

OPTIMIZACIÓN DEL DESEMPEÑO ELÉCTRICO DE UNA CELDA DE
COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

FERNANDA ANYELI MUÑOZ LOPEZ

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO

2021

OPTIMIZACIÓN DEL DESEMPEÑO ELÉCTRICO DE UNA CELDA DE
COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

FERNANDA ANYELI MUÑOZ LOPEZ

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química

Asesores:

Alfredo Calderón Cárdenas (director)

Mag. En Ciencias – Química

Cesar Augusto Mujica Martínez (co-director)

Dr. En Ciencias Naturales

UNIVERSIDAD DE NARIÑO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SAN JUAN DE PASTO

2021

NOTA DE RESPONSABILIDAD

Las ideas y conclusiones aportadas en el siguiente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1° del Acuerdo No. 324 del 11 de octubre de 1966, emanado del Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación:

ALFREDO CALDERON CARDENAS

Director

CESAR AUGUSTO MUJICA

Codirector

JOHN EDGAR ORTIZ RESTREPO

Jurado

NELSON HURTADO GUTIÉRREZ

Jurado

San Juan de Pasto, 15 de febrero de 2021

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y la fortaleza para superar los obstáculos que se han presentado durante el transcurso de toda la carrera.

A mis asesores de trabajo de grado el Mag. Alfredo Calderón Cárdenas y el Dr. Cesar Augusto Mujica Martínez por haberme dado la oportunidad de desarrollar esta investigación, por proporcionarme los conocimientos y las herramientas necesarias, por su apoyo, tiempo y dedicación para la culminación de este trabajo.

A los integrantes del Grupo de Investigación en Físicoquímica Básica y Aplicada (GIFBA) de la Universidad de Nariño, en especial a Jose Luis Morales y Marlon Riascos Vallejo por todo su apoyo y acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo.

A la Universidad de Nariño, por la formación de profesionales con excelencia y calidad.

Al Departamento de Química y todos los docentes por transmitirme sus conocimientos y formarme como profesional integra.

A los jurados por su tiempo y valoración de este trabajo

A mis padres, familiares y amigos, por brindarme su apoyo incondicional para seguir adelante durante la carrera.

Finalmente, se agradece a la Vicerrectoría de Investigaciones e Interacción Social – VIIS (antigua VIPRI) de la Universidad de Nariño por la financiación parcial de este trabajo a través del proyecto identificado con código 1348.

RESUMEN

Se diseñó, construyó y colocó en funcionamiento un prototipo de celda de combustible de etanol directo bajo diferentes condiciones experimentales con el fin de caracterizar su desempeño eléctrico y optimizar las variables de respuesta. La caracterización y optimización se realizó mediante curvas de polarización y potencia que fueron asignadas a cada una de las combinaciones experimentales proporcionadas por un diseño factorial 2^4 (diseño exploratorio) y un diseño de optimización. Factores como la concentración de etanol, flujo del combustible en el ánodo, carga catalítica en el ánodo y el cátodo se designaron como los factores a evaluar para determinar su efecto ya sea individual o en conjunto sobre el voltaje de circuito abierto, eficiencia voltaica y potencia máxima. Los resultados del diseño factorial 2^4 indican que condiciones experimentales de 0.5 mol L^{-1} , $2.0 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ y carga catalítica en el ánodo y cátodo de 2.0 mg cm^{-2} aumentan la potencia eléctrica. Por otro lado, el análisis estadístico identificó la carga catalítica en el ánodo como el factor más influyente en el voltaje de circuito abierto y la potencia máxima, mientras que la eficiencia voltaica se ve fuertemente afectada por la interacción entre la concentración de etanol y la carga catalítica en el cátodo.

Finalmente, el diseño multirespuesta de optimización, identificó una concentración de etanol de 1.0 mol L^{-1} , un flujo de $2.0 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ y una carga catalítica en el ánodo y el cátodo en su nivel más alto como las condiciones que proporcionan una función de deseabilidad máxima.

ABSTRACT

A direct ethanol fuel cell prototype was designed, built, and put into operation under different experimental conditions in order to characterize its electrical performance and to optimize its response variables. The characterization and optimization was performed using polarization and power curves that were assigned to each of the experimental combinations provided by a 2^4 factorial design (exploratory design) and an optimization design. Factors such as the concentration of ethanol, fuel flow at the anode, catalytic load at the anode and the cathode were designated as the factors to be evaluated to determine their effect either individually or in conjunction on the open circuit voltage, voltaic efficiency, and maximum power. The results of the 2^4 factorial design indicate that experimental conditions of 0.5 mol L^{-1} , $2.0 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$, and catalytic load on the anode and cathode of 2.0 mg cm^{-2} increase the electrical power. On the other hand, the statistical analysis identified the catalytic load in the anode as the most influential factor on the open circuit voltage and the maximum power, while the voltaic efficiency is strongly affected by the interaction between the ethanol concentration and the catalytic charge in the cathode.

Finally, the multi-response optimization design identified an ethanol concentration of 1.0 mol L^{-1} , a flow of $2.0 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$, and catalytic loading at the anode and cathode at its highest level as the conditions that provide a maximum for the desirability function.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo general	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3. MARCO TEÓRICO	6
3.1 Generalidades de las celdas a combustible.....	6
3.2 Componentes de una DEFC.....	6
3.3 Principio de funcionamiento de una DEFC, reacciones y consideraciones termodinámicas	8
3.4 Técnicas de caracterización de una celda a combustible.....	12
3.4.1 Curvas de polarización	13
3.4.2 Eficiencia de las DEFC	16
3.5 Diseño estadístico factorial 2^k.....	18
3.6 Optimización multi-respuesta	18
4. ESTADO DEL ARTE.....	21
5. MATERIALES Y MÉTODOS	29
5.1 Diseño y construcción de las partes constitutivas de la DEFC	29
5.2 Condiciones de elaboración del MEA	31
5.3 Mediciones eléctricas en la DEFC.....	32
5.4 Evaluación del desempeño eléctrico de la DEFC	34
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
6.1 Diseño, construcción y puesta en funcionamiento de la DEFC.....	37
6.2 Diseño experimental exploratorio.....	39
6.2.1 Voltaje de circuito abierto	46
6.2.2 Eficiencia voltaica	50
6.2.3 Potencia eléctrica máxima	54
6.3 Optimización de la respuesta eléctrica de la celda	58
6.3.1 Curvas de estabilidad	64
7. CONCLUSIONES.....	66

8.	RECOMENDACIONES	67
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores de ΔG° , E° y ϵi para la oxidación de etanol según los 3 procesos posibles.	12
Tabla 2. Factores de estudio considerados en el diseño experimental 2 ⁵	35
Tabla 3. Diseño experimental factorial completo 2 ⁴ planteado con propósito exploratorio de las condiciones de operación de la celda.	41
Tabla 4. Valores obtenidos para los factores de respuesta.	45
Tabla 5. Análisis de varianza para el OCV para cada uno de los factores experimentales y todas sus interacciones.	47
Tabla 6. Análisis de varianza para la ϵV para cada uno de los factores experimentales y todas sus interacciones.	51
Tabla 7. Análisis de varianza para la $P_{\text{máx}}$ para cada uno de los factores experimentales y todas sus interacciones.	55
Tabla 8. Diseño experimental planteado para optimizar la respuesta eléctrica de la celda.	59
Tabla 9. Valores de los factores de respuesta obtenidos y función de deseabilidad definida según la ecuación 20.	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Partes principales de una celda a combustible. Tomado de: Moreno Jiménez 2015.	7
Figura 2. Esquema del principio de funcionamiento de una DEFC. Tomado de: Lamy y colaboradores 2002.	9
Figura 3. Curva de polarización de una celda a combustible con las tres regiones características de las pérdidas por sobrepotencial. Tomado de: Gallego 2013.	14
Figura 4. Diseño placas terminales en PLA con el colector de corriente y placas bipolares con los canales de alimentación. Fuente: Esta investigación.	30
Figura 5. Ensamble membrana-electrodos obtenido según el procedimiento descrito en el texto. Fuente: Esta investigación.	32
Figura 6. Montaje de la estación de trabajo: a) Bomba peristáltica, b) Multímetro, c) Bomba de microfluído, d) Sensor/controlador de Temperatura, e) DEFC. Fuente: Esta investigación.	33
Figura 7. Geometría de canales de alimentación sobre las placas bipolares. Izquierda: Configuración en paralelo; Derecha: Configuración en serpentín. Fuente: Esta investigación.	37
Figura 8. Placa terminal, colector de corriente, sello (azul) y placa bipolar con canal en serpentín. Fuente: Esta investigación.	38
Figura 9. Mini-DEFC diseñada, construida y ensamblada con la conexión de los dispositivos de alimentación y medición. Fuente: Esta investigación.	39
Figura 10. Curvas de polarización (en negro, izquierda) y de potencia (en azul, derecha) obtenidas a diferentes condiciones experimentales de acuerdo con los experimentos descritos en la Tabla 3. Fuente: Esta investigación.	44
Figura 11. Diagrama de Pareto correspondiente con el resultado estadístico del diseño experimental exploratorio para el voltaje de circuito abierto como factor de respuesta. Fuente: Esta investigación.	48
Figura 12. Diagrama de Pareto correspondiente con el resultado estadístico del diseño experimental exploratorio para la eficiencia voltaica como factor de respuesta. Fuente: Esta investigación.	52
Figura 13. Diagrama de Pareto correspondiente con el resultado estadístico del diseño experimental exploratorio para la potencia máxima como factor de respuesta. Fuente: Esta investigación.	56
Figura 14. Esquema del diseño experimental para optimizar la respuesta eléctrica de la celda. Fuente: Esta investigación.	59

Figura 15. Curvas de polarización (en negro) y de potencia (en azul) obtenidas a diferentes condiciones experimentales de acuerdo con los experimentos descritos en la Tabla 8. Fuente: Esta investigación.	61
Figura 16. Superficie de respuesta de la función de deseabilidad. Fuente: Esta investigación.	63
Figura 17. Curvas de estabilidad de la DEFC funcionando con resistencias externas constantes para permitir el paso de corriente. Fuente: Esta investigación.	65

GLOSARIO

Adsorción: Fenómeno en donde átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos entran en contacto con una superficie y se adhieren por interacciones covalentes (quimisorción) o por fuerzas débiles de Van der Waals (fisisorción).

Ánodo: Electrodo donde ocurre la reacción de oxidación del combustible.

Cátodo: Electrodo donde ocurre la reacción de reducción del oxidante.

Celda de combustible: Dispositivo electroquímico semejante a las baterías de almacenaje, que convierte directamente la energía química en electricidad de tipo continua. Se caracterizan por ser dispositivos con emisiones contaminantes bajas o nulas.

Corriente eléctrica: Es la circulación de cargas eléctricas como iones o electrones a través de un material conductor que puede ser denominado electrolito o electrodo, respectivamente.

