras a gran escala.

Las principales ventajas de esta celda de combustible:

- La flexibilidad de combustible (metano, propano, butano, JP-8 puede ser usado como combustible).
- Reforma directa en el catalizador del ánodo.
- Eliminación de caros electrocatalizadores metálicos.

La principal desventaja de esta celda de combustible es el reto para la construcción y la durabilidad debido a su alta temperatura. Sin embargo, Esta cuestión también depende del tipo de diseño. Por ejemplo, este es un problema grave para los planos de diseño debido al problema de sellado. En diseños tubulares, las celdas pueden expandirse y contraerse sin ninguna restricción. El segundo mayor problema es el depósito de partículas de carbono en el ánodo. Esto puede ser resuelto mediante el envío de suficientes cantidades de agua externa o recirculación de combustible agotado al canal de entrada. Otra consideración importante es el balance de los instalaciones que incluyen la bombas de aire, válvulas, sensores, tuberías, tanques, recuperador, ventilador, etc. Los principales criterios a considerar en estos componentes son: eficientes, ligeros, bajo consumo de energía y bajo costo. La interacción de calor de los componentes entre unos y otros debe estar bien diseñada para obtener la más alta eficiencia del sistema (Colpan, Dincer, & Hamdullahpur, 2008). Las reacciones anódicas, catódicas y generales son:

En el primer Marco se tiene:

Reacción anódica



Reacción catódica

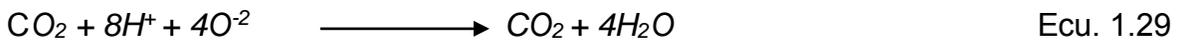


Reacción general



Segundo Marco:

Reacción anódica



Reacción catódica



Reacción general

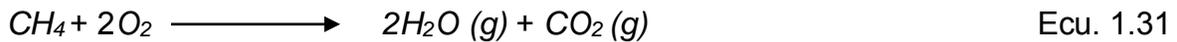


Figura 1.14- Fotografía de celda de combustible tipo desarrollada por Siemens Westinghouse de 100 kW (The Fuel Cell Way, 2006).

2. 4. 1 APLICACIONES

Los sistemas de energía (que incluyen las celdas de combustible, turbinas, etc.) son demasiados complejos y caros como para permitir diseños a "prueba y error". Modernos diseños de ingeniería son desarrollos en estos sistemas basados en el conocimiento tecnológico, iniciativa ingenieril del conocimiento y manejo de procesos (Reifsnider & Huang, 2008).

Dentro de las aplicaciones del hidrogeno y las celdas de combustible, se incluyen prácticamente todas las que necesiten energía eléctrica y mecánica en cualquier rango de potencia, como pueden ser:

- Dispositivos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores portátiles)
- Instalaciones remotas
- Cogeneración residencial (para producir electricidad dentro de los hogares)
- Cogeneración distribuida o centraliza (plantas de producción de electricidad más grandes para edificios)
- Transporte (desde bicicletas hasta aviones, barcos o naves espaciales).

Para esto se tiene estos dos ejemplos de aplicaciones futuras ya en desarrollo

❖ Peugeot 207 Epure

El transporte constituye la aplicación estrella en las celdas de combustible, su origen se remonta a 1962 con las primeras expediciones espaciales del Géminis, y en 1970 con el primer automóvil operando con celda de combustible.

Peugeot 207 Epure

Cada bomba tiene una capacidad de 3 litros, y si se llenan todas ellas a una presión de 700 bares, puede almacenar hasta 3 kg de hidrogeno, dándole una autonomía de 350 km, pero limitado a 130 km/hr. Como apoyo a esta pila de combustible, cuenta con una batería de ion-litio que se recarga con la energía generada en la frenada. Juntando ambas potencias, dispone de 95 CV, muy por encima de los 54 CV que da la celda de combustible. Peugeot no espera que este tipo de celda pueda estar en el mercado como sistema de propulsión para un coche antes de 2020. Con dimensiones ligeramente diferentes al actual 207 de tres puertas, siendo el epure más largo, ancho y bajo. Este auto concepto presenta la problemática del peso, ya que se le atribuye un techo retráctil además

de las propias celdas de combustibles incorporadas logrando rebasar los 15 segundos de 0 a 100 km/hr.



Figura 1.15- Fotografía interior y exterior del vehículo Peugeot 207 Epure (Peugeot S.A, 2006).

❖ Boeing Phantom Works

Boeing, la empresa aeronáutica y de defensa siendo el mayor fabricante de aviones comerciales y uno de los más importantes constructores de equipos aeroespaciales del mundo. En 2008 realizó tres vuelos de prueba de una avioneta basada en la estructura de un motovelero biplaza Dimona al incorporarle un sistema híbrido de potencia compuesto por baterías de litio-ion y celdas de combustible tipo PEM.

Esta avioneta experimental alcanzó mil metros sobre el nivel de mar con la potencia combinada generada por las baterías y celdas de combustible, luego por 20 minutos voló en línea recta a una velocidad utilizando únicamente la energía de estas últimas.

Según los investigadores de Boeing, la tecnología de pila de combustible PEM ofrece la posibilidad de propulsar vehículos aéreos pequeños tripulados y no tripulados. A largo plazo, las pilas de combustible de óxido sólido se podrían aplicar a los sistemas secundarios generadores de potencia, como los grupos electrógenos auxiliares para los grandes aviones comerciales. Boeing no prevé que las pilas de combustible proporcionen la energía primaria para grandes aviones de pasajeros, pero la compañía continuará investigando su potencial, además de otras fuentes alternativas de combustible y energía sostenibles que mejoren el rendimiento medio ambiental (The Boeing Company, 2008).

Cabe mencionar que no solo los ingenieros del centro de investigación y tecnología europea de Boeing desarrollaron este proyecto, colaboraron las siguientes empresas y universidades

- Alemania – GORE y MT Propeller
- Austria – Diamond Aircraft Industries
- España – Adventia, Aerlyper, Air Liquide España, Indra, Ingeniería de Instrumentación y Control (IIC), Inventia, SENASA, Swagelok, Técnicas Aeronáuticas de Madrid (TAM), Tecnobit, Universidad Politécnica de Madrid y Comunidad Autónoma de Madrid
- Estados Unidos – UQM Technologies
- Francia – SAFT France
- Reino Unido – Intelligent Energy



Figura 1.16- Imagen de perfil de la avioneta impulsada por celdas PEMs del proyecto de Boeing (The Boeing Company, 2008).

2. CAPITULO- MICROCELDA DE COMBUSTIBLE

2.1. INTRODUCCIÓN

El creciente avance tecnológico en la actualidad, con mejoras así como la implementación de dispositivos móviles cada vez más habituales en nuestro día cotidiano ha enfocado en la mira de investigadores en uno de los mayores retos en la actualidad, y esto es el suministro de energía. Un punto que pareciera simple, nada complicado, es en realidad todo lo contrario y sumamente de vital importancia

En la actualidad los dispositivos electrónicos y si se enfoca a los móviles, crece a una tasa muy cercana a la exponencial. Implicando, de nuevas mejoras tecnológicas constantemente, actualizaciones con tiempos de espera más cortos, pasando de años, a solo meses. Y esto ha dado de una cantidad enorme donde los dispositivos electrónicos superan por mucho en cantidad al número total de personas.

Hablando en general de estos dispositivos y su forma de avance global se debe principalmente por la necesidad de estos mismos. Ya que cada vez son más rápidos, móviles, eficientes debiéndose por la utilización de nuevos materiales, combinación de hardware-software que los hace guiarse en ese sentido, todo parecería indicar que va por una buena trayectoria, existiendo la problemática en que no se ha avanzado conjuntamente con lo antes mencionado, baterías.

Las baterías siendo un componente fundamental que posee todos nuestros dispositivos electrónicos como smartphones, tablets, reproductor de audio, notebook, phablet, Smart watch, lentes inteligentes, manos libres, etc. Aún están por debajo de nuestra aceptación ya que el rendimiento de éstas aun no nos satisface del todo por el disminuido tiempo de uso que ofrecen.

Se espera que la batería de un smartphone en vez de cargarse constantemente, ya no fuera necesario. Algún tipo de batería si bien no infinitamente durable, si, con mucho tiempo de operación funcionando con las mismas especificaciones y sin llegase a tener que re-cargar. Ahora bien este tipo de baterías que se emplean para estos dispositivos, dada su forma en que son fabricadas (no ensambladas), la estructura y modo de operación de la misma, no permite que se conviertan, no por ahora, en aquellas baterías con energía eléctricamente limitada a ilimitada.

Y se debe principalmente a que estas, conformadas en su interior con material sólido (reactivos) que con cada ciclo de carga y descarga va perdiendo sus propiedades fisicoquímicas y da como resultado que su vida útil está relacionada directamente a estos ciclos aunque también hay otros factores. La utilización de nuevos elementos que se emplean para estos materiales dan a una gran variedad de ciclos por lo que cada batería será condicionada por estos elementos, tomando en consideración exclusivamente en este punto, una batería con mayor "vida útil" es de un precio más elevado que las de menor. Dando paso a la oportunidad de las microceldas de combustible por las pequeñas dimensiones que poseen haciéndolas móviles, ideales para aquellos diversos dispositivos electrónicos y no a las tradicionales celdas de combustible de intercambio protónico PEMFC (Proton exchange membrane fuel cell) o las celdas de combustible de metanol directo DMFC (Direct methanol fuel cell) y la razón de esto es por las estructuras mismas de estas dos últimas celdas las hacen muy complicadas para miniaturizarlas.

Cabe mencionar que las microceldas de combustible no están enfocadas únicamente para este tipo de dispositivos electrónicos ya que se está requiriendo en gran volumen la implementación de dispositivos especializados como en el ámbito de la salud (clínicos, para pruebas de diagnóstico médico, sensores, y en un futuro como chips incorporados al cuerpo humano) y para uso militar, sin depender únicamente de una fuente de alimentación como lo son las baterías para que operen.

2.2. DEFINICIÓN

Las microceldas de combustible (Micro-fuel cell), celdas de combustible en base a microfluidos (Microfluidic fuel cells) o micro celda de combustible sin membrana (Membraneless microfuel cell) son descritas en el campo de la investigación dentro de los chip de microfluidos. Son definidas como celdas de combustible con fluido laminar delimitado y removible, en donde los sitios de reacción, así como los electrodos están confinados dentro de un canal del microfluido (Kjeang, Djilali, & Sinton, 2009). Ambos líquidos, el combustible y oxidante entran sus corrientes como flujo a través de un microcanal entre los dos electrodos (Chen, Chang, & Lin, Analysis of membranless formic acid microfuel cell using a planar microchannel, 2007). Pueden usar ambos catalizadores tanto metálicos como biológicos. La forma en como esta configuradas estas celdas (LMMFC) son porque no contienen una barrera física que separe estos microfluidos.

Las dimensiones y condiciones de operación de una celda de combustible de microfluidos discutidas, son flujos conducidos por presión y caracterizados por un número de Reynolds, Re , menores a 10 para retardar y evitar mezcla de combustible y oxidante por convección. Dos diferentes corrientes acuosas introducidas dentro del mismo canal con Reynolds $< \sim 2100$, serán procedidas de un flujo laminarmente en paralelo, ya que los efectos de viscosidad dominan sobre los efectos de inercia (Choban, Markoski, Wieckowski, & Kenis, 2004).

El único mecanismo de transporte de masa para este tipo de celda es por medio de difusión mutua donde ocurre en la interface liquido-líquido (contacto directo de ambos fluidos) donde es transversal respecto a la corriente del flujo y se rige bajo la ley de fick.

2.3. FUNCIONAMIENTO

En literatura se han propuestos y comparados diversos combustibles para este tipo de celda como puede ser el hidrógeno, metanol, etanol, glucosa, ácido fórmico y para el oxidante suele emplearse oxígeno. Comparándola con las celdas de combustible, su forma de operar es el mismo así como las reacciones químicas, ya que la idea de las microceldas es una miniaturización de estas mismas, en donde se introducen dos reactantes, el combustible y el oxidante (este último puede ser aire extraído del medio ambiente) pero para ser celdas de combustibles de microfluidos los canales donde recorren estos fluidos son delimitados a escalas igual o menor a 1000×10^{-6} m (1 mm), ya que como su nombre lo indica son para parámetros de micrómetros (micras).

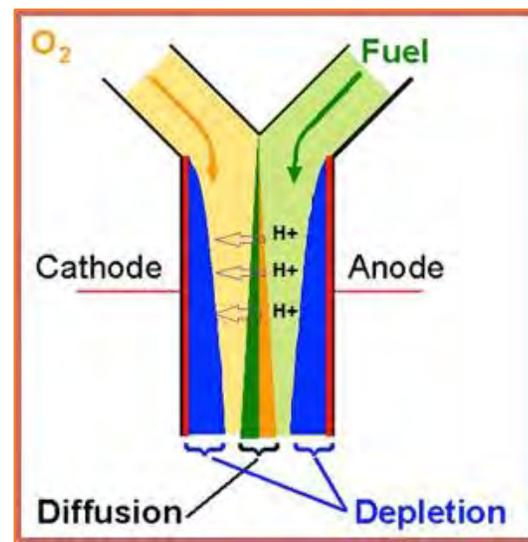


Fig. 2.1 Esquema típico de una LMMFC (Choban, Markoski, Wieckowski, & Kenis, 2004)

En la figura 2.1 se muestra el esquema una microcelda de combustible de flujo co-laminar, su principal característica es de no emplearse alguna membrana que separe físicamente ambas corrientes, el combustible y el oxidante son introducidos en ambos extremos junto a un electrolito donde las reacciones hacen que los protones se muevan transversalmente y lo electrones tomen un circuito externo al sistema, pudiendo suministrar energía eléctrica a una carga (resistencia). Para ácido fórmico como combustible el subproducto final es agua más dióxido de carbono.

2.4. TIPOS DE MICROCELDA DE COMBUSTIBLE

2.4.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO MICRO REFORMADO μ -RHFC

La celda de combustible μ -RHFC se refiere a una pequeña celda de combustible de intercambio protónico tipo PEM. En adición a un suministro al sistema de hidrogeno con reformador de hidrocarburo o un hidruro químico como lo es el reformador de borohidruro de sodio. Las μ -RHFC pueden dividirse en dos categorías basadas a la temperatura de operación de los reformadores. Generalmente el metanol y borohidruro de sodio (NaBH_4) son usados como reformadores y operan a altas y bajas temperaturas respectivamente. Hay un consenso al crecimiento de este tipo de celdas de combustible usando metanol, una combinación aplicable seria de un sistema de celda de combustible y baterías recargables, en la cual la celda de combustible recarga contantemente las baterías y estas proveen electricidad a los dispositivos portátiles.

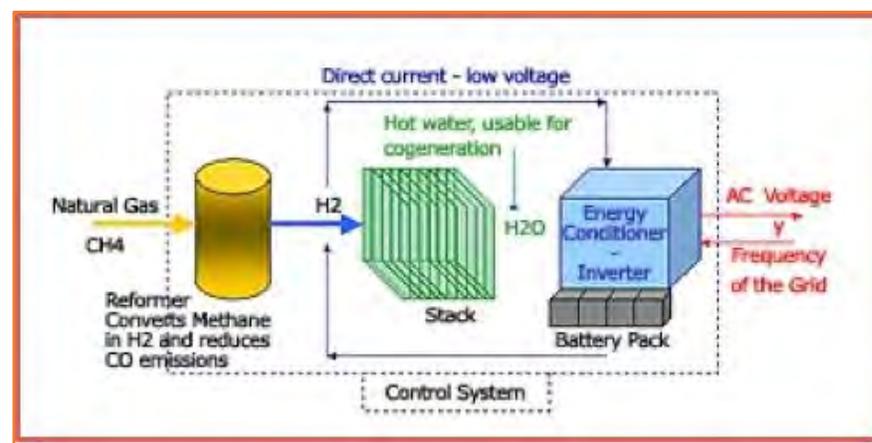


Fig. 2.2 Sistema de celda de combustible con reformador de metanol (Conuar S.A, 202)

Se debiera tener en cuenta que la incorporación de polibenzimidazol (PBI) basado en altas temperaturas tolera membranas de intercambio protónico (PEM) u otros tipos de membranas solidas de altas temperaturas, facilita el diseño del procesador del micro combustible para la alimentación directa de un gas reformado hacia la celda de combustible sin un pretratamiento. Sin embargo hay una mayor desventaja de este sistema. El reformador del combustible constituye una porción significativa del balance de la planta BOP (Balance of the plant) que consiste en de un sistema de calentamiento, almacenaje del oxidante, bomba, sensor, componentes de distribución, sistema de control y un convertidor dc-dc para condicionamiento de energía. Con frecuencia esto es del 30% o más del costo total de un sistema, por tanto esto requiere energía significativa del dispositivo, bajando la eficiencia total del sistema y también esto lleva un tiempo de atraso a la respuesta del punto de arranque en la producción de hidrogeno.

Hasta la fecha, la mayoría de los microreformadores y micro PEMFCs fueron desarrollados basando en tecnología de sistemas microelectromecánicos MEMS (Micro-electromechanical system). Aunque esto es una atractiva propuesta dado a la experiencia de micro fabricación basado en silicio, los procesos de diversas técnicas usadas para fabricar estos microreactores son caras, el cual eventualmente es reflejado en el costo final de la celda de combustible. Otro problema surge en las microceldas de combustible basadas en obleas (sustrato) de silicio ya que son frágiles haciéndolas difícil para comprimir la celda herméticamente para buenos sellados y para disminuir la resistencia de contacto entre MEA (membrane electrode assembly) y platos bipolares en base de silicio. Otro tipo de material tal como las cerámicas de sinterizado a baja temperatura LTCC (Low temperature co-fired ceramic) son una alternativa para los platos bipolares en los sistemas con microceldas de combustible pero sin embargo, los sustratos a base de silicio y LTCC son casi aislados eléctricamente. En donde la conductividad para la obtención de corriente depende completamente del espesor de la capa protectora del sustrato, el cual incrementara significativamente el costo para poder minimizar la resistencia necesaria para aplicaciones de mayor demanda de energía (Kundu, y otros, 2007).

Tabla 2.1 Estatus de diversas compañías y laboratorios en desarrollos de μ -RHFC (Kundu, y otros, 2007).

Nombre de la Empresa	Combustible del Reformador	Dimensión y Volumen	Máxima Potencia y Densidad de Potencia	Aplicaciones Potenciales
Ultracell	Metanol	150 mm×230 mm×43 mm, 1 kg de peso, con cartucho de 200 cm ³ y 550 cm ³ .	Máxima potencia 25 W. Duración del cartucho a 20 W son; 9 horas para el de 200 cm ³ y 24 horas para el de 500 cm ³ .	Propósitos militares y electrónicos móviles
Casio	Metanol	Volumen del sistema ~20 cm ³ .	2.5 W	Cargador
Seiko Instruments Inc.	Borohidruro de Sodio	Sistema de 1 W 75 mm ×40 mm × 60 mm. Sistema de 3 W 80 mm × 45 mm × 70 mm. Sistema de 10 W 200 mm × 65 mm × 53 mm.	Tiempo de operación de 2 a 5 horas	Máxima densidad de energía del sistema 60Wh/l



Fig. 2.3 Prototipo de μ -RHFC usando como reformador vapor de metanol de la empresa ultracell (Ultracell, 2006).

2.4.2 MICROCELDA DE COMBUSTIBLE ALIMENTADA DE HIDRÓGENO

Este tipo de microceldas de combustibles son vistas de la manera más simple, efectiva y con mayor eficiencia, solo si las opciones en cuanto al almacenamiento de hidrógeno se conviertan en realidad en cuanto a ser livianas y pequeñas, hay grandes esfuerzos para la obtención de nuevos materiales para almacenar grandes cantidades de hidrogeno desde hace varios años y actualmente pero sin embargo estos métodos no han sido adecuados para las aplicaciones portátiles (dispositivos móviles) debido al bajo valor volumétrico y gravimétrico del almacenamiento del hidrogeno, por otra parte hay mucha actividad de investigación sobre este tipo de microceldas de combustible, dando esperanzas a la disponibilidad de nuevos materiales para almacenar hidrógeno en un futuro no lejano, y también para ayudar en la investigación de μ -RHFC y en cuanto a los sistemas de microceldas de combustible en la conexión de unos sistemas de producción de hidrógeno puro, un sistema como lo es producir este combustible (H) a partir de una metal (como aluminio) y agua. Existen reportes acerca de este tipo microcelda de combustible, en la siguiente tabla se muestran una de sus características.

Tabla 2.2 Observaciones experimentales en literatura para microcelda de combustible alimentada de hidrógeno (Kundu, y otros, 2007).

Autor	Material de Sustrato y Velocidad del Flujo de Alimentación	Dimensión de la Celda y MEA	Comentarios
Lee et al.	silicio y vidrio; control de velocidad de flujo para hidrógeno y oxígeno monitoreándose una presión de entrada(35 kPa para 2 apilamientos de celda y 100 kPa para 4 respectivamente)	Para dos celdas montadas sobre vidrio húmedo grabado: el área del MEA de cada celda es: 5 cm ² y canales con 150 μ m de profundidad. Para 4 celdas montadas en silicio seco: las cámaras de flujo fueron grabadas a 200 μ m de profundidad y la distribución de los soportes fueron de 100 μ m x 100 μ m de medida, organizados aparte en uniforme arreglo rectangular. Área del MEA: 5cm ²	Máxima densidad de potencia: 20 mW/cm ² para vidrio y 42 mW/cm ² para oblea de silicio
Yu et al.	Oblea de silicio: Velocidad de flujo de hidrógeno H ₂ y Oxígeno: 50 ml/min	Área de MEA: 5cm ²	Máxima densidad de potencia: 107.3-194.3 mW/cm ²
Yu et al.	Oblea de silicio: Velocidad de flujo de hidrógeno 40 ml/min; Oxígeno 60 ml/min	Área de MEA de cada celda: 3 cm ² . Número de celdas, 2. Carga de Platino en cátodo y ánodo 1 mg/cm ²	Máxima densidad en el par de celdas: 190.4 mW/cm ²

Shah et al.	Silicio y PDMS; Velocidad de flujo de hidrógeno 1 sccm	Área de MEA: 1.4 cm x 1.2 cm; Ancho de canal 5 μm y número de canales en cada plato: 768. Tamaño de la microcelda de combustible: <10 cm^3	Máxima densidad de potencia: 0.35 mW/cm^2
Hahn et al.	láminas de metal y polímero intercaladas; Velocidad de flujo de hidrógeno: 0.5 sccm	Tamaño de la microcelda de combustible 0.2 cm^3 ; MEA de cada celda: 0.18 cm^2 (número total de celdas: 3); MEA de una celda: 0.54 cm^2	Máxima densidad de potencia: 120 mW/cm^2 ; puede ser potencialmente aplicada en sensores de redes inalámbricos, tarjetas de chip, microsistemas autónomos; air-breathing
Yamazaki	Oblea de silicio; Hidrogeno y oxígeno	Área de MEA: 1 cm^2	Máxima densidad de potencia: 37 mW/cm^2 ; la capa porosa de silicio fue para soportar el MEA
Hseih et al.	Polimetilmetacrilato (PMMA); velocidad de flujo de H_2 : 10 cm^3/min a 4 atm	Membrana: Nafion® 117; MEA área: 5 cm^2 ; flujo del plato: canal paralelo en serpentín con ancho de 400 μm y profundidad 200 μm); la carga de platino en cátodo y ánodo: 0.15 mg/cm^2 ; tamaño de la microcelda de combustible: cercana a los 16 cm^3	Máxima densidad de potencia: 31 mW/cm^2
Hseih et al.	Cobre y SU-8 fotoprotector, Velocidad de flujo: 6,7,8,9 y 10 sccm; velocidad del aire: 25 cm/s		Air breathing y aire forzado; máxima densidad de potencia: 22 mW/cm^2 (air breathing) y 29 mW/cm^2 (aire forzado)
Chan et al.	Polimetilmetacrilato (PMMA); presión de hidrógeno: 10 psi; velocidad de flujo de aire: 50 ml/min	Área de MEA: 3 cm^2 ; flujo del plato; canal en espira (ancho y profundidad de 220 μm); platino cargado en ánodo y cátodo: 1 mg/cm^2 ; Tamaño de la microcelda de combustible: 3.5 cm^3	Máxima densidad de potencia: 82 mW/cm^2 (aire en el cátodo) y 315 mW/cm^2 (oxígeno en el cátodo)

Un factor a considerar respecto a la selección del material, es la resistencia de contacto entre MEA y los platos bipolar, en este caso se deberían de emplearse materiales con baja resistencia y consiguiendo una uniforme distribución de la presión. Generalmente para el montaje de las microceldas de

combustible no deberían de usarse tornillos para así poder miniaturizar el sistema.

Otro de los puntos más importantes es el diseño de los campos de flujo de las micro-PEMFC, especialmente con respecto al fenómeno de transporte. Los flujos que ocurren en las micro-PEMFC son muy diferentes a aquellas celdas de combustible de mayor escala, las secciones transversales de los canales están en micras (1×10^{-6} m) y números típicos de Reynolds son bajos.

Mientras se trabaja en el campo para poder minimizar una fuente de almacenaje de hidrógeno empresas han estado desarrollando sus prototipos para su futura comercialización, tal es el caso de Aquafairy que en eventos internacionales como la expo de hidrogeno y celdas de combustible, muestras diferentes dispositivos suministrando energía eléctrica a smartphones, ventiladores pequeños, robots en miniatura, notebooks consolas de juego portátiles, prácticamente a cualquier carga de alrededor de 10 W o menos. Ya que es el rango de potencia de salida que tendrían estas celdas de combustibles, porque al requerir alguna carga mayor de 100, 500, o 1kW se emplearían las celdas de combustibles convencionales.

Tabla 2.3 Estatus de diversas compañías y laboratorios en desarrollos de microceldas de combustibles alimentadas de hidrógeno (Kundu, y otros, 2007).

Nombre de la Empresa	Dimensión y Volumen	Máxima Potencia y Densidad de Potencia	Aplicaciones Potenciales
Angstrom Power Inc.	25 mm x 66 mm x 100 mm	Potencia máxima 2 W a través del almacenamiento de hidrógeno; tiempo de operación: 6 horas	Cargador de teléfonos móviles, cámaras digitales
NTT DoCoMo and Aquafairy Co.	24 mm x 24 mm x 70 mm; peso 45 g	Potencia máxima :2 W (800 mAh,3.6v) cartucho de combustible (agua más catalizador produciendo hidrogeno): 10 cm ³ , tiempo de operación: 5 h	Cargador de baterías litio-ion en dispositivos móviles 3G. Densidad de energía del sistema: 248 Wh/l
Hitachi Maxwell Ltd.	97 mm x 87 mm x 31 mm	Potencia máxima: 10 W; Aluminio 20 g; agua: 40 cm ³ ; tiempo de operación: 4-5 h	Laptops; densidad de energía del sistema: < 191 Wh/l
Canon Inc.	Celda de combustible: 35 mm x 35 mm x 12 mm; hidruro metálico: 60 mm de longitud con 10 mm de diámetro. Celda de combustible 55 mm x 77	Densidad de potencia del apilamiento (stack): 0.2-0.3 W/cm ³ ; densidad de potencia del sistema: 0.1-0.15 W/cm ³	Máxima densidad de energía del sistema: ~ 160 Wh/l

mm x 3.5 mm; hidruro metálico: 55 mm x 66 mm x 5 mm		
---	--	--

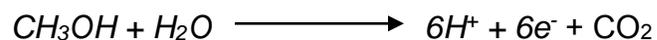


Fig. 2.4 Prototipo de Hydrogen fed micro-fuel cell de la empresa Aquafairy AF-M3000 (Aquafairy Corporation, 2011).

2.4.3 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO DMFC

Este tipo de celdas, operan comúnmente en un rango de 50 a 120 °C, son muy similares a las celdas de combustible tipo PEM, pero en vez de hidrógeno en forma de gas como combustible de la celda, esta se le suministra metanol, siendo un alcohol en su estado de materia líquida. Convierten directamente la energía química del CH₃OH en electricidad, el combustible como metanol tiene muchas ventajas que incluye la reducción de peso, tamaño, durabilidad, recarga del sistema. Las DMFC (direct metanol fuel cell) es un claro candidato para las aplicaciones de las celdas de combustibles a base de microfluidos, en estas aplicaciones están para smartphones, tablets, notebook y demás dispositivos electrónico portátiles. Aunque hay un considerable avance en catalizadores (en especial para reducir la cantidad de carga de material y de mejores desempeños catalíticos) y un mejor manejo de altas concentraciones para evitar el cruce de fluidos (crossover), aún carece de un alto desempeño basándose en densidad de potencia.