Crossover: Efecto que hace referencia al cruce de combustible del ánodo al cátodo a través de la membrana polimérica.

ABREVIATURAS

ADS: Adsorbidas

CNC: Control numérico computarizado

DEFC: Celda de combustible de etanol directo

DLFC: Celdas de combustible de líquido directo

DMFC: Celda de combustible de metanol directo

EOR: Reacción de oxidación del etanol

MEA: Ensamble membrana-electrodos

MPL: Capa micro porosa

OCV: Voltaje a circuito abierto

ORR: Reacción de reducción del oxígeno

PEM: Membrana de intercambio protónico

PLA: Ácido poli-láctico

SHE: Electrodo estándar de hidrógeno

SOFC: Celda de combustible de óxidos sólidos

1. INTRODUCCIÓN

El cambio climático es una realidad cuyos efectos son cada vez más evidentes. Por su causa se presentan fenómenos meteorológicos extremos, inundaciones, sequías y tormentas cada vez más intensas. En la actualidad es aceptado que estos fenómenos están relacionados con las altas emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera por actividades humanas como la quema de combustibles fósiles para generar energía con fines eléctricos, en calefacción y en transporte (“La energía y el cambio climático — Agencia Europea de Medio Ambiente,” 2017). Dichas actividades también han aumentado la contaminación del aire trayendo consigo efectos negativos en la salud de los humanos, por ejemplo, incrementando la cantidad de enfermedades respiratorias agudas (Lasso Fuentes Juan Carlos, 2014). En este sentido, se estima que las emisiones de CO₂ por actividades antropogénicas alcanzan un 90% de las emisiones a nivel mundial, situación que trae como consecuencia un aumento del calentamiento global y de efectos negativos en la salud (Navarro Yerga, 2017).

Teniendo en cuenta lo anterior, tanto en el contexto energético como ambiental, es indudable la necesidad de aprovechar las fuentes de energía renovable y de desarrollar dispositivos para la conversión de esta energía en trabajo útil de forma eficiente y eficaz. Las celdas de combustible permiten la conversión de energía química de un combustible directamente en energía eléctrica siendo una prominente alternativa en múltiples aplicaciones según el tipo de celda utilizada. En el caso específico de las celdas a combustible que operan por debajo de 100 °C, hay una serie de ventajas como presentar bajas emisiones, no producir ruido por no tener partes móviles, ser versátiles en cuanto al tipo de combustible a usar, tiempo de arranque corto, no requieren de sistemas auxiliares para procesar el combustible y poseer una alta eficiencia termodinámica

(Pereira, Falcão, Oliveira, & Pinto, 2014)(Ruiz Morales, Peña Martínez, Pérez Coll, & Marrero López, 2006). Las celdas más conocidas de este tipo son las celdas de combustible de hidrógeno, que constan principalmente de un electrolito polimérico sólido para el transporte de iones y dos electrodos (ánodo y cátodo) que se sitúan a lado y lado de la membrana (Martínez Vázquez, 2015). El inconveniente con este tipo de celdas es precisamente su combustible: el hidrógeno, que es gaseoso presenta problemas de obtención, manejo, almacenamiento y transporte, lo que ha llevado a la búsqueda de combustibles líquidos para sustituirlo (Hoyos, Sanchez, & Gonzalez, 2007).

Las celdas de combustible de líquido directo (direct liquid fuel cells, DLFC), como su nombre lo indica, utilizan combustibles líquidos sin un paso de reformado, tienen un diseño compacto y ofrecen una alta densidad de energía, incluso superior a las baterías recargables (Pereira et al., 2014), siendo ideales para su uso en medios de transporte y dispositivos electrónicos portátiles (González-Huerta, Leyva, & Solorza-Feria, 2004). El uso de combustibles líquidos tiene ventajas adicionales por tener densidades de energía del orden de los 600 W h kg^{-1} , valor superior a los polímeros de ion litio de baterías convencionales, por lo que las DLFC deberían alcanzar tiempos más largos de conversión de energía en teléfonos móviles y computadores portátiles (Ong, Kamarudin, & Basri, 2017). Entre los alcoholes más utilizados como combustibles para las DLFC están el metanol y etanol, por poseer características como una alta densidad energética, facilidad para obtener, almacenar, transportar y manipular. Sin embargo, el metanol es tóxico para los seres humanos, es volátil, inflamable y no renovable. Así, el etanol se convierte en una mejor alternativa debido a que no es tóxico, no es costoso, presenta alta solubilidad en electrolitos acuosos, es un biocombustible renovable ya que se puede producir, por ejemplo por fermentación de caña de azúcar (Badwal, Giddey, Kulkarni, Goel, & Basu, 2015); además el etanol tiene mayor densidad de energía (8.0 kW h kg^{-1}) que el metanol (6.1 kW h kg^{-1})(An, Zhao, & Li, 2015) que puede ser

comparable a la densidad energética de la gasolina de 10 a 11 kW h kg⁻¹ (Lamy et al., 2002). Otra característica tan importante como lo dicho anteriormente para desarrollar tecnológicamente las DLFCs alimentadas con etanol es su alta eficiencia teórica del 96.9% de acuerdo a consideraciones termodinámicas, asumiendo su completa oxidación a CO₂ (ecuación 6, sección 3.3). Por lo tanto, las celdas de combustible de etanol directo (direct ethanol fuel cells, DEFCs) se postulan como una tecnología muy atractiva. Sin embargo, las DEFC representan varios desafíos. Uno de ellos es que se debe mejorar la lenta cinética de las reacciones tanto en el ánodo como en el cátodo, siendo una de las razones que el enlace carbono-carbono es difícil de romper, lo que conlleva a la formación de compuestos intermedios como el ácido acético y acetaldehído (Hitmi, Lamy, Belgsir, Léger, & Lezna, 1994). Para mejorar la velocidad de reacción es necesario que los electrodos contengan materiales electro-catalizadores como son las nano-partículas metálicas basadas en platino y soportadas en materiales carbonosos, entre muchos otros tipos de materiales que están en constante desarrollo (Ocampo-Restrepo, Calderón-Cárdenas, & Lizcano-Valbuena, 2017). Sin embargo, el envenenamiento del catalizador por cuenta de la formación de intermedios fuertemente adsorbidos como el CO_{ads}, entre otros, sobre superficies de Pt/C es un problema a resolver (Rizo, Lázaro, Pastor, & García, 2016).

Otros desafíos que se presentan en las DEFC tienen que ver con el cruce de combustible a través de la membrana polimérica, inadecuada difusión de los reactivos y productos dentro del sistema, flujo no homogéneo de las especies químicas, acumulación de agua en el cátodo, caídas de presión, resistencia eléctrica del electrolito polimérico, entre otros (Mendez, 2010)(Comignani, 2018)(Celorrio Remartinez, 2012). Todos estos problemas conllevan la disminución de la eficiencia de la celda y de su tasa de conversión energética, es decir, de la potencia eléctrica que entrega el dispositivo. A su vez, varios parámetros de operación como el flujo de alimentación de

los reactantes, la concentración de etanol, la carga catalítica en los electrodos, la geometría de los canales de alimentación y algunas otras particularidades en el diseño de la celda, están estrechamente relacionados con la dimensión en que los problemas antes mencionados se expresan en el desempeño eléctrico del dispositivo. Por otro lado, la complejidad con la que los diferentes fenómenos de transporte acontecen durante el funcionamiento de la DEFC conlleva fuertes interacciones entre los factores de operación haciendo que la determinación del punto de máxima eficiencia sea muy diferente entre celdas con diseños diferentes. De ahí la importancia de enfatizar en que los factores no afectan de forma independiente el desempeño de estos sistemas electroquímicos. Por el contrario, existe una fuerte interacción entre estos de tal manera que la pérdida de eficiencia del dispositivo no puede cuantificarse como la suma de las contribuciones individuales al desempeño global de la celda.

Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo tiene como objetivos diseñar y construir una DEFC cuyo desempeño electroquímico es optimizado a través de 5 factores experimentales: concentración de etanol, flujo de alimentación de alcohol, carga catalítica en los electrodos y geometría del canal en el ánodo. Los resultados experimentales permiten descartar el último de los factores, resultando en un diseño factorial 2^4 , lo que permitió estimar las interacciones y factores más influyentes en el rendimiento de la celda. Posteriormente, un segundo diseño experimental fue propuesto a fin de encontrar las condiciones que maximizan la eficiencia energética y la potencia de salida.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Optimizar la eficiencia y la potencia eléctrica de una celda de combustible de etanol directo no comercial.

2.2 Objetivos específicos

- Construir y poner en funcionamiento un prototipo de celda de combustible de alcohol directo.
- Cuantificar los efectos de algunos parámetros de operación de la celda (concentración de etanol, flujo de reactantes, geometría de canales y carga catalítica) y la correlación entre estos sobre el desempeño electroquímico de la celda de combustible.
- Especificar las condiciones de operación de la DEFC que produzcan la máxima eficiencia y potencia eléctrica.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Generalidades de las celdas a combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos en donde se lleva a cabo una reacción química global entre un combustible y un oxidante que son alimentados continuamente, generando corriente eléctrica, calor y productos de reacción (Celorrio Remartinez, 2012). En términos generales, las celdas están conformadas por dos electrodos porosos y un electrolito que los separa. El combustible y oxidantes empleados, además de la naturaleza de las especies iónicas que se transportan y su dirección, determinan el tipo de celda y los productos de reacción (Rodriguez Varela, Solorza Feria, & Hernández Pacheco, 2010).

Entre las celdas más destacadas se encuentran las de electrolito polimérico sólido (PEM) y la celda de óxidos sólidos (SOFC). Las celdas de tipo PEM operan a temperaturas inferiores a 100 °C y se suelen sub-clasificar de acuerdo al combustible empleado, siendo las celdas de alcohol directo aquellas donde se utiliza principalmente como combustible metanol y etanol (Rodriguez Varela et al., 2010).

3.2 Componentes de una DEFC

La Figura 1 muestra las partes constituyentes de una DEFC que son: el ensamble membrana-electrodos (membrane-electrodes assembly, MEA), platos bipolares, colectores de corriente, sellos y tapas terminales. El MEA es la parte principal de una celda y está constituido por dos electrodos denominados ánodo y cátodo que realmente son capas de catalizador soportado en tela de carbón, que se ubican a lado y lado del electrolito (Grande Ruiz, 2014) (membrana de intercambio

protónico, PEM) para formar una especie de sándwich. Los electrodos deben constituirse por un material carbonoso que tenga una alta conductividad electrónica, como el tejido de carbono, impregnado por dos capas porosas: una difusora y otra catalítica. La capa difusora juega un papel muy importante ya que ayuda a la difusión de especies a nivel de los sitios catalíticos, así como en la remoción del agua para evitar que se inunde el electrodo. La capa catalítica sirve de soporte para anclar partículas metálicas a base de platino que sirven de catalizadores para que se lleven a cabo las reacciones de electro-oxidación y electro-reducción. En los electrodos ocurren diversos fenómenos de transporte de masa necesarios para el buen funcionamiento de la celda: i) Transporte de los protones desde la membrana al catalizador; ii) Transporte de los electrones desde el colector de corriente hasta el catalizador a través de la capa de difusión; y iii) Transporte de los reactivos y productos hasta y desde el catalizador, respectivamente (Celorrio Remartinez, 2012).

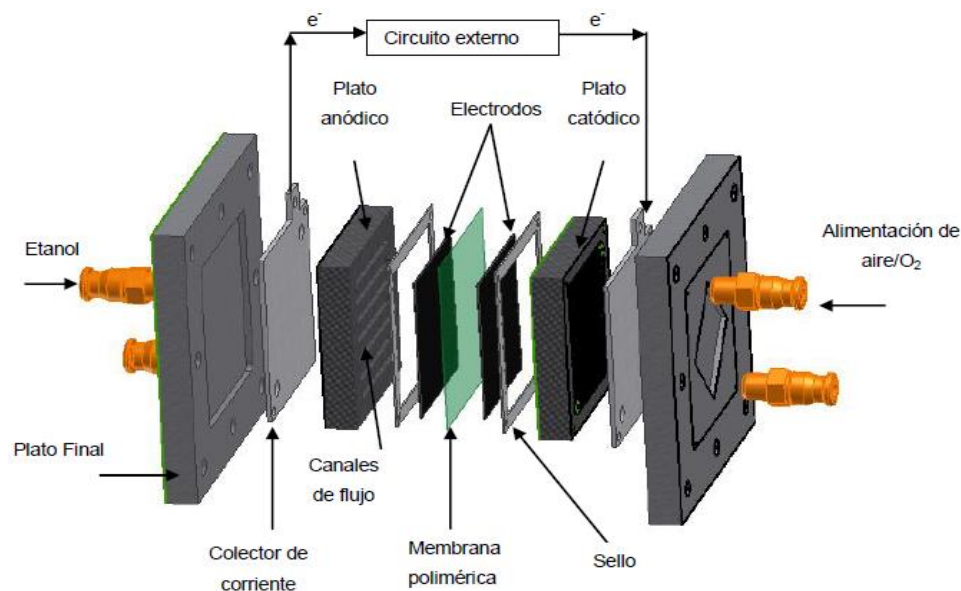


Figura 1. Partes principales de una celda a combustible. Tomado de: Moreno Jiménez 2015.

El electrolito es un polímero sólido, generalmente Nafion (Cedeño, 2013) que se caracteriza por poseer una alta conductividad iónica y mínima conductividad electrónica ya que su función principal es transportar protones H^+ (Asteazaran, 2019). Los platos bipolares generalmente realizados en grafito por su pureza, conducción de electricidad y buena estabilidad química, ayudan a dar soporte al MEA y permiten el transporte de electrones hacia el terminal catódico; de igual manera, permiten la distribución de los reactantes a través de los canales de flujo por todo el área activa y previenen fugas (Moreno Jiménez, 2015). Por su parte, Los colectores de corriente, recolectan los electrones producidos durante las reacciones electroquímicas del ánodo hacia el cátodo. Generalmente son elaborados con materiales que tengan una alta conductividad eléctrica como cobre o aluminio. Los sellos se elaboran generalmente, con materiales que sean aislantes y que tengan estabilidad química a largo plazo, ya que sus principales funciones es evitar fugas de reactivos al ambiente, evitar que se mezcle el combustible con el oxidante y separar eléctricamente las placas colectoras (Asteazaran, 2019). Finalmente, los platos o placas terminales deben ser resistentes a la corrosión, tener resistencia a la compresión, de bajo costo y baja densidad, por esta razón se suele utilizar polímeros como acrílico para su elaboración. La función que cumple este componente es dar soporte mecánico a la celda, compactarla y mantener unidos todos los componentes de la celda (Del Rio Rivera, 2012).

3.3 Principio de funcionamiento de una DEFC, reacciones y consideraciones termodinámicas

En las DEFCs, se suministra una solución acuosa de etanol en el ánodo, donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del etanol (ethanol oxidation reaction, EOR) en la superficie del catalizador, generando como productos acetaldehído, ácido acético, CO_2 , protones y electrones.

En el cátodo, se suministra O_2 puro o aire, el cual reacciona con los protones provenientes del ánodo que atraviesan la membrana de intercambio protónico para producir agua, lo que se conoce como reacción de reducción del oxígeno (oxygen reduction reaction, ORR), mientras que los electrones fluyen a través del circuito externo hacia el cátodo produciendo corriente. El electrolito separa el ánodo del cátodo, pero permite el flujo de iones entre los electrodos (Jiang & Sun, 2009). La Figura 2 muestra un esquema de funcionamiento de una DEFC.

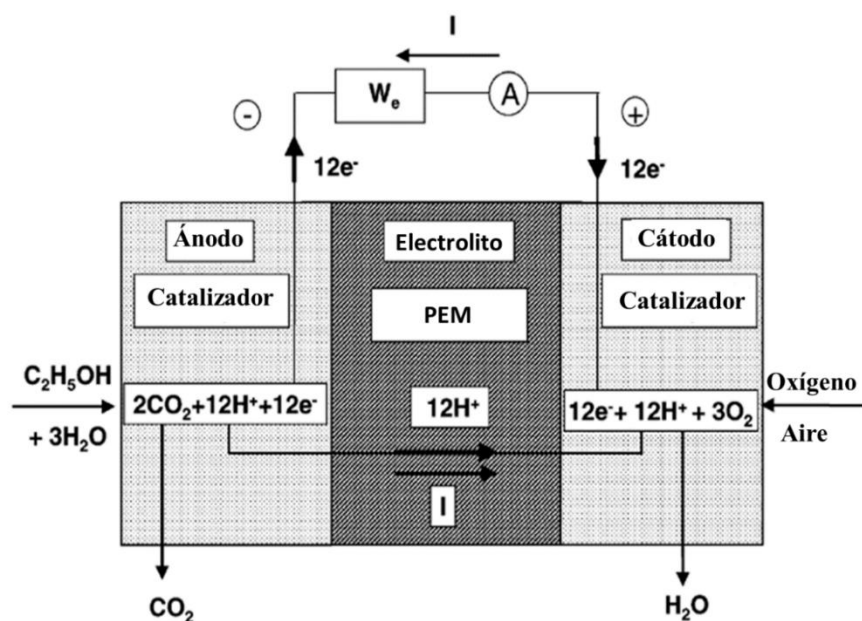


Figura 2. Esquema del principio de funcionamiento de una DEFC. Tomado de: Lamy y colaboradores 2002.

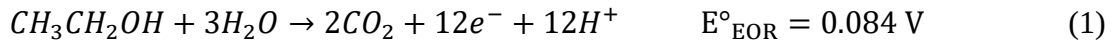
La producción de energía eléctrica, como corriente continua, se genera por medio de una conversión directa de energía química en energía eléctrica sin la necesidad de ningún proceso directo de combustión, debido a que la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos diferentes. Por lo tanto, la eficiencia energética teórica es mayor que la que se obtiene en las máquinas térmicas, ya que éstas últimas presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot (Celorrio Remartinez, 2012). Sin embargo, el desempeño global

está fuertemente afectado por la velocidad y selectividad de la EOR y de la ORR, siendo determinantes en la potencia eléctrica alcanzada (Bard, Faulkner, Swain, & Robey, 2001).

De acuerdo a la cinética de reacción del etanol se pueden presentar tres posibilidades dando origen a diferentes productos.

Posibilidad 1. El etanol reacciona produciendo H_2O y CO_2 donde se liberan 12 electrones.

Las reacciones 1 y 2 corresponden con la EOR y la ORR en medio ácido, respectivamente. Los valores de los potenciales estándar de éstas semirreacciones están referidos al electrodo estándar de hidrógeno (Standard Hydrogen Electrode, SHE)(Jiang & Sun, 2009).



La reacción global está dada por:



Para calcular el potencial ideal de este proceso es necesario determinar la variación de la energía libre de Gibbs

$$\Delta G^\circ = \{3\Delta G_f^\circ(H_2O) + 2\Delta G_f^\circ(CO_2)\} - \{\Delta G_f^\circ(CH_3CH_2OH) + 3\Delta G_f^\circ(O_2)\} = -1325.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (4)$$

Ahora, es posible calcular el potencial ideal de la celda asumiendo condiciones estándar, usando la siguiente ecuación

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{12F} = 1.229 - 0.084 = 1.14 \text{ V} \quad (5)$$

donde 12 es el número de electrones liberados y F es la constante de Faraday que tiene un valor de 96485 C/mol (Souza, Gomes, & Bortoli, 2018). En el caso ideal de un convertidor

electroquímico como una celda de combustible, el cambio en la energía de Gibbs de la reacción, ΔG° , está disponible como energía eléctrica útil a la temperatura de la conversión. Por tanto, la eficiencia ideal de una celda de combustible, que funciona reversiblemente en condiciones estándar, es (EG&G Technical Services, 2004):

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{-1325.3 \frac{kJ}{mol}}{-1366.8 \frac{kJ}{mol}} = 0.969 \quad (6)$$

donde, ΔH° es la entalpía de la reacción descrita en la ecuación 3.

El signo de ΔG° indica que la reacción es favorecida termodinámicamente en condiciones estándar debido principalmente a la contribución del término entálpico que se impone sobre el término entrópico. Los valores de ΔG° y ΔH° sirven para definir la eficiencia termodinámica intrínseca de la celda cuando no hay corriente eléctrica, es decir, cuando el sistema está en equilibrio electroquímico (EG&G Technical Services, 2004). El valor teórico de 0.969 representa la máxima eficiencia que puede alcanzar cualquier dispositivo que realice la transformación directa de la energía química almacenada en el etanol, asumiendo su completa oxidación a CO_2 .

Posibilidad 2. El etanol reacciona produciendo ácido acético, agua y 4 electrones.



Posibilidad 3. El etanol puede reaccionar formando acetaldehído y agua. En este proceso se liberan 2 electrones.



La formación cualquiera de los subproductos indicados en las reacciones 7 y 8 disminuye la eficiencia energética que puede ser calculada en referencia a la reacción 3 de formación de CO_2 .

Es decir, haciendo la relación entre el ΔG° obtenido en la reacción 7 u 8 y el ΔH° de la reacción 3. Los resultados de estos cálculos se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de ΔG° , E° y ε_i para la oxidación de etanol según los 3 procesos posibles.

Posibilidad	ΔG° (kJ/mol)	E° (V)	ε_i
1	-1325.3	1.14	0.97
2	-452.2	1.17	0.33
3	-189.9	0.98	0.14

Estos resultados dan indicios del origen de una de las causales de pérdida energética en las DEFCs. Otra manera de interpretar esta situación es a través la disminución del potencial estándar cuando se forma ácido acético y acetaldehído.