Reacción anódica



Ecu. 2.1

Reacción catódica



Reacción general

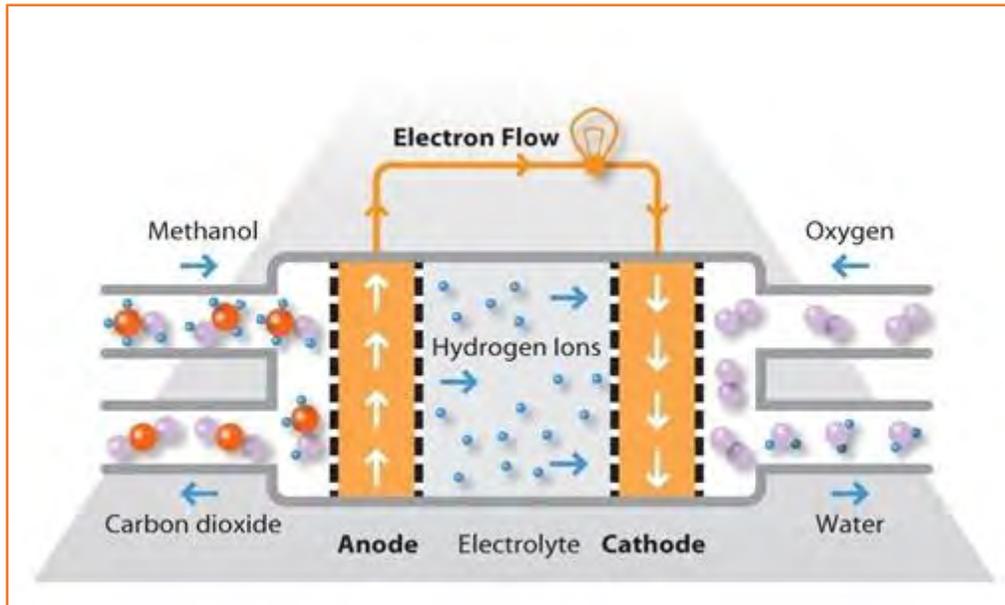
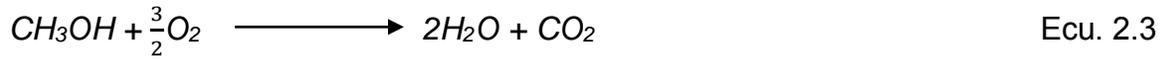


Figura 2.5- Esquema de una celda de combustible de metanol directo DMFC (Matthey, 2013).

Hay mucha información de DMFC, ya que es pionera de utilizar este combustible con la estructura de una PEFCs al miniaturizarla y emplearse en el suministro eléctrico en dispositivos móviles. A continuación se muestran DMFC reportadas por diversas empresas.

Tabla 2.4 Estatus de diversas compañías y laboratorios en desarrollos de microceldas de combustibles DMFC (Kundu, y otros, 2007).

Nombre de la Empresa	Dimensión y Volumen	Máxima Potencia y Densidad de Potencia	Aplicaciones Potenciales
Samsung Advanced Institute of Technology	100 cm ³	1.3 W a 3.6 V; 3000 mAh	Smartphones, Densidad de energía del sistema: 108 Wh/l
MTI (Mechanical Technology Inc.)	100 % metanol	Potencia media : 800 mW,(máximo1 W), 35 Wh	Lectores RFID, y smartphones

Motorola	50 mm x 100 mm x 10 mm	Potencia neta 100 mW	Cargador de smartphones
Fujitsu	150 mm x 56 mm x 19 mm (160 ml), 190g, cartucho de 18 y 12 cm ³ (99% metanol)	Máximo 9 Wh	Smartphone; Densidad de energía del sistema: 56 Wh/l
Samsung SDI	230 mm x 80 mm x 53 mm (1l), cartucho de 200 cc	Potencia nominal 20 W, (máximo 50 W), 200 Wh/l	Laptops
SFC Smart Fuel Cell GmbH	150 mm x 112 mm x 65 mm, 1kg y cartucho de 125 ml	Potencia media 25 W (máximo 50 W), 12 V	Laptops y aplicaciones portátiles
Toshiba	50mm x 98 mm x 40 mm, 160 g, cartucho 7 cm ³ (metanol a 99.5%)	30 mW/cm ² , 300 mW	Smartphone
NEC	Cartucho de metanol 300 cm ³	14 W (máximo 20 W), 12 V, 900 g	Laptops
Antig	110 mm x 7.6 mm x 55 mm; 480 mm x 345 mm x 315	2 W; 100 w (potencia máxima de salida)	Dispositivos electrónicos móviles, Laptops.

2.4.4 CELDA DE COMBUSTIBLE DE MICROFLUIDOS BASADA EN FLUJOS LAMINARES

En una microcelda de combustible basada en flujos laminares dos diferentes corrientes acuosas son introducidas a lo largo de un mismo canal, sin ser separadas por algún elemento físico en medio de ambas, al tener estos líquidos un bajo número de Reynolds en un microcanal fluirán de manera paralela, retrasando un posterior cruce (crossover) y teniendo en la interface liquido-liquido un transporte de masa dada por difusión. La utilización de este fenómeno en los sistemas de microfluidos ha dado como resultado en un número muy interesantes de aplicaciones y desarrollos de nuevos dispositivos tales como, los de análisis de ADN, diagnósticos sanguíneo, tarjetas de circuitos en base a microfluidos, fabricación de microcanales, y en el caso de las celdas de combustibles en el desarrollos de LMMFC (Laminar microfluidic fuel cell).

Las celdas de combustibles sin membrana basadas en microfluidos LMMFC se caracterizan principalmente de la nula implementación de membrana sólida, como en el caso de la tipo PEFC que puede emplear una membrana de Nafion®, una barrera física en estado estático, que separa los compartimientos del ánodo y cátodo. Las celdas de combustibles convencionales operan más eficientemente en altas temperaturas debido a una cinética más rápida, sin embargo las tipo PEM

tienden a deshumidificar (secar) la membrana, lo que reduce la efectividad de la conducción de protones. Otro inconveniente de las PEFC es el crossover a través de la membrana hacia el cátodo, reduciendo sustancialmente el desempeño de la celda lo que hace estos factores la dificultad de hacerla portátil.

Durante la operación de la microcelda de combustible el transporte convectivo domina sobre el transporte difusivo, por lo tanto, el cruce de ambos flujos puede evitarse así como controlar la cantidad de difusión transversal puede controlarse con mayor precisión por la variación de velocidades de flujo del combustible y del oxidante en ambas corrientes. Otras de las ventajas de este tipo de celda incluye la no necesidad del manejo adecuado para humectar la membrana, ya que esta no es necesario porque el cruce de protones se da en la interface liquido-liquido del microcanal de la celda.

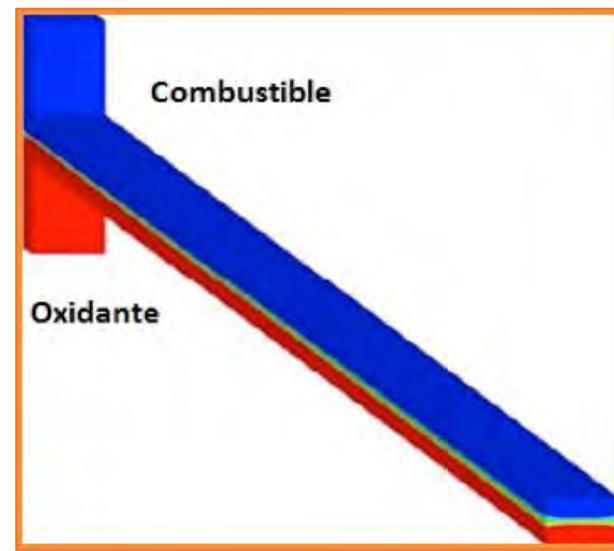


Fig. 2.6 LMMFC Laminar microfluidic membraneless fuel cell (McKechnie, 2004).

En la celda de microfluidos basada en flujos laminares mostrada en la imagen de arriba (figura 2.6) tienen dos entradas y una salida, para en las entradas en la parte superior se introduce dos corrientes, el combustible (metanol, ácido fórmico, glucosa) en el ánodo, mientras en el cátodo se introduce el oxidante (oxígeno). Típicamente se disolverán los reactantes para esta celda en un medio ácido (electrolito). La parte alargada de la microcelda es el canal donde fluyen las dos corrientes (combustible y oxidante) bajo números muy bajos de Reynolds (flujo co-laminar). La parte en donde entran en contacto directo los fluidos se llama interfase líquido-líquido es aquí donde ocurre el transporte de protones del ánodo con dirección transversal al cátodo. La operación de la celda de combustible comenzará a fallar cuando los dos corrientes se mezclen hasta el

punto de que la oxidación y la reducción ya no están restringidas a los electrodos apropiados (Jii Bazylak, 2003).

Para una celda tipo LMMFC con combustible ácido fórmico y oxidante el oxígeno las reacciones en los electrodos quedan de la siguiente manera.

Reacción anódica



Donde el ácido fórmico libera energía y crea protones y electrones. Los electrones se mueven hacia el cátodo vía circuito externo y los protones de la difusión a través de la interface del cátodo de ambas corrientes dentro del flujo del cátodo. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los protones en la corriente y los electrones viniendo del ánodo y resultando en la reacción (Chen, Chang, & Lin, Analysis of membranless formic acid microfuel cell using a planar microchannel, 2007).

Reacción catódica



Reacción general



El ácido fórmico como combustible es uno de los adecuados debido a su baja difusividad para evitar el crossover, permite altas concentraciones, una reacción directa de agua y CO₂, así menor toxicidad comparándolo con otros combustibles, en las siguientes tablas se compara las diversas microceldas de combustibles publicadas, usando diversos reactantes como diseño y desempeño.

Tabla 2.6 Desempeño de dispositivos de microceldas de combustibles mostradas a la fecha bajo condiciones de temperatura ambiente (Kjeang, Djilali, & Sinton, 2009).

Reactantes (ánodo y cátodo)	Electrolito	Catalizadores (ánodo y cátodo)	Diseño de canal (W/H/L)	Posición de electrodos	Características
Vanadio (II) reducción 1M	Ácido Sulfúrico (25%)	-	Co-laminar	Fondo del canal	3 celdas en formación plana
Vanadio (V) reducción 1M			Forma-Y		
			2 mm/0.05 o 0.2 mm/17 mm		
Ácido Fórmico (2.1M)	Ácido Sulfúrico (0.5M)	Pt negro	Co-laminar	En las paredes del canal	-
Oxígeno (aq, sat.) o		Pt negro	Forma-Y		
Permanganato de Potasio (0.144M)			0.5 o 1 mm/0.5 o 1 mm/30 mm		
Metanol (1M)	Ácido Sulfúrico (1M) o Hidróxido de Potasio (1M)	Nanopartículas Pt/Ru	Co-laminar	En las paredes del canal	Operación de mezclado medio
Oxígeno (aq; sat.)		Nanopartículas Pt negro	Forma-Y 0.75 mm/1 mm/29 mm		
Metanol (1M)	Ácido Sulfúrico (0.5M)	Pt/Ru o Nanopartículas Pt	Co-laminar	En las paredes del canal	-
Oxígeno (aq; sat)		Nanopartículas Pt	Forma-Y 0.5 o 1 mm/1 mm/29 mm		
Hidrógeno	Ácido Sulfúrico (0.1 M) o Hidróxido de Sodio (0.1 a 1M)	Pt	Electrolito pasivo	Fondo del canal	Impregnación de gas a través de PDMS
Oxígeno		Pt	0.2 mm/0.07 mm/20 mm		
Hidrógeno	Ácido Sulfúrico (5M) o Hidróxido de Sodio (2.5M)	Pd/Pt	Electrolito pasivo	Fondo del canal	Impregnación de gas a través de PDMS
Aire		Pt	0.2 mm/0.07 mm/20 mm		
Ácido Fórmico (0.5M)	Ácido Sulfúrico (0.1M)	Pt	Co-laminar	Arriba y fondo del canal	Stack de microcanales
Oxígeno (aq; sat)		Pt	Forma-Y 0.38 mm/1 mm/50 mm		
Hidrógeno (aq; sat.)	Hidróxido de Potasio (0.1M) o	Pt	Co-laminar	Arriba y fondo del canal	Stack de microcanales
Oxígeno (aq; sat.)		Pt	Forma-F		

	Ácido Sulfúrico (0.1M)		0.38 mm/1 mm/ 50 mm		
Ácido Fórmico (1M)	Ácido Sulfúrico (0.5M)	Nanopartículas Pd negro	Co-laminar	Arriba y fondo del canal	Cátodo de respiración Air-breathing
Aire		Nanopartículas Pt negro	Forma-F 2 mm/3 mm/ 20.5 mm		
Metanol (1M)	Ácido Sulfúrico (0.5M) o Hidróxido de Potasio (1M)	Pt/Ru	Co-laminar	Arriba y fondo del canal	Cátodo de respiración Air-breathing
Aire		Pt	Forma-F 2 mm/3 mm/ 22 mm		
Peróxido de Hidrógeno (0.75M)	Hidróxido de Sodio (0.75M)	Pt	Co-laminar	Fondo del canal	-
Peróxido de Hidrógeno (0.75M)	Ácido Sulfúrico (0.375M)	Pt	Forma-H 1 mm/0.05 mm/~10 mm		
Ácido Fórmico (0.5M)	Ácido Sulfúrico (0.1M)	Pt/Ru negro	Co-laminar	Arriba y fondo del canal	Mecanizado por láser
Oxígeno (aq; sat) o		Pt negro	Forma-F		
Peróxido de Hidrógeno (0.01M)			1 mm/1 mm/ 50 mm		
Ácido Fórmico (2.1M)	Ácido Sulfúrico (0.5)	Pt	Co-laminar	Fondo del canal	3 corrientes co-laminares; Electrolito como corriente central
Permanganato de Potasio (0.144M)		Pt	Forma-Ψ 0.5 mm/0.05 mm/20 mm		
Ácido Fórmico (1M)	Fosfato (1-3M; pH 6-8)	Pd	Co-laminar	Fondo del canal	Microcanal ranurado
Peróxido de Hidrógeno (1-3M)	Fosfato (1-2M; pH 0-1)	Pd o Pt	Forma-T 2 mm/0.07 – 0.17 mm/10 mm		
Vanadio (II) reducción de especie (1-2M)	Ácido Sulfúrico (1-2M)	-	Co-laminar	Fondo del canal	Electrodos de barra de grafito; arreglo 3D de 12 celdas
Vanadio (V) reducción de especie (1-2M)			Forma-Y 2 mm/0.05 – 0.15 mm/33 mm		
Vanadio (II) reducción de especie (2M)	Ácido Sulfúrico (2M)	-	Co-laminar	Fondo del canal	Electrodos porosos
Vanadio (V) reducción de especie (2M)			Forma-Y 2 mm/0.12 mm/27 mm		
Vanadio (II) reducción de especie (2M)	Ácido Sulfúrico (4M)	-	Co-laminar	Fondo del canal	Flujo a través de electrodos porosos