3.4 Técnicas de caracterización de una celda a combustible

Las técnicas de caracterización para celdas de combustible sirven para evaluar experimentalmente el comportamiento del dispositivo, ya que de esta manera se puede determinar el rendimiento; de igual manera, estas técnicas permiten comparar distintos dispositivos de celdas de combustible (Ramiro, 2015). Entre las técnicas experimentales que se utilizan para caracterizar las celdas a combustible están las curvas de polarización y la espectroscopía de impedancia electroquímica. Esta última es una herramienta poderosa; sin embargo, no es fácil interpretar los espectros de impedancia en términos de los fenómenos que ocurren y los componentes de las

celdas (Lennart, Araya, Juhl, & Knudsen, 2017). A continuación, se describen los aspectos principales de las curvas de polarización y las curvas de potencia.

3.4.1 Curvas de polarización

Las curvas de polarización son gráficas sencillas y prácticas que se realizan mientras funciona el dispositivo, en las cuales se representa el voltaje versus la densidad de corriente expresada por unidad de superficie, esto con el fin de comparar los resultados con otros dispositivos y que las variables a comparar no dependan del tamaño del dispositivo. Estas representaciones permiten evaluar de modo cuantitativo y cualitativo el desempeño global de las celdas a combustible (Ramiro, 2015)(Gallego, 2013).

3.4.1.1 Aspecto de una curva de polarización

Idealmente, el voltaje que proporciona una celda debería ser independiente de la densidad de corriente; sin embargo, experimentalmente el valor que se obtiene es menor y cae a medida que aumenta la densidad de corriente (Ramiro, 2015). Los sobrepotenciales observados están asociados con pérdidas de eficiencia, que pueden ser clasificadas según tres regiones características en la curva. Estas regiones corresponden con: i) Pérdidas por activación; ii) Pérdidas óhmicas; y iii) Pérdidas por transporte de masa. La Figura 3 muestra un esquema de una curva de polarización con las tres regiones descritas.

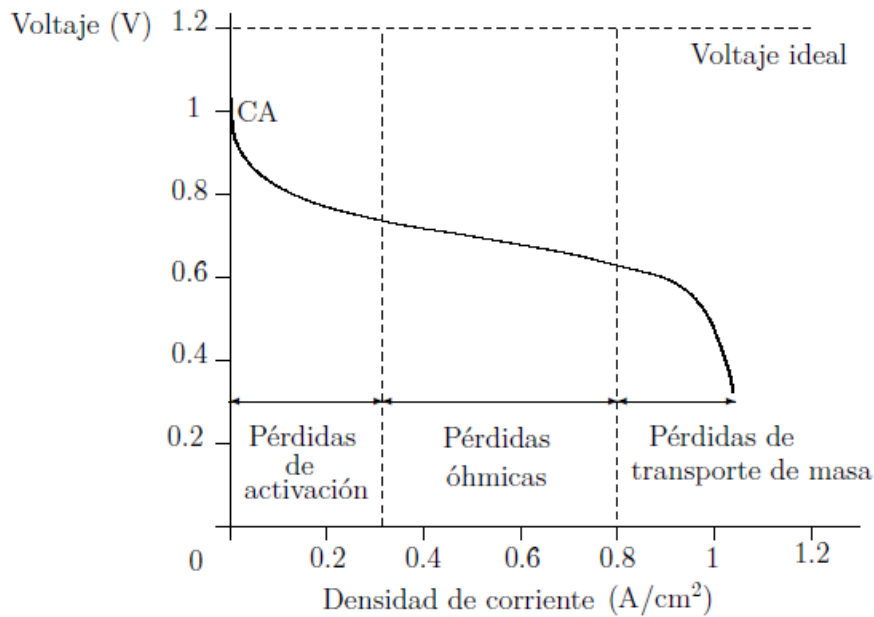


Figura 3. Curva de polarización de una celda a combustible con las tres regiones características de las pérdidas por sobrepotencial. Tomado de: Gallego 2013.

i. **Pérdidas por activación:** Es la primera región que indica pérdidas de rendimiento por la cinética de reacción lenta en el ánodo y el cátodo. Las pérdidas por activación están relacionadas con la barrera de energía de activación entre los reactantes y esta principalmente en función de la temperatura, presión, concentración y las propiedades de los materiales empleados como electrodos. Dicho de otro modo, parte del voltaje generado se utiliza para dar inicio a la reacción química que transfiere electrones hacia o desde un electrodo a otro (Kuo, 2016). Para reducir estas pérdidas se trabaja principalmente en el diseño de catalizadores así como también en la carga catalítica (Diana Constanza Orozco Gallo, 2012).

ii. **Pérdidas óhmicas:** segunda región que representa las pérdidas ocasionadas por la resistencia al flujo de electrones a través de los materiales utilizados en los componentes de la celda como electrodos, placas bipolares, interconectores y cualquier otro componente por donde

fluyen los electrones (Kuo, 2016). Sin embargo, la resistencia iónica de la membrana electrolítica es quizá el factor que más contribuye al sobrepotencial ya que los iones con carga positiva son de mayor masa y tamaño por lo que su transporte no es tan eficiente como el de los electrones (Gallego, 2013). Estudios se enfocan en las mejoras en la membrana y en los métodos de ensamble para minimizar las pérdidas (Diana Constanza Orozco Gallo, 2012).

iii. **Pérdidas por transporte de masa:** En esta región se representa la resistencia que encuentra a su paso los reactantes y los productos de reacción en los platos bipolares y los electrodos. En este caso, es indispensable conocer los mecanismos de transporte de estas sustancias como es la difusión y convección durante la operación de una celda de combustible para minimizar las pérdidas. Para evitar este tipo de pérdidas se debe hacer un buen diseño de canales de alimentación, utilizar electrodos con alta porosidad y escoger materiales que sean buenos conductores (Gallego, 2013).

El desempeño de la celda depende de la concentración de los reactantes en la capa catalítica, y no de su concentración en la entrada de alimentación, de manera que un defecto en la alimentación, así como un exceso en los productos resultantes, pueden perjudicar el funcionamiento del dispositivo. Las pérdidas por transporte de masa se pueden corregir variando la concentración y el flujo de suministro de los reactantes, modificando las superficies de contacto como capas difusoras, capas catalíticas y las estructuras de flujo que tienen que atravesar los reactantes para llegar al catalizador (Gil, 2014)(Diana Constanza Orozco Gallo, 2012).

3.4.2 Eficiencia de las DEFC

En la práctica, una celda de combustible opera en condiciones fuera del equilibrio termodinámico. Esto conlleva a una inevitable disminución de la eficiencia de la celda a valores de eficiencia global ε_0 , por debajo del valor teórico ε_i . Esta disminución es resultado de pérdidas de energía durante el proceso de conversión y su manifestación eléctrica es la disminución en la diferencia de potencial entre los electrodos y una baja corriente eléctrica. En este sentido, varias definiciones para determinar la eficiencia operacional de una celda de combustible pueden encontrarse en la literatura (Hamnett, 2010). Entre ellas se destacan, la eficiencia de utilización del combustible ($\varepsilon_{\text{fuel}}$) y la eficiencia voltaica (ε_V):

$$\varepsilon_{\text{fuel}} = \frac{i_{\text{cell}}}{12 F \frac{dn_{\text{fuel}}}{dt}} \quad (9)$$

$$\varepsilon_V = \frac{E_{\text{cell}}}{E_{\text{cell,eq}}} \quad (10)$$

donde, i_{cell} es la corriente eléctrica obtenida del sistema, F es la constante de Faraday, $\frac{dn_{\text{fuel}}}{dt}$ es la velocidad de alimentación anódica expresada en moles de etanol por segundo, E_{cell} es el voltaje medido durante la operación de la celda y $E_{\text{cell,eq}}$ es el voltaje en condiciones de equilibrio electroquímico y asumiendo la total oxidación de etanol a CO_2 y agua. Por consiguiente, la eficiencia energética queda definida por el producto:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{fuel}} \varepsilon_V \quad (11)$$

Debido a los problemas electrocinéticos de las celdas de combustible anteriormente mencionados, la eficiencia ε_0 es mucho menor que ε_i . Por otro lado, E_{cell} y i_{cell} están relacionados

a través de la impedancia del sistema Z_{cell} , por lo que es común estudiar el desempeño de la celda usando únicamente la eficiencia voltaica.

Por tanto, la diferencia entre $E_{\text{cell,eq}}$ y E_{cell} , conocida como sobrepotencial η , también es usualmente usada como indicador de las pérdidas de energía durante la operación de la celda (Rodriguez Varela et al., 2010):

$$\eta = E_{\text{cell,eq}} - E_{\text{cell}} \quad (12)$$

De esta manera, los problemas electro-cinéticos en la celda de combustible pueden estimarse en términos del η , que a su vez puede dividirse de acuerdo a tres contribuciones:

$$\eta = \eta_a + \eta_R + \eta_{tm} \quad (13)$$

donde η_a es el sobrepotencial por activación, η_R el sobrepotencial por resistencia o caída óhmica y η_{tm} es el sobrepotencial por transporte de masa. Cada uno de los sobrepotenciales presenta una contribución dominante en las diferentes etapas del proceso de operación de la celda. En las DEFCs el sobrepotencial η_R surge principalmente por la resistencia a la conducción protónica desde el ánodo hasta el cátodo a través del electrolito. El sobrepotencial η_{tm} predomina a densidades de corriente altas, y se debe principalmente a la dificultad en mantener un rápido transporte de las sustancias hasta la superficie del electrodo. Finalmente, el sobrepotencial η_a predomina cuando la corriente en el sistema es pequeña y tiene un comportamiento semi-exponencial, principalmente por dificultades cinéticas en las reacciones en los electrodos, incluyendo el requerimiento que impone la energía de activación de los diferentes pasos de reacción.

Debido a la dificultad para determinar el $E_{\text{cell,eq}}$ en una reacción de múltiples pasos, en este trabajo se va a utilizar una definición alternativa para la eficiencia voltaica, en la que el valor de $E_{\text{cell,eq}}$ se sustituye por el voltaje de circuito abierto (open circuit voltage, OCV):

$$\varepsilon_V = \frac{E_{\text{cell}}}{OCV} \quad (14)$$

El OCV también corresponde con un voltaje en condiciones de equilibrio, pero a diferencia del voltaje $E_{\text{cell,eq}}$, el OCV no es específico para un producto de reacción en particular y se puede obtener fácilmente a través de una medición experimental directa. Por consiguiente, los sobrepotenciales mencionados en este trabajo corresponden con la diferencia aritmética entre el OCV y el voltaje E_{cell} .

3.5 Diseño estadístico factorial 2^k

Este tipo de diseño experimental tiene como ventaja el permitir al experimentador identificar aquellos factores (independientes) e interacciones potencialmente importantes entre los factores a evaluar usando solo dos niveles de estudio para cada variable. Los diseños factoriales 2^K generalmente se usan en las primeras etapas de experimentación para realizar un diagnóstico preliminar a una investigación más detallada (C. Montgomery, 2004)(Kuehl, 2001).