Vanadio (V) reducción de especie (2M)			Forma-T 3 mm/0.15 – 0.3 mm/12 mm		
Ácido Fórmico (1.2M)	Hidróxido de Sodio (2.8M)	Pd	Co-laminar	Fondo del canal	Flujo a través de electrodos porosos
Hipoclorito de Sodio (0.67M)		Au o Pd	Forma-T 3 mm/0.3 mm/12 mm		
Ácido Fórmico (0.04M)	Ácido Sulfúrico (0.5-1M)	Pt	Flujo radial secuencial	Fondo del canal	Flujo a través de electrodos concéntricos porosos
Permanganato de Potasio (0.01M)		Pt	Forma circular 25.4 mm de diámetro		
Metanol (2M)	Hidróxido de Potasio (0.2M)	Hidróxido de Níquel	Flujo único	Fondo del canal; interdigitada	Mezclado de reactantes
Peróxido de Hidrógeno (0.05M)		Oxido de Plata	Forma-I 0.1 mm Profundidad		
Etanol (1mM) y NAD ⁺ (1mM)	Fosfato (pH 7.15)	Enzima de Alcohol deshidrogenasa	Flujo único	Fondo del canal	Bio-ánodo; mezclado de reactantes
Oxígeno (aq)		Pt	Forma-I 0.2 mm/0.1 mm/25 mm		
Glucosa (5mM) y NAD ⁺ (1mM)	Fosfato (50mM; pH 7.0) y Cloruro de Sodio (0.1M)	Enzimas diaforasa y glucosa deshidrogenasa	Flujo único	Fondo del canal	Bio-ánodo; mezclado de reactantes
Oxígeno (aq; aire saturado)		Pt	Forma-I 3 mm ancho/1 mm alto		
Glucosa (10mM) y NAD ⁺ (1mM)	Fosfato (50mM; pH 7.0) y Cloruro de Sodio (0.1M)	Enzimas diaforasa y glucosa deshidrogenasa	Flujo único	Fondo del canal	Biocelda; mezclado de reactantes
Oxígeno (aq; aire saturado)		Enzima oxidasa de bilirrubina	Forma-I 3 mm ancho/0.1 – 1 mm alto		

2.4.5 BIOCELDA DE COMBUSTIBLE DE MICROFLUIDO (MICROFLUIDIC BIOFUEL CELL)

Desde hace varios años, las bioceldas han tenido una atención importante por las grandes ventajas que posee en contra de las tradicionales celdas de combustibles. Como punto más importante este tipo de celdas genera energía eléctrica usando catalizadores biológicos tales como microorganismos y enzimas, lo que ayudaría en gran proporción el costo de estas celdas comparadas con las conocidas que utilizan metales nobles como sus catalizadores. Otra gran ventaja

es que pueden operar a bajas temperaturas 20 a 40 °C y un pH casi neutro lo que las hacen una gran atractiva candidata. Típicamente una biocelda de combustible tiene los componentes semejantes a una celda de combustible vista anteriormente consistente principalmente en un compartimiento para el ánodo y otro al cátodo (con excepciones en el diseño) que en general son separadas por una membrana conductora de iones. Como el combustible es suministrado en el compartimiento del ánodo este parcialmente o totalmente se oxida por especies biológicas y liberaran electrones. Un electrón mediador (cofactor) es frecuentemente utilizado para promover la velocidad de transferencia e incrementar la eficiencia de la celda con Las características de una cinética rápida, facilidad de absorción de la membrana, ser químicamente estables. Lamentablemente las enzimas en soluciones solo son estables unos pocos días siendo esencial la inmovilización de enzimas activas o de microbios en la superficie del electrodo.

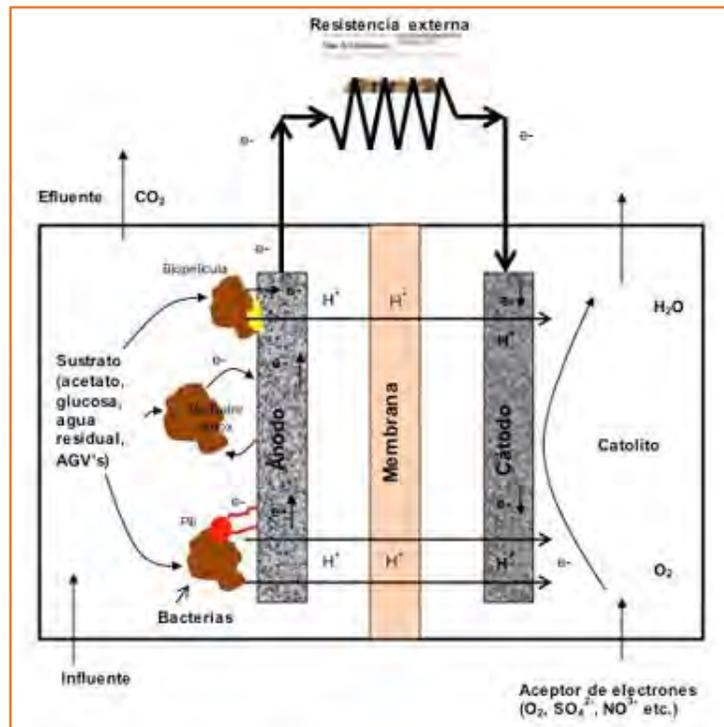


Fig. 2.7 Biocelda de combustible microbiana (Instituto mexicano de tecnología del agua, 2014).

Tabla 2.7 Desempeño de diversas bioceldas de combustibles reportadas, la densidad de corriente y potencia son basadas en el área de la superficie del electrodo (Lee & Kjeang, 2010).

Categoría	Combustible	Oxidante	Máximo Voltaje (V)	Máxima Densidad de Corriente (mA cm ⁻²)	Máxima Densidad de Potencia (mW cm ⁻²)	Característica
Microbiana	Glucosa	Aire	0.52	-	0.0494	Compartimiento simple
Enzimática	Metanol	Aire	0.65	50	8.5	Ánodo de platino-rutenio
Enzimática	Glucosa	O ₂	0.12	0.55	0.021	Compartimiento simple
Microfluidos/ Microbiana	Glucosa	Fe(CN) ₆ ³⁻	0.45	0.016	2.3 x 10 ⁻⁶	PEM
Microfluidos/ Microbiana	Glucosa	Fe(CN) ₆ ³⁻	0.488	0.03	4.01 x 10 ⁻⁴	PEM
Microfluidos/ Microbiana	Lactato	Fe(CN) ₆ ³⁻	0.619	0.013	1.5 x 10 ⁻⁴	PEM
Microfluidos/ Microbiana	Acetato	O ₂	-	0.14	0.012	PEM
Microfluidos/ Enzimática	Etanol	Aire	0.34	0.053	5 x 10 ⁻³	Cátodo externo
Microfluidos/ Enzimática	Acetato	Aire	0.4	0.45	25 x 10 ⁻³	-
Microfluidos/ Enzimática	Glucosa	O ₂	0.55	0.065	-	Mezcla de combustible y O ₂
Microfluidos/ Enzimática	Glucosa	O ₂	0.55	0.69	0.11	Canal forma-Y

2.5. FABRICACIÓN

Existe una variedad de métodos para la fabricación en específico para los materiales de los sustratos así como también estructuras para las futuras estructuras de los dispositivos, de los cuales pueden ser agrupados en dos clases: métodos de maquinado directo o duplicación.

El método de maquinado directo sirven para superficies del sustratos individuales y el método de maquinado por duplicado usa una plantilla negativa para definir el sustrato a través de la impresión o de técnicas de modelado. En general para escoger el método de fabricación depende principalmente de las propiedades que posea el material, la escala de salida del dispositivo para

prototipos experimentales o hasta la producción en masa. En ambas clases de métodos se crean en la superficie ranuras que definen los microcanales.

Para crear microcanales encerrados un material plano es unido a la superficie de la estructura siendo un punto débil que sistemas tradicionales basados en vidrio o silicio para unir la estructura requiere de altas temperaturas o voltajes muy altos, por lo que los polímeros ofrecen una gran ventaja respecto a los anteriores ya que requieren menos temperatura para la unión y hay una gama de métodos como los adhesivos o el recocido térmico a bajas temperaturas, acorde al material a emplearse. De ahí la gran expectativa de trabajar con estos métodos de microfabricación de polímeros.

2.5.1. MÉTODO DE MAQUINADO DIRECTO

Los dispositivos creados por este método son modelados individualmente en vez de ser formado por alguna plantilla. Esto ofrece el beneficio de no requerir la manufactura de un molde preciso, el cual permite un rápido prototipo, una fabricación individual no obstante no es para un uso de producción en masa (McKechnie, 2004).

2.5.1.1 ABLACIÓN LASER

Usa pulsos láseres de alta energía UV para romper los enlaces químicos de la cadena polimérica donde los fragmentos degradados del polímero son expulsados de la pieza trabajada por el resultado de ondas de choque, las formaciones geométricas pudiendo ser altamente controladas al cortar cada pulso de energía una profundidad dada del material, da la opción de llenar por completo la superficie con impulsos laser así como muchos polímeros tienen una significativa absorción a la luz UV lo que lo hace aplicable a un rango de sustratos. Las paredes de los canales son rectos aunque la superficie suele ser más áspera que al utilizar otros métodos.

2.5.1.2 GRABADO POR PLASMA

Este método de micromaquinado es muy similar al de ablación por láser en vez de usar pulsos de energía utiliza plasma para mover y la degradación del polímero, el método por plasma ha sido exitoso en la fabricación de estrechos y profundos depósitos y de agujeros donde atraviesa el flujo. Otro tipo de variación

es la fabricación de litografía incluidas el grabado de haz de iones y haz de electrones los cuales pueden ser usados para crear canales de espesor a la escala manométrica (10^{-9}m).

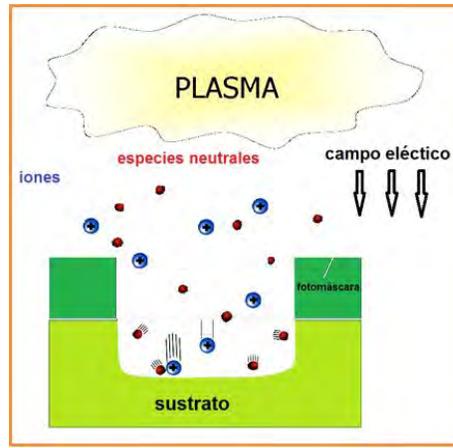


Fig. 2.8 Diagrama de operación de método grabado por plasma (Plasma etching).

2.5.2 MÉTODO POR DUPLICADO

Se utiliza para transferir patrones de un plantilla principal a un sustrato polimérico, la mayor limitación de esta técnica de fabricación es que la calidad de la pieza es casi dependiente de la calidad del mismo sustrato implicando un mayor cuidado al momento de manufacturarlo para evitar defectos y de errores del trazado geométrico pudiéndolo llevar a un método no económico. Sin embargo al llevar la producción de forma masiva los costos de los sustratos son disminuidos a mayor número de réplicas hechas.

2.5.2.1 IMPRESIÓN Y HOT EMBOSING

Este par de métodos son muy eficientes para fabricar microestructuras sobre superficies poliméricas, como primer paso importante fue la utilización de cables como plantillas con diámetros a escalas muy pequeña (micras). Para transferir los patrones del molde maestro hacia el polímero por impresión la plantilla negativa es puesta en contacto con el sustrato y se comprime. Se calienta hasta la temperatura de transición vítrea del sustrato donde se pone muy moldeable para facilitar la transferencia de patrones y seguidamente enfriadas, las piezas son separadas.

Hot embossing es muy parecido al método de impresión solo que el sustrato y la plantilla (molde) son calentados cerca de la temperatura vítrea en condiciones

de vacío antes de aplicarse presión, el rango de tamaños de alrededor de 10 micras. Siendo empleado con este método de fabricación plásticos y polímeros, variando desde plásticos duros hasta polímeros suaves.

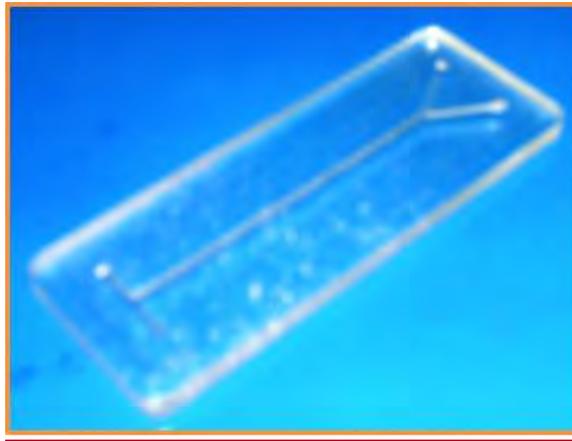


Figura 2.9 Molde de microcelda de combustible realizada por hot embassig (Rodríguez Gándara, 2009).

2.5.2.2 MOLDEO POR INYECCIÓN

El método de fabricación por moldeo de inyección es de gran utilidad para materias termoplásticas. El material del sustrato es calentado hasta el punto de derretido e inyectado bajo gran presión en las cavidades de los moldes muy similar a un proceso a macroescala. A diferencia de estas, es que el molde debe de tener un diferencial mayor de temperatura que el material derretido inyectado durante todo el proceso del llenado. Implicando un mayor tiempo de enfriamiento por lo que en producciones en masa no son convenientes. La calidad de los moldes depende de la calidad de los materiales de la plantilla al igual que en los anteriores métodos.



Figura 2.10 Molde para ser empleado por el método de Injection Molding (Rodríguez Gándara, 2009).

2.5.2.3 LITOGRAFÍA SUAVE

Es esencialmente el curado de un polímero en la parte de arriba de la plantilla negativa, el proceso puede dividirse en los dos siguientes pasos: fabricación de la plantilla negativa y fundición de réplica.

Las plantillas se pueden hacer de varios métodos y también de métodos similares vistos con anterioridad descritas para el duplicado de moldes, incluyendo el micromecanizado del silicio, impresión de objetos sólidos, y la fotolitografía de patrones del fotoresistor. El tipo de plantilla a emplearse se decide basada en el costo y la producción a escala. Plantillas más duraderas y mejores definidas son más caras de hacerse usadas principalmente para aplicaciones industriales, por otro lado las de menor costo y de menor tiempo de fabricación son ideales para la investigación científica y diversos prototipos. Como el tiempo típico del curado de un polímero es del orden de horas, la litografía suave permite tiempos de producción muy cortos (McKechnie, 2004).

2.5.2.4 PROTOTIPADO RÁPIDO MEDIANTE LITOGRAFÍA SUAVE

Fotolitografía de patrones de fotoresistores es de interés muy particular para la investigación por facilidades, rapidez y el bajo costo de prototipos de nuevos diseños. Las fotomáscaras las cuales selectivamente transmiten luz a través de las

capas de los fotoresistores pueden ser impresas sobre transparencias a bajo costo. Permitiendo un cambio rápido de tendencia del diseño hasta la fotomáscara. Típicamente no más de un día. Los patrones de la capa de los fotoresistores para crear la plantilla de los canales se pueden realizar en menos de una hora dependiendo del espesor de la capa del fotoresistor.

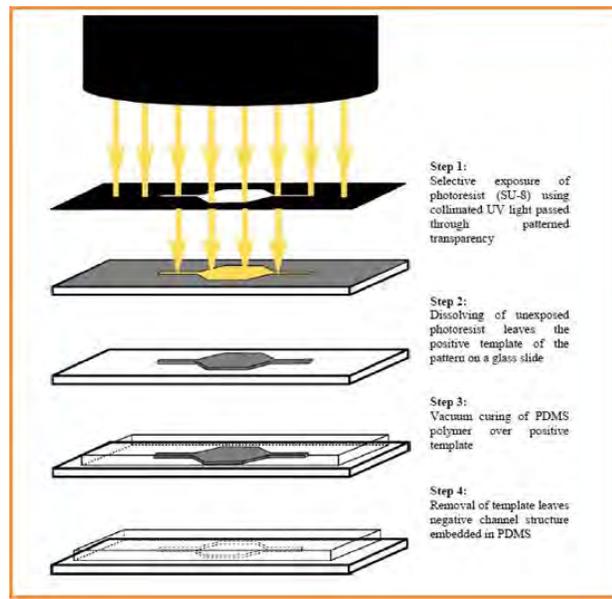


Fig. 2. 11 Representación gráfica del método Prototipado rápido mediante litografía suave (McKechnie, 2004).

En el proceso de este método, se diseña el canal en un programa de computo CAD para ser impreso en un material transparente a una muy alta resolución para tener el patrón de microcanales con mayor precisión. El material transparente sirve como una fotomáscara durante la fabricación de la plantilla por el colimado fotolitográfico y la luz transmitida solo en las superficies claras. Una delgada capa de un polímero fotosensible (fotoresistor) es revestida mediante centrifugación y la velocidad de rotación determinara el espesor del polímero aplicado al sustrato, con esta técnica se asegura un espesor uniforme en toda la superficie.

Existen dos clases de resinas fotosensibles. Fotoresistor de tono positivo (fotopolimerización) que se degrada a la exposición a la luz siendo las áreas no expuestas a la resina las que permanecen y los fotoresistores de reticulación de tono negativo (fotorreticulación) que inicia por la exposición a la luz y las regiones expuestas permaneciendo.

2.6. RETOS

Desde su invención el desarrollo de las celdas de microfluidos con flujo co-laminar ha sido muy grande, dado que relativamente es nueva. Las investigaciones han dado dispositivos operacionales un prometedor desempeño bajo temperatura ambiente en términos de densidad de potencia y voltaje de operación de la celda. Uno de los puntos más débiles a destacar de las microceldas de combustibles es su baja densidad de energía, definida como energía de salida por unidad de volumen del sistema o masa. El núcleo físico de la configuración del flujo co-laminar requiere que las corrientes líquidas sean soportadas en un electrolito. A pesar que los reactantes (combustible y oxidante) pueden ser suministradas en altas concentraciones al canal de la celda, la densidad de energía de todos los dispositivos hasta ahora son bajas comparándolas con otras microestructuras de celdas de combustibles debido al uso inadecuado del electrolito sin alguna forma de recirculación o reciclaje del mismo. La posible implementación de un sistema de recirculación del electrolito representa grandes retos ya que son inevitables los problemas de mezcla de contaminantes y de restricción de espacio.

Por el momento, la utilización del combustible del 100% hasta ahora presentado se ha consumido menos del 10% a parámetros prácticos de velocidades de flujo y voltajes de operación. En adición hay una escasez de soluciones de ingeniería para diversas funciones importantes tales como el almacenamiento de los reactantes, manejo de residuos e integración de microbombas y microválvulas al sistema. En contraste con las limitaciones de masa establecidas en celdas basadas en oxígeno disuelto. Siendo el desempeño de las tecnologías de las microceldas de combustibles restringidas por la combinación de transporte total, cinética electroquímica y la resistencia óhmica

2.6.1 TRANSPORTE TOTAL

El transporte del reactivo de la masa hacia los sitios activos, son llevados a cabo por los mecanismos de convección-difusión, pudiendo ser mejorado al incrementar las concentraciones del combustible y oxidante unas velocidades de flujo medias, reduciendo la distancia de las paredes de los electrodos y escogiendo reactantes con mayor difusividad.

2.6.2 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

Las limitaciones electroquímicas en los electrodos de la celda de combustible son causadas por los sobre potenciales de activación y velocidades lentas de reacción. Escogiendo los electrocatalizadores apropiados, el aumentando el área de la superficie activa total de los electrodos son la llave principal para reducir estas limitantes. El medio en que está el electrolito y el pH, también influyen en la cinética electroquímica.

2.6.3 RESISTENCIA ÓHMICA

La resistencia óhmica de una microcelda de combustible incluye la resistencia iónica de la transferencia de carga en el electrolito y la resistencia eléctrica en los electrodos, contactos y cables; es necesario reducir la resistencia al mínimo para obtener una mayor eficiencia de la microcelda de combustible. Las perdidas óhmicas son directamente proporcional a la corriente de la celda. La resistencia puede ser reducida por la incorporación mejores conductores de corriente eléctrica.

3 CAPITULO.- DISEÑO DE UNA MICROCELDA DE COMBUSTIBLE

Existen varios diseños de arquitectura de las microceldas de combustibles hasta ahora reportadas, la importancia de su diseño puede definir los combustibles y oxidantes a emplearse, la manera de introducirlo al microcanal y el desempeño final de la microcelda. Los diversos reportes publicados han dado una gran variedad de formas de la celda para las LMMFC como se muestra en la siguiente figura 3.1 mostradas en color verde como combustible, amarillo como oxidante, cátodos en color rojo y ánodos en negro y texturas porosas en gris respectivamente.

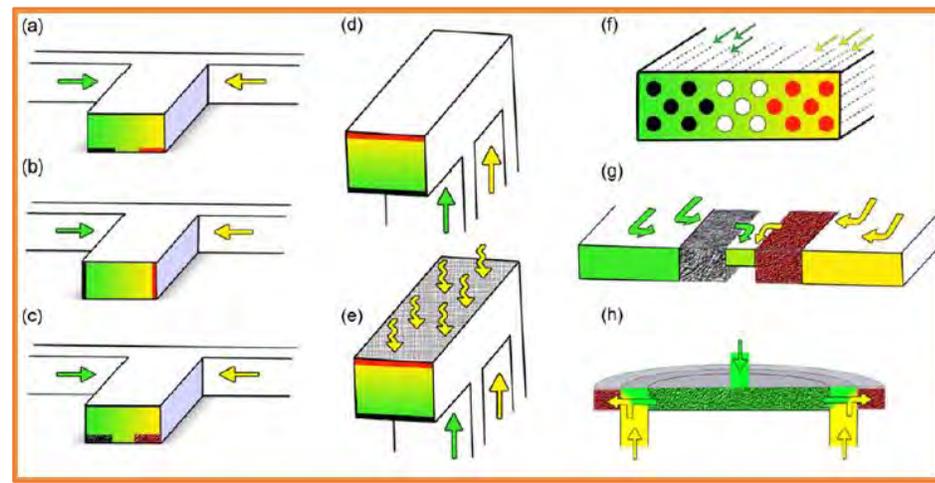


Fig. 3.1 Arquitecturas de las celdas de combustibles a base de microfluidos. Dos corrientes son combinadas horizontalmente en un canal de forma “Y” o “T” con electrodos en el fondo (a). Los electrodos están dispuestos en las paredes del canal (b). Electrodos porosos en el fondo (c). Canal en configuración de “F” (d). En adición de un electrodo poroso para facilitar el air-breathing (e). Electrodos ordenados (f). Flujos de reactantes a través de los electrodos porosos de la microcelda (g).Arquitectura de electrodos porosos en forma radial (h) (Kjeang, Djilali, & Sinton, 2009).

3.1. MICROCELDA DE COMBUSTIBLE DE CH_2O_2 DE PRIMERA GENERACIÓN

La primera generación de la celda de combustible tipo LMMFC de ácido fórmico como combustible, se desarrolló (diseño, fabricación, síntesis y

caracterización) en el centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica s.c (CIDETEQ) ubicado en el estado de Querétaro, perteneciente a uno de los centros CONACYT del país.

Las dimensiones de esta primera generación (primer diseño), de 2 mm de ancho (1 mm cada canal), 1 mm de espesor y 45 mm de largo de canal teniendo un área de electrodo de 0.45 cm^2 , densidad de potencia máxima= 3.3 mW /cm^2 y Potencial circuito abierto = 0.91 V en pruebas de laboratorio. Sus características principales es el combustible utilizado para estos valores es el ácido fórmico, como oxidante el oxígeno ambos disueltos en ácido sulfúrico como electrolito, la estructura base de la microcelda es de PMMA (Polimetilmetacrilato). Los colectores de corriente del ánodo y cátodo fueron usando XC72-vulcan y los electrodos fueron depositados con la técnica de spray usando una tinta preparada con mezcla de Nafion®, alcohol isopropílico y polvos de materiales electrocatalíticos (Morales Acosta, Rodriguez, & Arriaga, 2010).

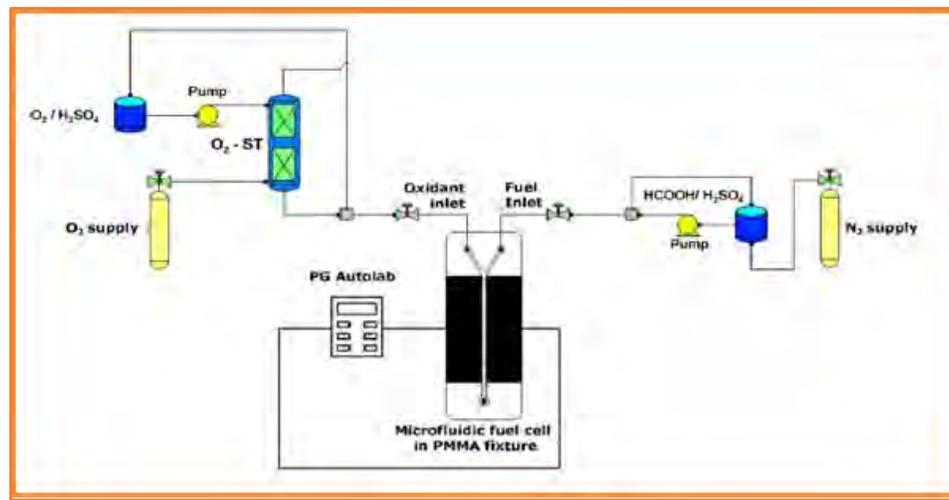


Fig. 3.2 Representación gráfica el sistema de la microcelda de combustible (Morales Acosta, Rodriguez, & Arriaga, 2010).



Fig. 3.3 Fotografía real del sistema de la microcelda de combustible en laboratorio.

Se aprecia en el sistema un suministro extra de O_2 para saturación, debido a que el desempeño de la disolución de oxígeno en ácido sulfúrico es limitado por la baja difusividad del oxígeno en un medio acuoso $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y baja concentración en medios líquidos. Como resultado una mayor densidad de potencia con otras reportadas (2.9 mWcm^{-2}) y para el electrodo anódico con Pd/MWCNTs alrededor de 3.3 mWcm^{-2} mencionado anteriormente.

3.5.1 FABRICACIÓN Y ENSAMBLE

El molde fue diseñado en el programa de computo AutoCAD 2006® (Fig. 3.4) y construida en una placa de acero inoxidable 316 procesado por control numérico CN.

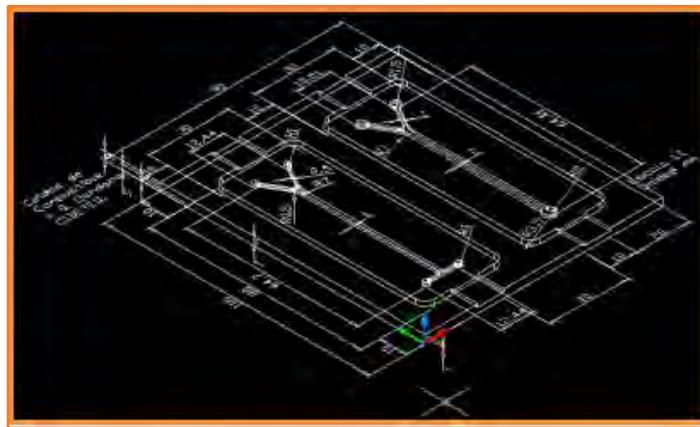


Fig. 3.4 Diseño de la plantilla en AutoCAD 2006®.

La microcelda se fabricó usando el método hot embossing calentando directamente el polímero (PMMA) a 140 °C en una parrilla (hot plate) con funciones de control de temperatura y agitador magnético figura 3.5.



Fig. 3.5 Fotografía de la parrilla (Hot Plate).

Sobre el sustrato se colocó la plantilla (molde) de acero inoxidable con el diseño positivo de las microceldas y encima de este una placa más delgada de acero. Se dispone a calentar esta placa con una pistola de aire para acrílicos a una temperatura de 200 °C por un lapso de 10 min.

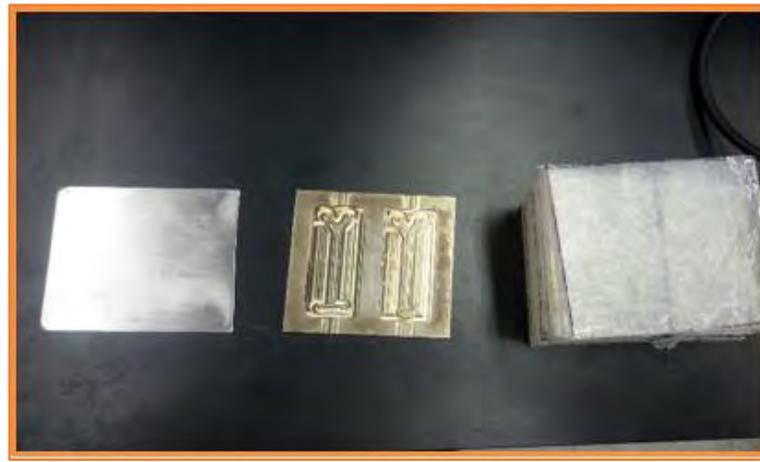


Fig. 3.6 Fotografía de la placa de acero, molde de la microcelda de combustible y placas de PMMA.

El sustrato empieza a tomar una condición física endeble, antes de derretirse, siendo el momento en que se ingresa con el sustrato en medio del molde y la placa en una prensa para platos paralelos (Fig. 3.7) utilizado

normalmente para ensambles de membranas tipo PEM sometida a una presión de $24 \times 10^3 \text{ lb/in}^2$.