3.6 Optimización multi-respuesta

Después de la evaluación exploratoria de la respuesta del sistema, en que se determinan los factores y sus interacciones más significativas, es posible realizar un diseño más específico que incluya niveles de evaluación adicionales para cada factor. Existen múltiples opciones que se

pueden ajustarse a las particularidades del estudio experimental. No obstante, dos requisitos importantes para establecer qué experimentos son posibles son la rotabilidad y la ortogonalidad, para garantizar estos requisitos es posible asistirse de software especializados como *Statgraphics*.

En muchos casos se requiere optimizar un proceso en función de varias variables de respuesta para encontrar un punto deseable que mejore la calidad y las propiedades de dicho proceso. Si solo se optimiza el proceso en función de una sola variable de respuesta se pueden presentar condiciones inadecuadas para otras características. Por las razones antes expuestas es importante contar con técnicas que permitan, en lo posible, optimizar simultáneamente todas las respuestas de interés.

Uno de los inconvenientes de la optimización simultánea se debe a que los óptimos individuales no tienen las mismas combinaciones de los factores de control ($X_1, X_2, \dots, X_n$). Esto conlleva la necesidad de encontrar una solución compromiso, donde todas las variables de respuesta tengan un nivel satisfactorio, a esta solución se le llama óptimo simultáneo (Pulido & Salazar, 2008).

Para los casos en que se tiene más de una variable de respuesta se tienen varios métodos matemáticos que permiten realizar una optimización multi-respuesta. Entre estos se encuentra la función de distancia, la función de pérdida y la función de deseabilidad de cada variable de respuesta. En este trabajo se aplicará el método de la función de deseabilidad debido a que es una propuesta que la mayoría de los paquetes estadísticos la incluyen por su facilidad operativa y su alta eficiencia para encontrar un punto óptimo adecuado.

El método consiste en definir una función de factores en el espacio que estime una deseabilidad global (D) de un proceso o producto en cada punto, lo cual, permite transformar un problema de optimización multivariado a uno univariado. Al maximizar D se obtiene el punto óptimo

satisfactorio. Para obtener D es necesario que las variables de respuesta tengan la misma escala, esto se realiza calculando las deseabilidades individuales de cada variable de respuesta que varía en el intervalo [0,1]. En este trabajo se requiere maximizar cada una de las variables de respuesta; por ende, se utilizó la siguiente expresión para calcular las deseabilidades individuales.

$$d_i x = \left[\frac{Y_i - EI_i}{T_i - EI_i} \right]^s \quad (15)$$

donde EI_i es el límite de especificación inferior y T_i es el valor objetivo o valor más deseable. El valor de s cuando no se tiene idea de grados de deseabilidad se recomienda que sea 1, esto sugiere un aumento lineal de la deseabilidad hacia el valor objetivo.

Calculadas todas las m deseabilidades individuales sobre un punto x , la deseabilidad global de x se define por la media geométrica ponderada:

$$D = (d_1^{w_1} x d_2^{w_2} x \dots x d_m^{w_m})^{1/\sum w_i} \quad (16)$$

donde w_i son los pesos constantes que permiten balancear las variables de respuesta de acuerdo a su importancia relativa, si todas las variables de respuesta tienen la misma importancia $w_i = 1$ para $i = 1, 2, \dots, m$, donde D toma la forma:

$$D = \sqrt[n]{d_1 x d_2 x \dots x d_n} \quad (17)$$

Si d_i es igual a 1 significa que la variable de respuesta Y_i toma un valor máximo deseable, por el contrario, si su valor es cero la respuesta predice un valor inaceptable y en este caso la deseabilidad global D también es cero, lo que indicaría que todo el proceso o producto es inaceptable (Pulido & Salazar, 2008)(Domínguez Domínguez & Castaño Tostado, 2010).

4. ESTADO DEL ARTE

Como se mencionó anteriormente el desarrollo científico-tecnológico de las DEFCs debe considerar y superar varios problemas. Entre ellos, la lenta e incompleta reacción anódica sobre electrodos basados en Pt o Pd que son dos de los metales más usados tanto para la reacción de electro-oxidación de etanol (EOR) y la reacción de electro-reducción de oxígeno (ORR) (Akhairi & Kamarudin, 2016). Estos metales nobles y sus mezclas con otros metales se preparan como nanopartículas soportadas sobre una matriz carbonosa. Sin embargo, sus actividades catalíticas se afectan porque, dada la complejidad de los mecanismos de reacción, existen diversas rutas que producen otras especies además del CO_2 que es el producto deseado porque permite la mayor eficiencia Coulombica al producir 12 electrones por molécula (Camara & Iwasita, 2005), mientras la formación de acetaldehído y ácido acético producen 2 y 4 electrones por molécula, respectivamente (Tabla 1) (Wang, Zou, & Cai, 2015);(Lai et al., 2010). La dificultad en la ruptura del enlace C–C se suma a los problemas de selectividad de los catalizadores y a otros inconvenientes asociados con la disminución de la actividad catalítica por la formación de especies intermedias fuertemente adsorbidas como CO_{ads} y especies acetil que bloquean los sitios activos del Pt (Ocampo-Restrepo et al., 2017). La desorción de estos venenos catalíticos conlleva altos sobrepotenciales anódicos alcanzando valores hasta 20 veces mayores que en el caso de la reacción de electro-oxidación de H_2 que se lleva a cabo en las celdas H_2/O_2 , aún a bajas densidades de corriente (Rodriguez Varela et al., 2010);(Aricò, Srinivasan, & Antonucci, 2001).

Respecto a la reacción catódica, la ORR involucra, idealmente, la transferencia de 4 electrones para formar agua (Badwal et al., 2015). Sin embargo, esta reacción también presenta inconvenientes de selectividad dado que, en medio ácido, también puede ocurrir la formación de

H₂O₂ con la transferencia de 2 electrones (Panchenko, Koper, Shubina, Mitchell, & Roduner, 2004). Además, presenta una cinética quizá tan lenta como la EOR. Esto conduce a un alto sobrepotencial para esta reacción el cual está asociado con la alta energía que requiere el doble enlace del oxígeno para ser disociado (Rodriguez Varela et al., 2010).

Otro aspecto que afecta el desempeño de las celdas alimentadas con combustibles líquidos es la alta tasa de cruzamiento de las moléculas orgánicas y/o intermedios de reacción a través de las membranas poliméricas hacia el cátodo. Esta situación, conocida como efecto ‘crossover’, consecuentemente implica la presencia de pequeñas cantidades de alcohol en el lado catódico de la celda que afecta también la actividad de los catalizadores utilizados para la ORR generando un potencial mixto. Esta situación disminuye drásticamente la eficiencia eléctrica de la celda y conlleva además una significativa pérdida de combustible. Varias alternativas han sido propuestas para reducir el efecto de crossover en celdas de combustible: i) El desarrollo de membranas que puedan operar a altas temperaturas, incrementando la tasa de oxidación de la sustancia orgánica, o el uso de membranas compuestas conteniendo aditivos inorgánicos que disminuyan la permeabilidad a los combustibles líquidos; ii) La modificación de la superficie de membranas disponibles comercialmente por deposición de una barrera polimérica, su exposición a un haz de electrones, o el depósito de poli-electrolitos complejos en su superficie; y iii) El desarrollo de catalizadores para cátodos tolerantes a combustibles con alta actividad catalítica para la ORR (Varela & Savadogo, 2008). No obstante, mientras ninguna de estas alternativas sea viable, se requiere mitigar el efecto con la determinación experimental en las condiciones de operación que consigan reducir la permeabilidad del combustible, modificando ya sea la concentración del combustible o la temperatura.

Cuando la celda está en funcionamiento el consumo de etanol, oxígeno y agua, conlleva a una reducción de la concentración de cada especie en la capa catalítica, lo que a su vez resulta en una pérdida notable de voltaje. Cuando la concentración de los reactivos se aproxima a cero debido a problemas en el transporte de los reactivos desde los canales de flujo a la capa catalítica se presenta lo que se conoce como corriente limitante, donde el voltaje cae a cero. Este fenómeno se presenta por el cruce de combustible a través de la membrana desde el ánodo al cátodo, insuficiente concentración y distribución de las especies reaccionantes en la capa catalítica de los electrodos e ineficaz eliminación de los productos de reacción. En el caso del ánodo es necesario lograr una distribución uniforme del combustible en todo el electrodo y mantener una concentración adecuada en la capa catalítica (An & Zhao, 2017), de modo que se reduzca el cruce del alcohol y las pérdidas de concentración a lo largo de los canales de flujo logrando maximizar el rendimiento de la celda (Zhao, Xu, Chen, & Yang, 2009). Adicionalmente, en el ánodo, como producto de la oxidación del combustible en el electrodo, se genera CO_2 que tiende a incrementarse a altas densidades de corriente y por ende se acumula en los canales de flujo dificultando el transporte del alcohol hasta la capa catalítica, así mismo provoca una mayor presión en el canal de flujo del ánodo y un mayor efecto crossover. Por consiguiente, la eliminación de CO_2 tanto del catalizador como de los canales de flujo debe ser eficiente para disponer de una adecuada área superficial. Este inconveniente se debe solventar investigando las características del flujo de gas y solución de alcohol en los canales de flujo lo cual es esencial para un bien diseño y optimización de una DEFC (Yang, Zhao, & Ye, 2005).

En el cátodo, el oxígeno es transportado del canal de flujo hasta la capa difusora y luego a la capa catalítica y el producto (agua), debe transportarse hasta el canal de flujo y posteriormente ser eliminada de la celda. Si la eliminación del agua es demasiado baja, el agua se acumula inundando

el cátodo, este hecho aumenta la resistencia de transferencia de masa de oxígeno y disminuye el voltaje de la celda. Caso contrario al ánodo en el cátodo no es posible mitigar el problema variando la concentración de oxígeno, sino que es recomendable mejorar la distribución del oxígeno en la superficie activa de contacto y lograr una eficiente eliminación del agua con un buen diseño de los canales de flujo (Zhao et al., 2009).

Sin considerar los problemas anteriormente mencionados es de esperarse que una mayor cantidad de moléculas de etanol sobre la superficie del catalizador anódico y de oxígeno sobre el catalizador catódico sean condiciones deseables para un mejor desempeño electroquímico. No obstante, existe un número limitado de sitios activos sobre la superficie de los catalizadores que a su vez limitará la corriente producida. Adicionalmente, al tener en cuenta las limitaciones en la actividad catalítica intrínseca de los electrodos, las consecuencias del efecto ‘crossover’ y las dificultades de salida de los productos de reacción hacia el exterior de la celda parece razonable que la cantidad de etanol suministrado no pueda aumentarse deliberadamente. Por tanto, en este orden de ideas, el flujo de alimentación de la solución de etanol en el ánodo, la concentración de etanol, la carga catalítica anódica, la carga catalítica catódica y el flujo de alimentación de aire (como fuente de oxígeno en el cátodo), además de la geometría de los canales de alimentación, son condiciones experimentales que deben influir significativamente sobre el desempeño electroquímico de una DEFC, tal como se evalúa en este trabajo. Algunos reportes encontrados en la literatura describen estos efectos.

Alzate y colaboradores (2011), utilizaron una DEFC con área de 5 cm^2 para los electrodos, la carga catalítica en metal fue de 2 mg cm^{-2} y de ionomero Nafion 20% en peso, tanto para el ánodo como el cátodo. El objetivo del trabajo consistió en determinar el efecto del flujo de alimentación de soluciones acuosas en el rango de $0.6 - 5.0 \text{ mL min}^{-1}$ con concentraciones de etanol entre 0.1 y

2.0 mol L⁻¹. Manteniendo una concentración constante de 1 mol L⁻¹, se determinó la máxima densidad de potencia en aproximadamente 10 mW cm⁻² cuando la celda es alimentada con solución de etanol a 0.6 mL min⁻¹, mientras que, a flujos mayores de 1.0 mL min⁻¹ no se observa una variación significativa en el rendimiento del dispositivo. Esto sugiere que el transporte del etanol hasta la superficie del catalizador anódico aumenta con el flujo hasta que la pobre eliminación de los productos de reacción limita el proceso. Respecto al efecto de la concentración de etanol, los autores analizaron dos regiones diferentes en las curvas de polarización. En la región controlada por la cinética de la reacción se observa una densidad de corriente de aproximadamente 15 mA cm⁻² cuando se usa una concentración de 0.1 mol L⁻¹, mientras que a 0.5 mol L⁻¹ la densidad de corriente cae a 6 mA cm⁻². En general, se observó que tanto el voltaje del circuito abierto como el rendimiento de la celda de combustible en la región cinética aumenta con la disminución de la concentración de etanol. El caso contrario ocurre en la región de transferencia de masa, en el que el rendimiento aumenta al aumentar la concentración de etanol hasta 2.0 mol L⁻¹. Con una concentración de etanol muy baja, el rendimiento disminuye repentinamente debido a limitaciones de transferencia de masa. En dicho trabajo (Alzate et al., 2011), también estudiaron el efecto del flujo de oxígeno en el rendimiento de la DEFC. En el estudio se encontró que el rendimiento aumenta al aumentar la velocidad de flujo de oxígeno hasta 300 mL min⁻¹. No obstante, aumentos superiores en el caudal no producen ningún cambio en el rendimiento. El aumento en el OCV y la densidad de potencia máxima con el caudal que se observa inicialmente se debe a una mayor concentración de oxígeno en el cátodo con respecto a los productos que cruzan la membrana desde el ánodo y a un aumento en la tasa de eliminación de sustancias cruzadas que pueden envenenar el catalizador del cátodo.

Medina Ramiro (2015), realizó un trabajo similar en el que estudió el efecto del flujo de alimentación anódica entre 5.0 y 20 mL min⁻¹. A través de las curvas de polarización se encontró que la densidad de corriente incrementa a caudales hasta 10 mL min⁻¹, después del cual no se observan mejoras de desempeño eléctrico. En este caso, los autores sugieren que el aporte de oxígeno en el cátodo es el limitante del proceso impidiendo la reacción de todo el combustible inyectado. Esto se traduce en una caída en la región de la curva de polarización asociada a las pérdidas por transporte de masa. Otro aspecto que se identificó con el análisis de las curvas de polarización fue un aumento en los sobrepotenciales por activación como consecuencia de un mayor efecto ‘crossover’ al aumentar el flujo de solución alcohólica. Medina Ramiro (2015), también evaluó el efecto del caudal del cátodo dejando constantes variables como temperatura (80 °C), caudal del ánodo (10 mL min⁻¹), humedad relativa del cátodo (100%) y concentración de etanol (1 mol L⁻¹). Al aumentar el caudal del cátodo se observa que se alcanzan mayores densidades de corriente y potencia. Sin embargo, todas las curvas llegan a una densidad de corriente de aproximadamente 17 mA cm⁻² en el que se produce un cambio de pendiente en la región que corresponde con las pérdidas asociadas al transporte de masa.

Li y colaboradores (2006), estudiaron los rendimientos de las DEFCs usando diferentes catalizadores anódicos compuestos de mezclas metálicas de Pt/Sn, Pt/Ru y Pt/Ru/Pb, diferentes temperaturas y diferentes concentraciones de etanol. En consonancia con las explicaciones dadas en las investigaciones descritas anteriormente a diferentes concentraciones de alcohol, en las curvas de polarización se observó que a bajas densidades de corriente el rendimiento de la celda con 0.5 mol L⁻¹ de etanol fue mayor que para 1.0 mol L⁻¹, mientras que, a altas densidades de corriente el rendimiento de la celda con etanol 1.0 mol L⁻¹ fue mucho mejor que con etanol 0.5 mol L⁻¹. Además, el OCV de la celda con etanol 0.5 mol L⁻¹ fue significativamente mayor. Otros

estudios sobre el efecto de la concentración de etanol usada como alimento en el ánodo también ratifican estas observaciones.

Heysiattalab y colaboradores (2011), utilizaron soluciones de 0.125, 0.250, 0.375, 0.500 y 1.000 mol L⁻¹ observando un máximo en la densidad de potencia de 16.73 mW cm⁻² a una concentración de 0.5 mol L⁻¹. Concentraciones mayores disminuyen el rendimiento de la celda debido al cruce de etanol. Estos investigadores también mostraron que el aumento de los caudales, hasta 0.10 L min⁻¹ en el ánodo y 0.4 L min⁻¹ en el cátodo, aumenta ligeramente el rendimiento de la celda de combustible como resultado de un mejor transporte de masa en la capa difusora. Por su parte, Saisirirat y colaboradores (2017), estudiaron una microcelda de etanol directo observando que el aumento de las concentraciones de etanol en volumen, en las proporciones de etanol iguales a 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 mL en 60 mL de agua, aumentan la potencia de la celda de forma rápida hasta 7 mL en 60 mL de agua. Después de eso, el rendimiento se reduce gradualmente. Los datos experimentales promedio indican una producción máxima de 13.0473 mW que corresponden con una corriente y voltaje de 17.1953 mA y 0.7574 mV, respectivamente. Azam y colaboradores (2018), también realizaron un estudio paramétrico para investigar el efecto de la concentración de combustible (0.5 – 3.0 mol L⁻¹), temperatura de operación (temperatura ambiente hasta 85 °C), velocidad de flujo de etanol (0.5 – 5.0 mL min⁻¹) y aire (100 – 600 mL min⁻¹) en el rendimiento de una DEFC. Resultados similares a los ya descritos fueron encontrados. Otros trabajos también han realizado estudios sobre el efecto de la concentración de alcohol (0.5 – 5.0 mol L⁻¹) testando variaciones en la configuración de la celda. Ekdharmasuit y colaboradores (2013), trabajaron con diferentes concentraciones de etanol para celdas fabricadas con y sin una capa microporosa en el ánodo. La capa microporosa contribuyó a reducir el efecto ‘crossover’, pero indujo una alta

resistencia a la transferencia de masa, lo que resultó en una lenta EOR en todo el rango de concentraciones estudiado.

A diferencia de los trabajos anteriores en los que cada factor experimental fue evaluado manteniendo los demás factores constantes, Gonzalez Quijano (2011), caracterizó una celda de etanol a través de un diseño experimental con el cual consiguió determinar el punto de máximo rendimiento energético en una superficie de respuesta. Se realizaron 27 pruebas a la celda a diferentes condiciones de temperatura (25, 45 y 75 °C), velocidades de flujo de combustible (1, 2 y 5 mL min⁻¹) y concentraciones de etanol de 1, 2 y 3 mol L⁻¹. El análisis de superficie de respuesta mostró el punto de potencia máxima en torno a 1.58 mW cm⁻², utilizando un flujo de 1 mL min⁻¹, una concentración de 1 mol L⁻¹ y una temperatura de 75 °C.

De acuerdo a lo anterior en el presente trabajo se realizó el estudio del efecto de factores como la concentración de etanol, el flujo de etanol y la carga catalítica sobre el rendimiento de la celda de etanol, mediante la elaboración de un diseño experimental apropiado para optimizar eficiencia y potencia que, además, permite evaluar el efecto en conjunto de los factores más significativos y sus interacciones.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo del prototipo se realizó un diseño de las partes constitutivas de la DEFC antes de la construcción de los colectores de corriente, los dispositivos de alimentación y la confección del MEA. Una vez construido y ensamblado cada prototipo se realizaron diversos experimentos para construir curvas de polarización a partir de las cuales se determinó el OCV, la eficiencia ε_V y la potencia eléctrica máxima obtenida $P_{\text{máx}}$. La cantidad de experimentos y el orden en su ejecución obedecieron a las directrices de dos diseños experimentales planteados a fin de estudiar la correlación entre varios factores operacionales y determinar las condiciones que maximizan la respuesta eléctrica.

5.1 Diseño y construcción de las partes constitutivas de la DEFC

Cada componente fue diseñado utilizando el software *Autodesk Inventor* considerando para la fabricación de miniceldas un área transversal total no mayor a 25 cm². Se optó por celdas de tamaño reducido principalmente para disminuir la cantidad de material catalizador a utilizar en los electrodos, pero haciendo posible la estabilidad mecánica del dispositivo y la manipulación directa y a simple vista de los componentes.

Se consideraron dos configuraciones diferentes para los canales de alimentación: serpentín y paralelo (Figura 7). Los canales fueron inscritos sobre placas de grafito de alta densidad de 2.0 cm² de área geométrica aproximadamente utilizando una máquina fresadora con control numérico computarizado (computer numerical control, CNC). Con estas configuraciones se buscó evaluar el transporte de masa para favorecer la llegada de los reactivos hasta los electrodos y facilitar la

respectiva salida de los productos. Balances de masa y carga preliminares sobre cada proceso electroquímico en las diferentes partes de la celda permitieron restringir la extensión de los canales a 0.25 cm^2 que corresponde con el área transversal de los electrodos en el MEA.

Los colectores de corriente utilizados fueron placas pequeñas rectangulares de acero inoxidable las cuales se situaron en las placas terminales, pero en contacto eléctrico con las placas bipolares. Por su parte, las placas terminales fueron construidas con una impresora 3D usando ácido poliláctico (poly(lactic acid), PLA). La función de estas placas es unir todos los elementos de la celda mediante tornillos y proporcionar una entrada y salida de reactivos y productos. La Figura 4 muestra una imagen de una de las placas metálicas usada como colector de corriente en una de las placas terminales y las placas bipolares construidas.

Para evitar las posibles fugas de los reactantes se emplearon sellos de caucho que se cortaron a fin de adaptarlos a las dimensiones tanto de las placas bipolares como del MEA.