Fig. 3.7 Fotografía de la prensa marca CARVER® de platos bipolares.

El tiempo de compresión es de alrededor de 7 ± 2 minutos dependiendo principalmente al lapso que toma en tomar nuestro molde una temperatura ambiente y manejable sin daño a una posible quemadura al momento de separar el sustrato (PMMA) del molde y la placa figura 3.8.



Fig. 3. 8 Fotografía del molde y sustrato después de comprimirlo y retirarle la placa de acero.

Un tiempo corto de compresión y baja presión puede provocar una baja calidad de impresión en el sustrato, así como un calentamiento en exceso provocaría la deformación del sustrato y complicando al momento de separar el molde, aumentando las posibilidades de daño a la plantilla.

Separándolo y cortando individualmente cada chip (microcelda de combustible) se deposita mediante la técnica de spray los electrodos, mostradas en la figura 3.9 cubriendo cuidadosamente el canal de la celda ya que se depositará los materiales electrolíticos en las paredes del anodo y catodo ubicados en el canal central.

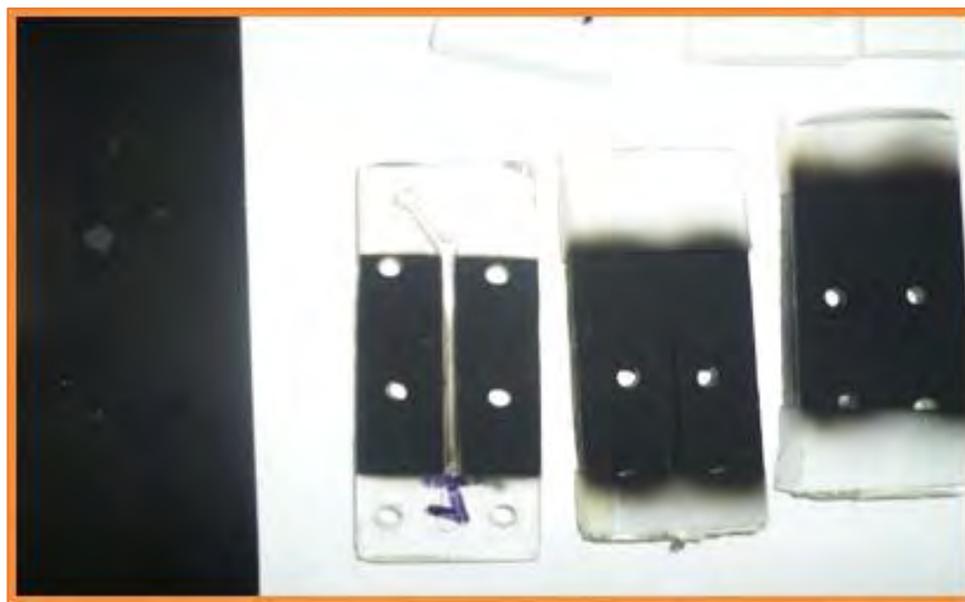


Fig. 3.9 Fotografía de las celdas con electrodos XC-72 vulcan.

Para realizar los depósitos (Fig. 3.10) de materiales electrocatalíticos, se les dio un tratamiento previo a los polvos de los catalizadores para hacer de estos una tinta. Se pesaron 9 mg de material electrocatalítico, se añadieron 300 μ l de alcohol isopropílico y se colocaron en un ultrasonificador Keuffel & Esser. Leroy Ultrasonic Cleaner 61-3126 (Rodríguez Gándara, 2009).



Fig. 3.10 Fotografía del depósito (paredes del canal) ánodo y cátodo de la microcelda.

El ensamble total de la microcelda de combustible consiste en molde de la celda, tapa (también en PMMA), tornillerías, empaques, electrodos (hoja de aluminio) y materiales electrocatalíticos. Con la obtención de la cantidad deseada de chips se pueden experimentar con diferentes materiales catalíticos metálicos y biológicos así como de concentraciones diferentes de combustible figura 3.11.



Fig. 3.11 Chips de Microceldas de combustibles.

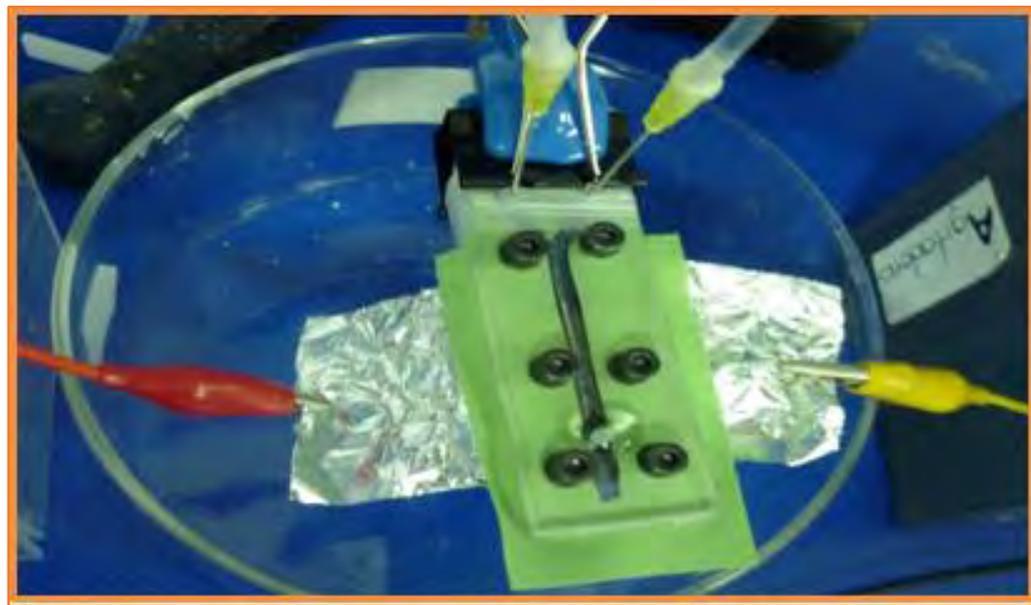


Fig. 3.12 Microcelda en operación.

3.5.2 SIMULACIÓN DE VELOCIDADES Y NÚMEROS DE REYNOLDS

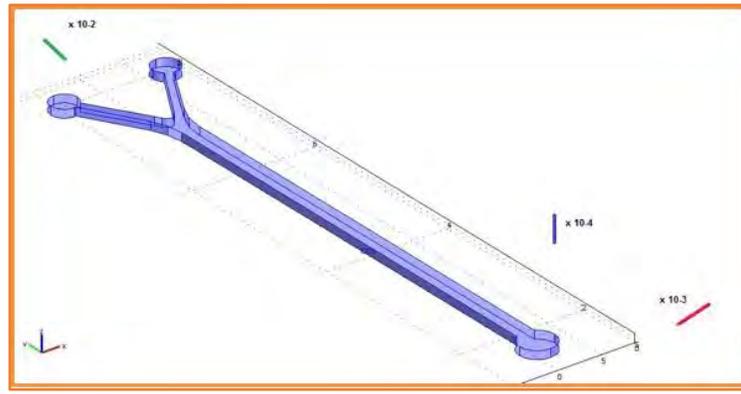


Fig. 3.13 Microcelda de combustible de primera generación de ácido fórmico como combustible en COMSOL Multiphysics®.

Para la simulación de la microcelda de primera generación se ingresaron al programa COMSOL Multiphysics® los siguientes valores reportados en literatura en la siguiente tabla 3.1.

Tabla 3.1 Valores constantes de la microcelda de combustible LMMFC para ácido fórmico como combustible y oxígeno como comburente (oxidante).

v₁	8.9285e-4[m/s]	Velocidad combustible
v₂	2.2321e-3[m/s]	Velocidad Comburente
rho1	1033.6431[g/l]	Densidad Combustible
eta1	8.5321e-4[Pa*s]	Viscosidad Combustible
rho2	1032.8640[g/l]	Densidad Comburente
eta2	8.5238e-4[Pa*s]	Viscosidad Comburente
D	1.47e-7[cm ² /s]	Constante de Difusión
Ca0	0.1[mol/l]	Concentración Combustible
Cb0	0[mol/l]	Concentración Comburente
R	-4.5e-5[mol/(m ³ *s)]	Velocidad de reacción

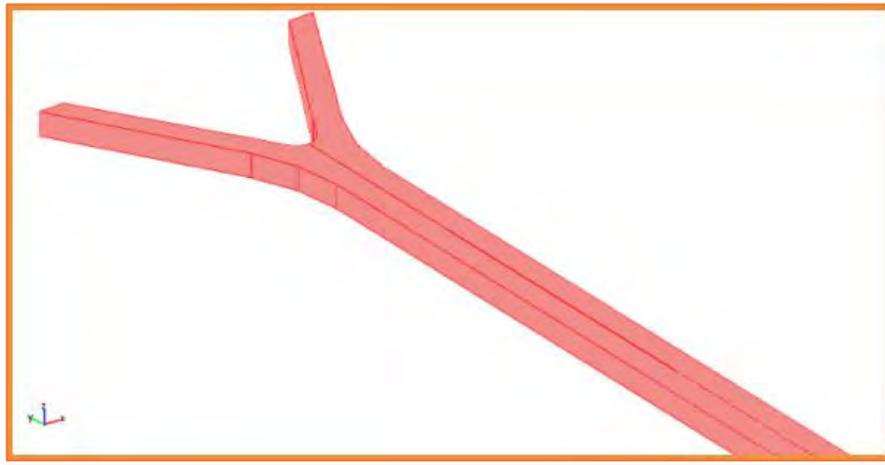


Fig. 3.14 Diseño de la microcelda en COMSOL Multiphysics® para su simulación.

Al contar con dimensiones muy pequeñas, estos dispositivos se encuentran dentro de la clasificación de MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) por lo que trabajaremos dentro de este módulo en el software.

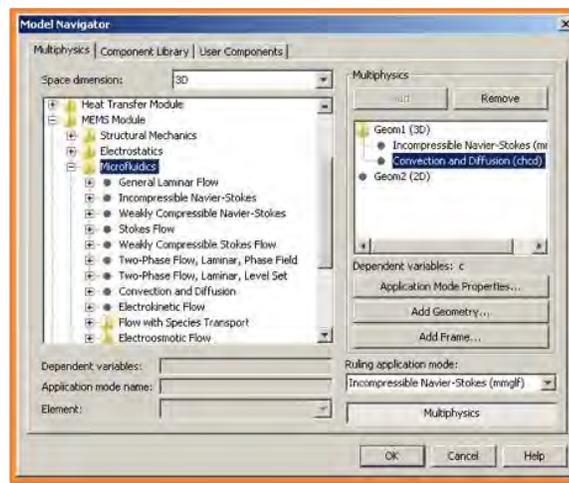


Fig. 3.15 Navegador de modelos.

Dentro del navegador de módulos se encuentra “microfluidics” que es lo que se trabaja en Microceldas y dentro de esta carpeta para nuestra simulación seleccionamos flujo con transporte de especies con lo cual nos permite trabajar en modo de aplicación Navier Stokes y Difusión. Posteriormente se introdujeron las constantes de densidad, viscosidad, coeficiente de difusión, velocidades y concentraciones como lo muestra la tabla 3.1.

Al término de la incorporación de las constantes en el software se asignaron las condiciones de frontera, con lo que se indica al software las entradas y salida

de los flujos, la concentración de cada canal inicial. Este estudio está únicamente simulado para un modelo estacionario.

El paso siguiente fue el mallado de nuestro sistema, este nos permite hacer o no la simulación ya que depende mucho de la cantidad de elementos que uno pueda formar en el mallado, la ventaja de un mallado fino es que los resultados obtenidos son más precisos por el cálculo de cada elemento, desventaja es el tiempo que tarda para resolverlo, un buen mallado es aquel con el que se pueda correr la simulación sin darnos retrasos importantes o complicaciones con las especificación del ordenador y minimizar elementos innecesarios ya que nos retrasaría el tiempo de la solución.

El mallado realizado fue un mallado muy fino con más de 20 mil elementos en geometría tetraédrica y con una concentración en la curvatura superior en la intersección de ambos canales hacia un único gran canal central.



Fig. 3.16 Mallado fino de la microcelda.

Con nuestro diseño realizado o pudiendo ser importado a COMSOL Multiphysics®, las constantes asignadas, condiciones de frontera y así como el mallado lo último que procedió para nuestra simulación es resolver las ecuaciones de Incompressible Navier-Stokes.

Las ecuaciones de Navier-Stokes describen el flujo de fluidos viscosos con balances de momentos para cada componente del vector en todas las dimensiones espaciales. También suponemos que la densidad y la viscosidad del fluido modelado son constantes, lo que da lugar a una condición de continuidad. El modo de aplicación incompressible Navier-Stokes en Comsol Multiphysics® es algo más

General que esta y puede contar para variaciones arbitrarias en viscosidad y pequeñas variaciones densidad.

Las ecuaciones que se debe resolver son las ecuaciones de Navier-Stokes en estado estable:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} &= \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \eta(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] \\ \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Ecu. 3.1}$$

Aquí ρ denota la densidad (kg / m^3), \mathbf{u} es la velocidad (m / s), η denota la viscosidad ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), y p es igual a la presión (Pa).

Las simulaciones implican resolver el flujo del líquido en la celda. De acuerdo con la especificaciones, la tasa de flujos en las entradas son muy pequeñas (m / s). Esto implica un número de Reynolds bajos, dentro de la región de flujo laminar menor 2300 y en microfluidos 1 a 10.

$$\text{Re} = \frac{d\rho u}{\eta} \quad \text{Ecu. 3.2}$$

La ecuación 3.2 da un número de Reynolds para una solución y con las dimensiones del canal típicas de microcanales. Así, es fácil de conseguir una solución numérica completa de balance y ecuaciones de continuidad para el flujo incompresible. En la figura 3.17 muestra la simulación en modo Incompresible Navier-Stokes para obtener velocidades, se muestra claramente un mayor flujo en el lado del cátodo ya que por estequiometria la entrada al canal de nuestro oxidante

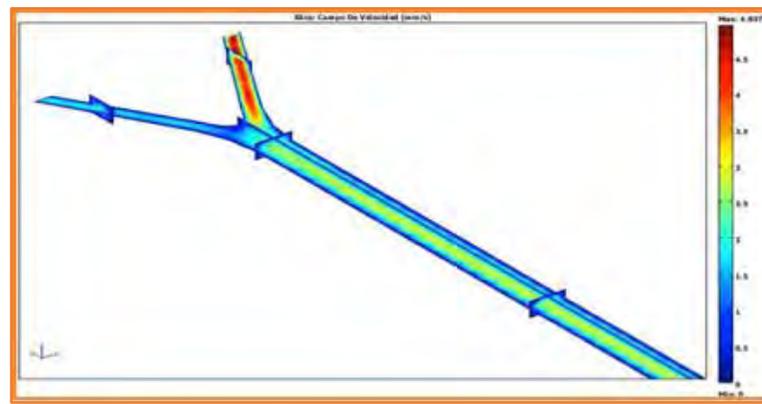


Fig. 3.17 Campo de velocidades de la microcelda 45mm de canal.