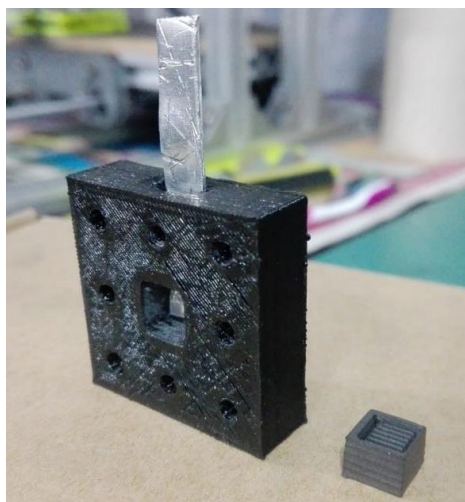


Figura 4. Diseño placas terminales en PLA con el colector de corriente y placas bipolares con los canales de alimentación. Fuente: Esta investigación.

5.2 Condiciones de elaboración del MEA

Los electrodos se manufacturaron pintando una capa difusora y una capa catalítica sobre la superficie de un tejido de carbono de 0.25 cm^2 previamente tratado con HNO_3 a temperatura ambiente y sometido a calentamiento en un horno por 100°C para eliminar humedad.(Fernandes et al., 2012) La tinta difusora se preparó con una mezcla de Nafion, Teflón y polvo de carbón Vulcan, mientras la tinta catalítica se preparó con una mezcla de solución de Nafion y polvo catalítico de Pt 20%. Ambas mezclas fueron dispersadas en un baño ultrasónico antes de depositarlas sobre los tejidos de carbono. La masa de platino nanoparticulado que queda depositado en el electrodo determina su carga catalítica. Por otro lado, una membrana de Nafion 115 de aproximadamente 1.0 cm^2 fue tratada químicamente para eliminar impurezas e hidratarla (Pramanik, Wragg, & Basu, 2008)(Song et al., 2005). Finalmente, la membrana es lavada con agua desionizada y almacenada en un ambiente con alta presión de vapor de agua hasta el momento de la fabricación del MEA.

Una vez preparados los electrodos y la membrana, se compactaron por prensado en caliente a una temperatura de 135°C y presión de 80 kgf cm^{-2} utilizando un sistema hot-press. Estas condiciones son importantes para conseguir un buen contacto entre las fases electrodo-electrolítica y la estabilidad apropiada para un funcionamiento prolongado de la celda. La Figura 5 es una imagen de un MEA obtenido con el procedimiento descrito.



Figura 5. Ensamble membrana-electrodos obtenido según el procedimiento descrito en el texto. Fuente: Esta investigación.

5.3 Mediciones eléctricas en la DEFC

Una vez ensamblado, el dispositivo se ubicó al interior de una caja cerrada para controlar las condiciones de humedad del entorno de la celda y mantener una temperatura de 25 °C usando un sistema de control ON/OFF. Posteriormente, se adaptan los sistemas de alimentación consistentes en el suministro de aire al cátodo con una bomba peristáltica y la inyección controlada de la solución etanólica en el ánodo a través de una bomba de microflujo. La Figura 6 muestra una imagen del montaje experimental y el sistema de registro y almacenamiento de datos de corriente eléctrica y voltaje.

Antes de iniciar las medidas, el sistema se estabilizó durante 17 h conectando una resistencia de 20 k Ω entre los terminales de la celda. Posteriormente el desempeño eléctrico de la celda fue evaluado a través de curvas de polarización. Para ello, se midió el voltaje de la celda a diferentes valores de corriente modulados al conectar diferentes resistencias entre los terminales de la celda con valores crecientes hasta resistencia infinita y luego en sentido inverso. Las resistencias conectadas entre los electrodos se eligen de tal manera que valores altos permiten bajas corrientes y altos voltajes de celda, mientras lo contrario ocurre a resistencias pequeñas. Este ciclo de medidas se repite hasta garantizar reproducibilidad en las curvas obtenidas.

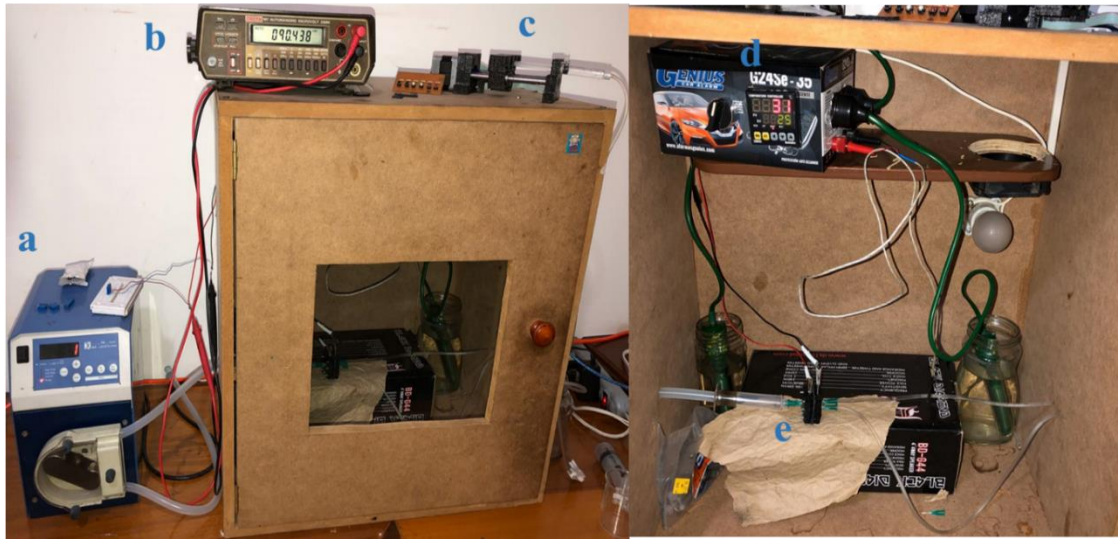


Figura 6. Montaje de la estación de trabajo: a) Bomba peristáltica, b) Multímetro, c) Bomba de microfluído, d) Sensor/controlador de Temperatura, e) DEFC. Fuente: Esta investigación.

La corriente eléctrica se determinó indirectamente a través del cociente entre el voltaje medido y el valor de la resistencia eléctrica:

$$i_{\text{cell}} = \frac{E_{\text{cell}}}{R_{\text{ext}}} \quad (18)$$

donde, R_{ext} es la resistencia eléctrica conectada entre los electrodos de la celda. A partir de las curvas de polarización se pueden construir curvas de potencia eléctrica vs. corriente. Para este fin, se utiliza la ecuación 19 en el cálculo de potencia eléctrica (Hamnett, 2010):

$$P = \frac{dW}{dt} = \frac{dW}{dQ} \times \frac{dQ}{dt} = E_{\text{cell}} \times i_{\text{cell}} \quad (19)$$

donde, W es el trabajo eléctrico producido en el dispositivo durante un tiempo dado y Q es la carga eléctrica que atraviesa la resistencia eléctrica conectada entre los electrodos durante el mismo tiempo. Un segundo experimento es realizado después de determinar las curvas de

polarización. Este experimento consistió en la medición del voltaje por 2 h al conectar una resistencia del mismo valor que maximizó la potencia en los experimentos anteriores.

A partir de las curvas de polarización, tres factores fueron obtenidos como indicadores del desempeño eléctrico de la DEFC: 1) Voltaje en circuito abierto, OCV; 2) Potencia máxima, $P_{\text{máx}}$; y 3) Eficiencia voltaica, ε_V . El OCV corresponde con el punto obtenido a resistencia infinita entre los terminales de la celda en las curvas de polarización. La potencia máxima es obtenida tomando el punto máximo en las curvas de potencia vs. corriente, mientras que la eficiencia voltaica fue determinada con los valores de E_{cell} obtenidos del segundo experimento y utilizando la ecuación 14.

5.4 Evaluación del desempeño eléctrico de la DEFC

El OCV, la $P_{\text{máx}}$ y la eficiencia ε_V fueron escogidos como indicadores del desempeño de la celda y evaluados como funciones de 5 factores experimentales: i) Concentración de la solución de alimentación anódica (M); ii) Flujo de alimentación anódica (F); iii) Carga catalítica en el ánodo (A); iv) Carga catalítica en el cátodo (C); y v) Geometría de los canales en el ánodo (G). Para realizar un sondeo exploratorio de los factores más influyentes, se planteó la realización de un conjunto de experimentos siguiendo un diseño factorial completo 2^K sin contar las posibles repeticiones.

El número de grados de libertad para este diseño es $2^5 = 32$ que permite determinar los coeficientes del siguiente modelo estadístico:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 M + \beta_2 F + \beta_3 A + \beta_4 C + \beta_5 G + \beta_6 MF + \beta_7 MA + \beta_8 MC + \beta_9 MG + \beta_{10} FA + \beta_{11} FC + \beta_{12} FG + \beta_{13} AC + \beta_{14} AG + \beta_{15} CG + \beta_{16} MFA + \beta_{17} MFC + \beta_{18} MFG + \beta_{19} MAC + \beta_{20} M A G + \beta_{21} MCG + \beta_{22} FAC + \beta_{23} FAG + \beta_{24} FCG + \beta_{25} ACG + \beta_{26} MFAC + \beta_{27} MFA G + \beta_{28} MF CG + \beta_{29} MACG + \beta_{30} FACG + \beta_{31} MFACG$$

donde las letras en mayúscula son variables codificadas que representa los factores de estudio, las β son los coeficientes de regresión y Y es la variable de respuesta (OCV, $P_{\text{máx}}$, ε_V)(Pulido & Salazar, 2008). Los factores de estudio y niveles para el diseño se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Factores de estudio considerados en el diseño experimental 2^5 .

Factor	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
Concentración de etanol (M)	0.5 mol L ⁻¹	2.0 mol L ⁻¹
Flujo de alimentación anódica (F)	2.0 µL min ⁻¹	2.5 µL min ⁻¹
Carga catalítica anódica (A)	0.2 mg cm ⁻²	2.0 mg cm ⁻²
Carga catalítica catódica (C)	0.2 mg cm ⁻²	2.0 mg cm ⁻²
Geometría de canales en ánodo (G)	Paralelo	Serpentín

Con base en los resultados que se presentan en la sección 6.1, el factor geometría de canales en ánodo (G) fue eliminado de las variables a considerar. Por lo tanto, el diseño trabajado se redujo a uno factorial 2^4 que genera un total de 16 combinaciones experimentales. Una vez identificados los factores y las correlaciones más influyentes sobre la respuesta eléctrica de la celda se propuso

otro diseño experimental. En el nuevo diseño, se mantuvieron algunos puntos del diseño anterior y se incluyeron niveles adicionales para la concentración de etanol y flujo de alimentación en el ánodo. Esto a fin de incluir términos cuadráticos para definir las condiciones óptimas de operación de la celda. El análisis estadístico se realizó a través del software *Statgraphics Centurion*.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las etapas iniciales del proyecto se diseñó un prototipo de DEFC a partir del cual se construyeron las diferentes partes del dispositivo. Posteriormente, se planteó y realizó un diseño experimental exploratorio cuyos resultados sirvieron de base para un segundo diseño experimental realizado para optimizar la respuesta electroquímica en términos de la potencia máxima obtenida.