Debe ser aproximadamente 3 veces mayor que el flujo en el combustible (únicamente para ácido fórmico).

También en este modo se puede graficar el numero Reynolds (Fig. 3.18), de gran importancia para nuestro análisis al diseñar y reducir se valor mediante cambios de dimensiones y ángulos. En esta imagen se ve claramente las turbulencias que pudiera presenciarse en nuestro sistema específicamente en el gran canal central, donde nuestros flujos entran en contacto a diferente velocidad así como densidad y viscosidad.

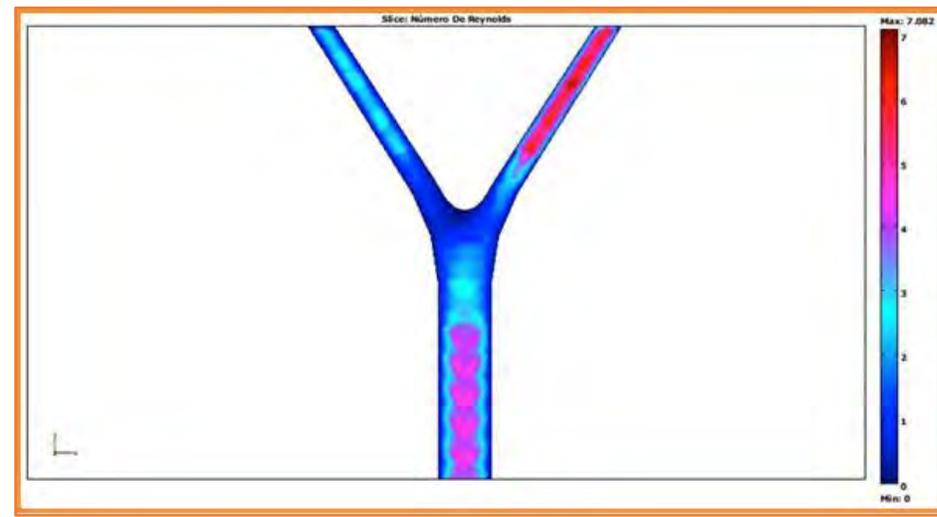


Fig. 3.18. Numero de Reynolds de la microcelda.

3.2. MICROCELDA DE COMBUSTIBLE DE CH_2O_2 DE SEGUNDA GENERACIÓN

Teniendo parámetros de las simulaciones de velocidad y concentración de la celda de combustible, ahora se realizaron diversos diseños, teniendo como finalidad de encontrar el mejor diseño. Con las medidas estándar únicamente cambiando el número de ángulo, se encuentra los óptimos rangos según el software, estos “óptimos ángulos” es la combinación de bajos números de Reynolds y bajas velocidades.

Con la disposición de 30 diseños de Microcelda, se realizó todo en cuanto a simulación mencionado en este documento, y así obtener los valores máximos de velocidad y números de Reynolds (tabla 3.2).

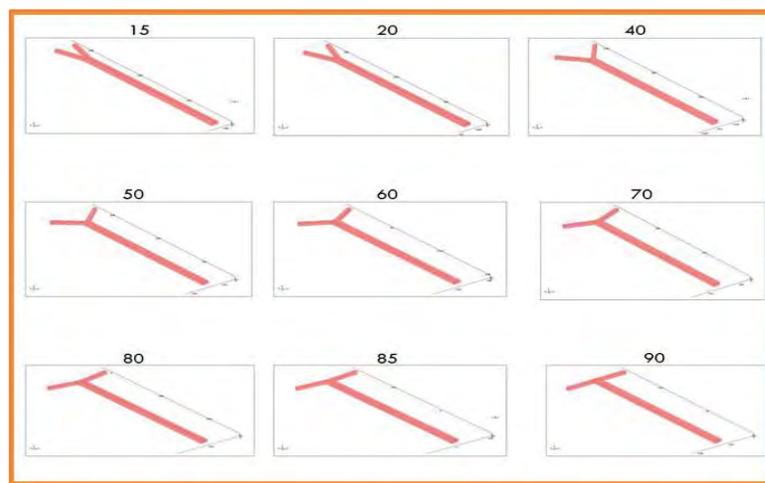


Fig. 3.19 Diseños de Microceldas con diferentes ángulos referenciados al canal central.

Tabla 3.2 Valores de número de Reynolds y velocidades respecto al ángulo de las microceldas.

Angulo [°] Respecto al Canal Central	Núm. Reynolds	Velocidades [mm/s]
15	9.426	5.5
20	9.523	5.557
25	9.44	5.54
30	9.447	5.512
35	8.741	5.48
40	8.657	5.445
45	9.471	5.523
50	8.679	5.493
53	8.672	5.447
55	8.671	5.45
56	9.334	5.583
57	7.151	4.228
58	7.155	4.227
59	7.158	4.226
60	9.491	5.534
60.5	7.162	4.223
61	7.164	4.229
62	7.168	4.229
63	7.174	4.229

64	7.174	4.229
65	7.178	4.25
66	7.18	4.229
67	7.184	4.229
68	7.188	4.244
69	7.192	4.32
70	7.195	4.32
75	9.139	5.521
80	9.188	5.548
85	9.186	5.544
90	9.182	5.478

Para visualizar mejor estos datos, se graficó los valores obtenidos y así definimos el rango de ángulos de 55 a 59 grados, quienes dieron los niveles más bajos de número de Reynolds y velocidades máximos, lo que significaría que dentro de la celda de combustible no se obtiene un número más alto indicado en la gráfica (Fig.3.20).

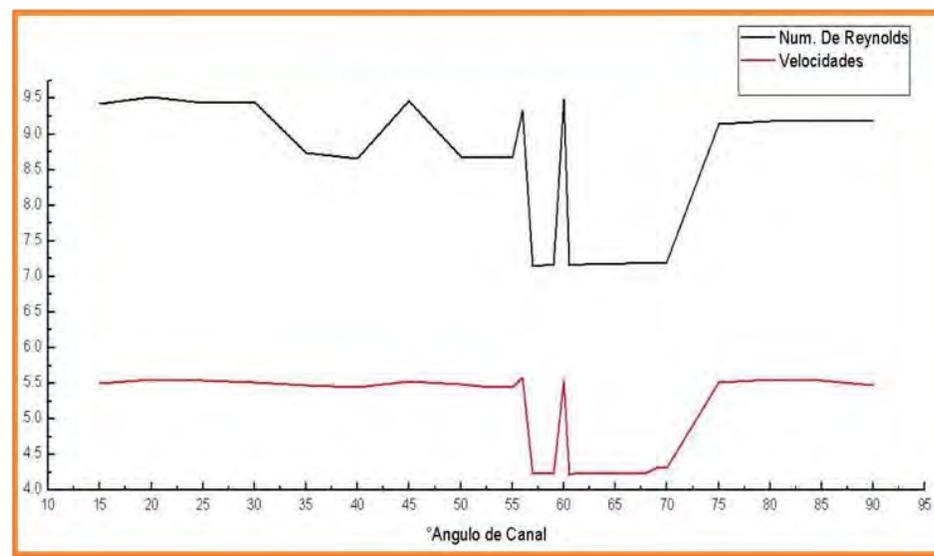


Fig. 3.20. Grafica de velocidad y número de Reynolds a diferentes ángulos.

Al observarla y comparando con nuestros resultados, el óptimo diseño se determinó en 57 grados de abertura de canales de entrada.

Otro punto fundamental al elegir nuestro diseño final es en el análisis de la primera generación de microcelda observada por la graficas obtenidas de

velocidad, Al finalizar este trabajo se determinó como nuevo diseño de microcelda (como base la primera generación) de combustible para ácido fórmico a 0.1 molar la siguiente figura 3.21. En base en la metodología utilizada y resultados confirmados en el software COMSOL multiphysics®.

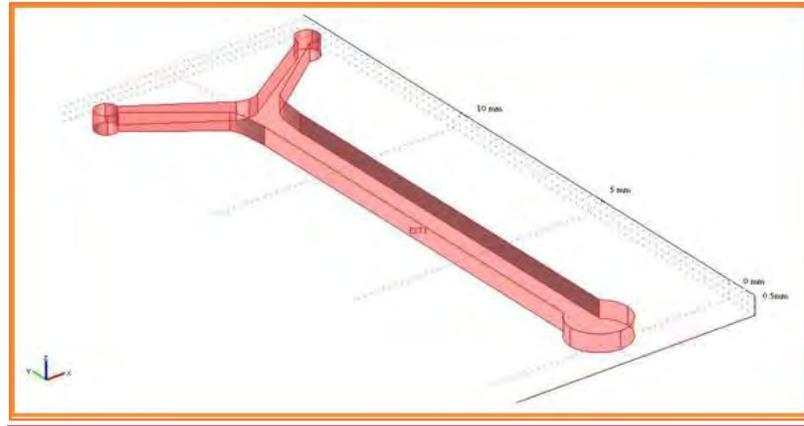


Fig. 3.21. Microcelda de Combustible de CH_2O_2 de Segunda Generación.

2. 4. 1 FUTURAS ARQUITECTURAS Y STACKS DE LA MICROCELDA DE COMBUSTIBLE

Al ser dispositivos pequeños, se puede crear diseños de chips los cuales son el conjunto de una o varias celdas, lo que se le conoce como un stack. Que es el arreglo ordenado, funcional y optimizado, para aumentar el diferencial de potencial por la suma de energía de cada celda.

En la figura 3.22 se aprecia usando el diseño de la microcelda de primera generación usando el programa de computo COMSOL Multiphysics®. Para un posible desarrollo, y caracterización.

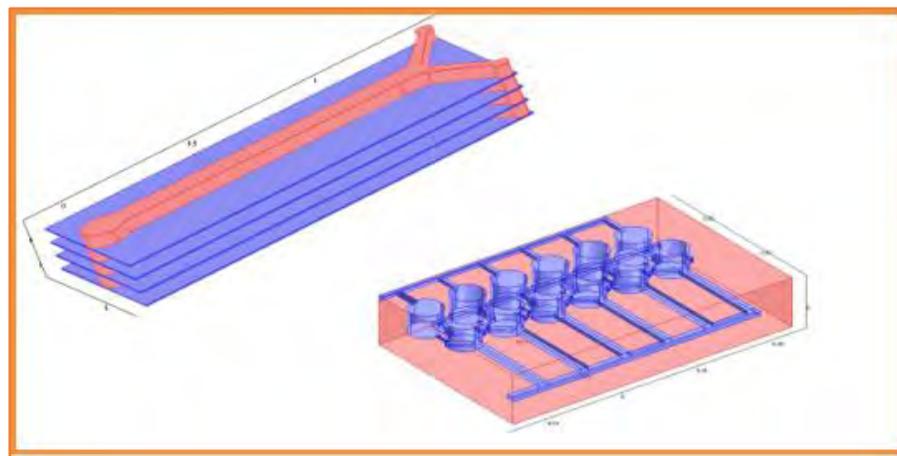


Fig. 3.22 Stack y chip de microcelda de combustible de ácido fórmico de primera generación.

Tomando como base la microcelda de segunda generación, se cambiaron las dimensiones originales (Fig. 3.23).

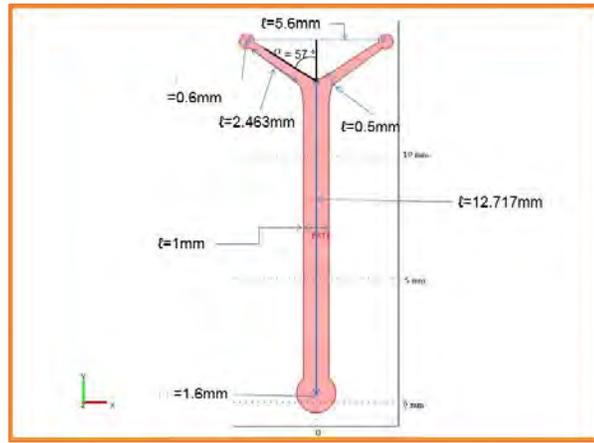


Fig. 3.23 Valores de las medidas de la microcelda de combustible de tercera generación.

Se disminuyó de tamaño para poder experimentar con diferentes materiales y métodos de fabricación para esas medidas, uno de los equipos utilizados para esta prueba es el protoMat que actualmente se encuentra en el IPICYT ubicado en la ciudad de San Luis Potosi, México.



Fig. 3.24 Fotografía de ProtoMat.IPICYT.



Fig.3.25 Imagen del devastado por el protoMat en PMMA.

3. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS

4.1. ACTUALIDAD DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO

Las celdas de combustible de hidrogeno a pesar que en años anteriores han expresado su iniciativa de insertarlas rápidamente, la realidad es que aún no han podido hacer, dependiendo de los costos de materiales así como la viabilidad comercial de las grandes empresas han pausado en gran medida la introducción al mercado de este tipo de tecnología. Los problemas de almacenaje de

hidrogeno, la producción, las temperaturas en la que opera, el sistema completo de recirculación son factores de su complejidad al desear cambiarlos por los actuales suministros de energía.

Todo parece indicar que para las celdas de combustibles de hidrogeno tipo PEM estarían ingresando en masa al público por las grandes automotrices, Toyota presentando su FCV concept en el CES 2014, y Hyundai que ya había anunciado su Tucson fuel cell, ambas para 2015 fecha de lanzamiento. Grupo VW por su cuenta está intentando con camino diferente, el de los autos eléctricos impulsados por un banco de baterías. Todas ellas con el objetivo de reducir los gases de invernadero que emiten sus productos, y contribuir a la oleada verde que pareciera un boom y de moda.



Fig. 4.1 Hyundai Tucson 2015 fuelcell (Hyundai Motor Company, 2014).



Fig. 4.2 Toyota FCV Concept (Toyota Motor Corporation, 2014).

No se descarta la implementación en un futuro no muy lejano que la población utilice las celdas de combustibles en sus hogares y medios de

transporte, ya que su principal característica es la cero emisión de gas invernadero.

Las microceldas de combustibles presentadas en el capítulo dos, como es mencionado son enfocadas para los dispositivos móviles, portátiles y de menor demanda de energía eléctrica para su funcionamiento menores a 10 watts de consumo, si se considera que un smartphone su consumo es de 1 a 2 W, una tableta de 2-4W y una notebook 10W

Hay tecnologías recientemente presentadas donde las empresas que quieren ingresar y ser pioneras ocultan información del funcionamiento de sus productos y me refiero a empresas como BRUNTON®, Aquafairy. Que ofrecen unas estaciones pequeñas (móviles) de suministro de energía usando microceldas de combustible alimentadas de hidrógeno o de hidrogeno reformado, pareciendo esta última la más cercana a su comercialización ya que la primera requiere de una miniaturización del hidrogeno. El cual emplea un reformador para producir hidrogeno y alimentarlo a la celda. Estas empresas ya exhiben sus productos como en el CES y de eventos de hidrógeno. Estas pequeñas estaciones de suministro son capaces de cargar un smartphone y una laptop pequeña, necesitando de un cartucho se presume el reformador para operarlo. Estos cartuchos que se introducen a este pequeño aparato con salidas usb y microusb, se venderían aparte, como los cartuchos de la impresora casera y el objetivo de estas empresas es que en las tiendas se vendan sus cartuchos como cualquier artículo cotidiano. BRUNTON® ya ofrece precios y unas primeras características de su reactor de hidrogeno (Fig. 4.3). Como que cada reactor (cartucho) será capaz de recargar un iPhone 5s o anterior modelo hasta tres veces. Pareciera poco la carga que ofrece, por el mismo motivo aun no puede dirigirse este producto al mercado. El consumidor de esta tecnología es de ámbito militar o los que realizan exploraciones a campo abierto. Ya que la ventaja de esta tecnología es que no necesita de luz solar como los paneles fotovoltaicos, son resistentes al agua y polvo y en cualquier momento siempre que se le recargue con un cartucho ofrecerá un suministro de energía.



Fig. 4.3 Reactor de hidrógeno BRUNTON® (Brunton, 2014).

4.2. EXPECTATIVAS DE MICROELDAS DE COMBUSTIBLES

Su invención en el año 2002 dio grandes esperanzas para la fabricación en masa de este tipo de tecnología para el suministro de energía de nuestros dispositivos móviles, al día hoy no han logrado competir al mercado de las baterías litio-ion por lo que su propósito originalmente que era para cargar nuestros teléfonos inteligentes, tabletas y otro dispositivo va con tendencia negativa por todas las dificultades mencionadas e innovaciones científicas como el grafeno que promete aumentar la duración de las baterías hasta 10 veces más.

Sin ser un panorama desalentador del todo, existen investigaciones y estudios sobre la posibilidad de portar en nuestro cuerpo (Fig.4.4) la microcelda de combustible, ya que le proveería el mismo cuerpo el combustible (glucosa). Este tipo de chip (Biocombustible y electrocatalizadores metálicos), servirían de ayuda médica ya que una de las funciones sería como sensor y también el poder alimentar microbombas. Otra línea de investigación con los microfluidos es que nos servirán a entender los nanofluidos. Aunque uno de sus propósitos iniciales principales no ha tenido éxito, la investigación acerca de las celdas de microfluidos da a más líneas de investigación por descubrir.

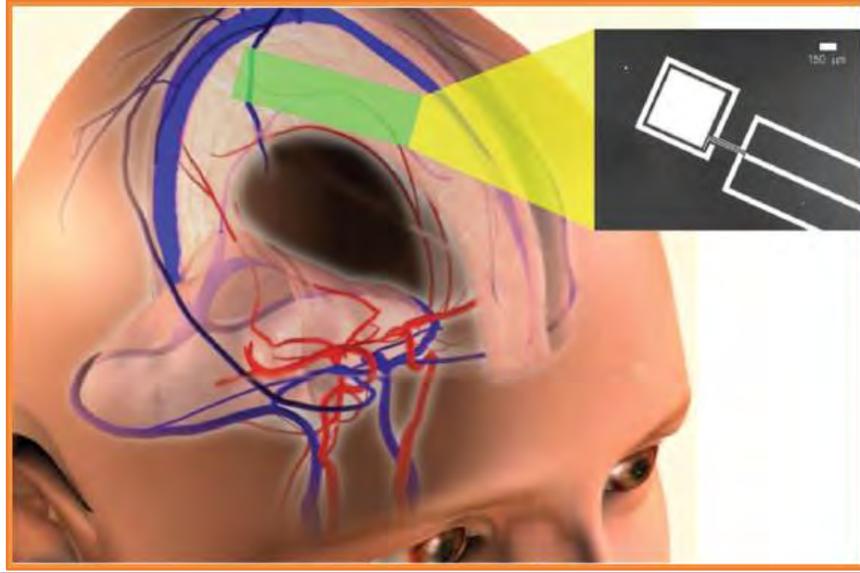


Fig. 4.4 Diseño esquemático conceptual de un sistema que produce energía de un fluido cefalorraquídeo (Rapoport, Kedzierski, & Sarpeshkar, 2012).

Bibliografía

- Aquafairy Corporation. (2011). *Aquafairy*. Retrieved from http://www.aquafairy.co.jp/en/technology.html#tech_div01
- aragón, I. d. (2014). *Universidad de zaragoza*. Retrieved from <http://www.unizar.es/icma/divulgacion/celdascomb.html>
- Beom Park, H., Hasan Ahmed, D., Heon Lee, K., & Jin Sung, H. (2009). An H-shaped design for membraneless micro fuel cells. *Electrochimica Acta*(54), 4416-4425.
- Brunton. (2014, abril 4). *Brunton*. Retrieved from <http://www.brunton.com/products/hydrogen-reactor-plus-hydrogen-core>
- Chang, M. H., Chen, F., & Fang, N. S. (2006). Analysis of membraneless fuel cell using laminar flow in a Y-shaped microchannel. *Journal of Power Sources*(159), 810-816.
- Chen, F., Chang, M. H., & Lin, H. Y. (2008). Analysis of a novel MEMS-based design of micro-direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*(178), 125-131.
- Chen, F., Chang, M. H., & Lin, M. K. (2007). Analysis of membranless formic acid microfuel cell using a planar microchannel. *Electrochimica Acta*(52), 2506-2514.
- Choban, E. R., Markoski, L. J., Wieckowski, A., & Kenis, P. J. (2004). Microfluidic fuel cell bases on laminar flow. *Journal of Power Sources*(128), 54-60.
- Colpan, C. O., Dincer, I., & Hamdullahpur, F. (2008). Portable Fuel Cells-Fundamentals, Technologies and Applications. In *Mini-Micro Fuel Cells* (pp. 87-101). Springer Science+business Media.
- Comsol, 3. (2008, November). Mems module. Module Library.
- Conuar S.A. (202). *Enedis*. Retrieved from http://www.enedis.com.ar/GenDisProdSer/Detail/0,2378,ai_IdnAssoc_10953_ai_IdnLanguage_202,00.html
- Cuevas Muñiz, F. M., Guerra Balcázar, M., Esquivel, J. P., Sabaté, N., Arriaga, L. G., & Ledesma García, J. (2012). Glucose microfluidic fuel cell base on silver bimetallic selective catalysts for on-chip applications. *Journal of Power Sources*(216), 297-303.
- Energy, U. D. (2008). *Energy.gov*. Retrieved from <http://www.energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies>

- FuelCellStore*. (2013, Agosto 3). Retrieved from <http://fuelcellstore.com/fuel-cell-stacks>
- Fuell Cells 2000*. (2012, Junio 23). Retrieved from http://fuelcells.org/base.cgim?template=types_of_fuel_cells
- García, L. (2010). *Celda de combustible de hidrógeno*. Chetumal.
- Hyundai Motor Company. (2014). *Hyundai*. Retrieved from http://www.toyota-global.com/showroom/toyota_design/concept_cars/gallery_fcv.html
- inc., C. (2013, Diciembre 15). *Comsol*. Retrieved from <http://www.comsol.com/video/video-239>
- Instituto mexicano de tecnología del agua*. (2014). Retrieved from <https://www.imta.gob.mx/generacion-de-energia-electrica-a-partir-del-tratamiento-de-aguas-residuales-por-medio-de-bioceldas>
- Jayaraj, S., Kang, S., & Suh, Y. K. (2007). A review on the analysis and experiment of fluid flow and mixing in micro-channels. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 21, 536-348.
- Jii Bazylak, A. M. (2003). *Modelling Microscale Fuel Cell*. Victoria.
- Kjean, E. (2004). *Microfluidic Fuel Cell*. Victoria, Canada.
- Kjeang, E., Djilali, N., & Sinton, D. (2009). Microfluidic fuel cells: A review. *Journal of Power Source*(186), 353-369.
- Kundu, A., Gil, J. H., Jung, C. R., Lee, H. R., Kim, S. -H., Ku, B., & Oh, Y. S. (2007). Microfuel cells- Current development and applications. *Journal of Power Sources*(170), 67-78.
- Lee, J. W., & Kjeang, E. (2010). A perspective on microfluidic biofuel cells. In *Biomicrofluidics* (Vol. 4, pp. 041301-1 - 041301-12). American institute of Physics.
- Matthey, J. (2013, junio 25). *Fuel Cell Today*. Retrieved from <http://www.fuelcelltoday.com/technologies>
- McKechnie, J. (2004). *Fabrication of microfluidic devices with application to membraneless fuel cells*. Ontario, Canada.
- Morales Acosta, D., Rodriguez, G., & Arriaga, L. G. (2010). Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst. *Journal of Power Source*, 195, 1|862-1865.
- Peugeot S.A. (2006). *Peugeot*. Retrieved from <http://www.peugeot.com.cy/207-epure/>

- Rapoport, B. I., Kedzierski, J. T., & Sarpeshkar, R. (2012). A glucose fuel cell for implantable brain-machine interfaces. *Plos one*, 7(6), 1-15. doi:10.1371/journal.pone.0038436
- Reifsnider, K., & Huang, X. (2008). Engineering durability of micro-miniature fuel cells. In *Mini-micro Fuel Cells* (pp. 75-86). Springer Science+business Media.
- Rodríguez Gándara, H. G. (2009). *Diseño de una microcelda de combustible en funcion de ecuaciones de diseño para reactores quimicos PBR (Packed bed Reactor) para ácido formico (CH₂O₂)*.
- Sadiq Al-Baghdadi, M. A., & Shahad Al-Janabi, H. A. (2007). Influence of the design parameters in a proton exchange membrane (PEM) fuel cell on the mechanical behavior of the polymer membrane. *Energy & fuels*(21), 2258-2267.
- Secanell, M., Songprakorp, R., Dijilali, N., & Suleman, A. (2009). Optimization of proton exchange membrane fuel cell membrane electrode assembly. In *Struct Multidisc Optim* (pp. 563-583). Springer-Verlag. doi:10.1007/s00158-009-0387-z
- The Boeing Company. (2008). *Ciencia e ingenieria*. Retrieved from <http://www.cienciaeingenieria.com/2014/05/vuelo-del-primer-avion-propulsado-con.html>
- The Fuel Cell Way*. (2006). Retrieved from <http://www.fuelcell.no/>
- Toyota Motor Corporation. (2014). *Toyota*. Retrieved from http://www.toyota-global.com/showroom/toyota_design/concept_cars/gallery_fcv.html
- Ultracell. (2006). *Engadget*. Retrieved from <http://www.engadget.com/2006/06/14/ultracell-launches-xx25-micro-fuel-cell/>
- Wang, Y., Basu, S., & Wang, C. Y. (2008). Modeling two-phase flow in PEM fuel cell channels. *Journal of Power Sources*(179), 603-617.
- Zhu, Y., Ha, S. Y., & Masel, R. I. (2004). High power density direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sorce*(130), 8-14.

ANEXO A

DIFFUSION

El modo de aplicación de difusión trata el mecanismo de transporte de masa con el mismo nombre, que es la más simple de describir en términos matemáticos. La variable dependiente es la concentración de masa, c .

En el modo de aplicación Convection and Diffusion, la ley de Fick describe el transporte difusivo en el vector de flujo. La ley de Fick es adecuada cuando las especies difusivas son diluidas con respecto al solvente.

La transferencia de calor es un proceso de difusión, de modo que la ecuación de difusión genérica tiene la misma la estructura como la ecuación del calor. La difusión es regida por la ecuación

$$\delta_{t\tau} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c) = R$$

(Ecu. A-1)

En esta ecuación, D denota el coeficiente de difusión (m^2/s) y c representa la concentración (mol / m^3). En este modelo, se utiliza el programa de solución paramétrica para resolver la ecuación A-1 para valores de diferentes de $D=1 \times 10^{-10}$ para simular la mezcla de diferentes especies.

Los fluidos en una estructura de micro escala, normalmente tienen efectos de transporte de electromigración y química por convección y difusión. En la ausencia de las reacciones químicas y la electromigración, el mezclado de las corrientes co-laminares ocurre por difusión transversal. Los dispositivos a micro escala experimentan generalmente números altos de Péclet Ecu. A-2, Es decir el índice de difusión transversal es menor a la velocidad convectiva. Por tanto, el mezclado de las corrientes a la anchura partiendo desde el centro en función de la longitud y la velocidad de flujo.

$$Pe = \frac{VLc}{D}$$

(Ecu. A-2)

Donde V es igual a la velocidad media del flujo (m/s), L_c es longitud del Canal (m) y D denota la difusividad de las especies (m^2/s).

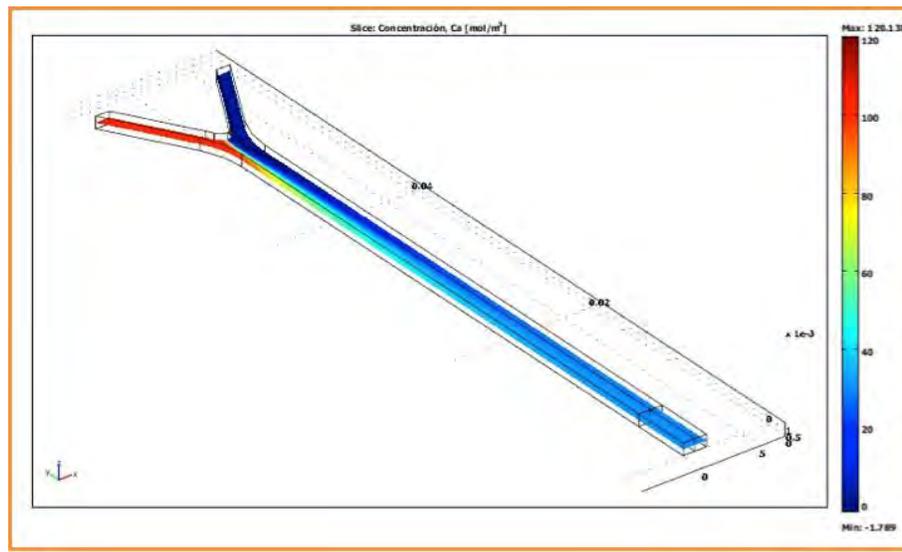


Figura 7. Simulación de concentración del ácido fórmico.