6.1 Diseño, construcción y puesta en funcionamiento de la DEFC

Los primeros componentes que se elaboraron fueron las placas bipolares sobre las cuales se inscribieron los canales de alimentación. Inicialmente fueron consideradas las configuraciones serpentín y paralelo para los canales, como se muestra en la Figura 7. No obstante, la celda operando con canales en paralelo en el ánodo presentó fugas de la solución de alimentación que no pudieron ser resueltas y que pueden asignarse a posibles problemas asociados con sobrepresión generada en algunos puntos a lo largo de la trayectoria que sigue el flujo de combustible. Por lo tanto, esta configuración fue descartada entre los factores de evaluación de la celda, optándose por el uso de la configuración en serpentín para todos los experimentos descritos.



Figura 7. Geometría de canales de alimentación sobre las placas bipolares. Izquierda: Configuración en paralelo; Derecha: Configuración en serpentín. Fuente: Esta investigación.

Las placas bipolares se pusieron en contacto con los colectores de corriente en cada una de las placas terminales, como se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Placa terminal, colector de corriente, sello (azul) y placa bipolar con canal en serpentin.

Fuente: Esta investigación.

Los MEAs confeccionados con diferentes cargas catalíticas, según el experimento a realizar, se ubicaron en la mitad de la celda la cual fue sellada usando varios tornillos intentando mantener una fuerza de contacto entre los componentes de la manera más uniforme posible. La Figura 9 muestra una fotografía de la mini-DEFC debidamente ensamblada y conectada a los dispositivos de alimentación y medición.

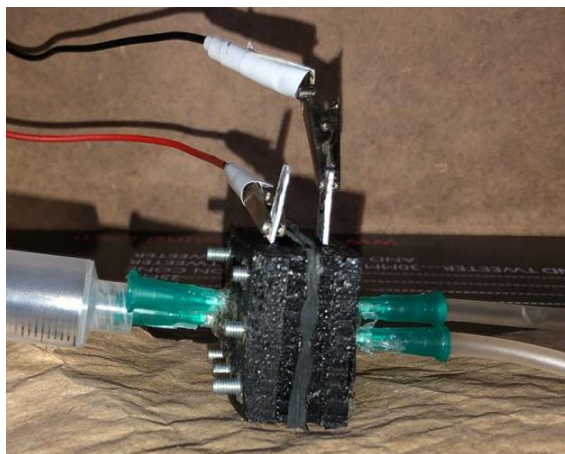


Figura 9. Mini-DEFC diseñada, construida y ensamblada con la conexión de los dispositivos de alimentación y medición. Fuente: Esta investigación.

6.2 Diseño experimental exploratorio

Una vez se alcanzó el objetivo de poner en marcha el dispositivo construido, se eligieron los factores experimentales a evaluar durante el desempeño eléctrico de la DEFC. Los factores elegidos fueron: i) Concentración de etanol en la solución acuosa usada para la alimentación en el ánodo *M*, ii) Flujo con el que la solución acuosa de etanol es alimentada a la celda de combustible *F*, iii) Carga catalítica en el ánodo *A* y iv) Carga catalítica en el cátodo *C*. Es de esperarse que adicional al efecto que presenta cada uno de los factores, también existan efectos debidos a la estrecha relación entre los mismos de tal manera que cada uno afecta los demás. Es decir, existen interacciones entre los factores que no hacen posible mejorar el desempeño de la celda a través de una evaluación individual. Por lo tanto, es necesario evaluar el conjunto de condiciones considerando los términos de interacción sobre la capacidad de la celda para transformar la energía.

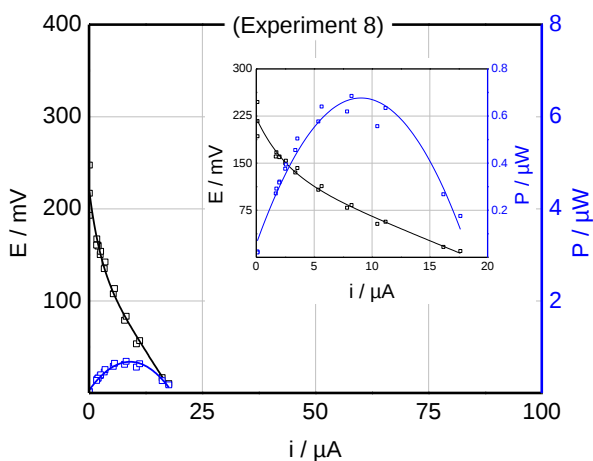
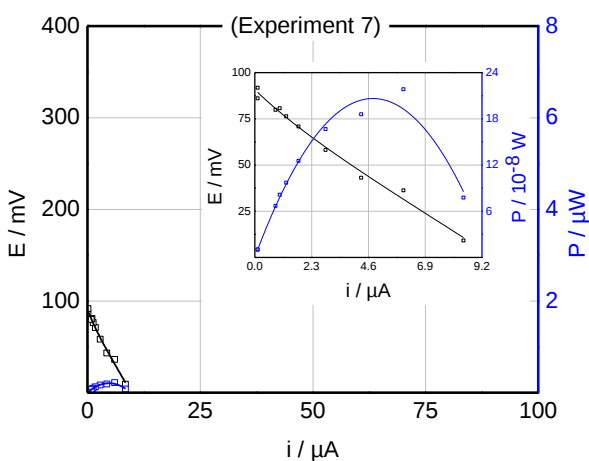
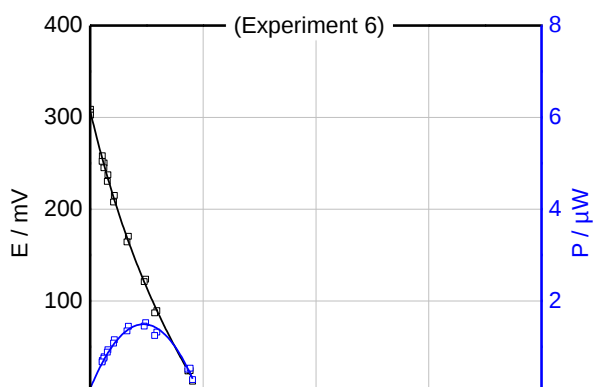
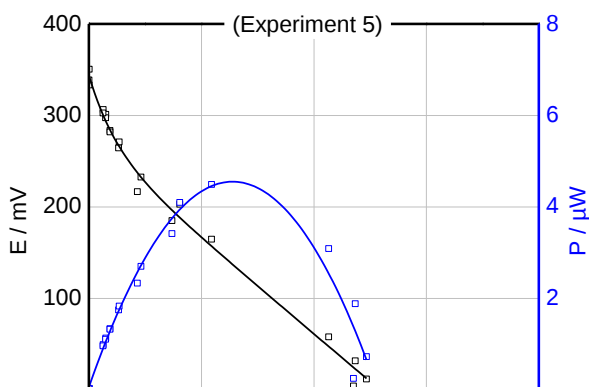
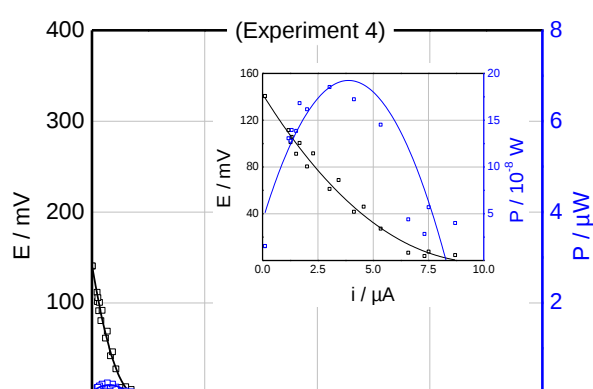
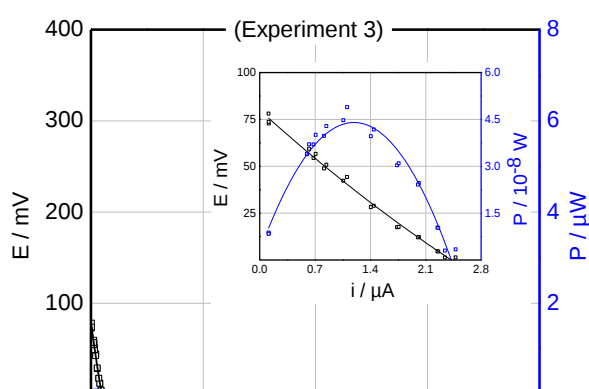
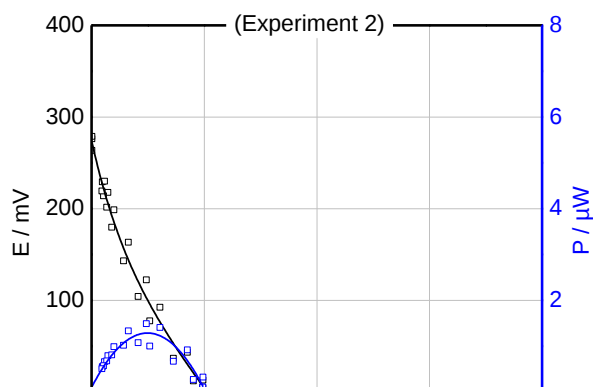
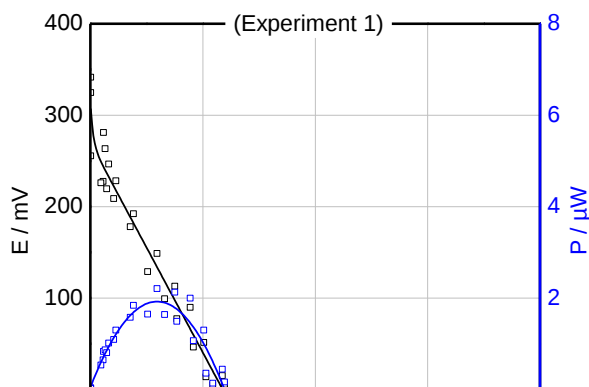
Una forma conveniente de abordar esta situación es a través de un diseño experimental que permita explorar tanto los parámetros más influyentes como las interacciones más importantes.

Por lo tanto, se escogió un diseño factorial completo que se caracteriza por ser exhaustivo en términos de la cantidad de experimentos incluyendo al menos un ensayo para todas las combinaciones posibles entre factores y considera todas las interacciones de primer orden respecto a cada factor (Ordoñez, 2015). Sin embargo, debe considerarse que en los diseños factoriales el número de experimentos viene dado por la expresión (número de niveles)^k, donde k es el número de factores. Por lo tanto, a fin de evitar la realización de un número excesivo de experimentos, se planteó un diseño de dos niveles con los 4 factores antes mencionados: 2⁴. La Tabla 3 indica las condiciones para cada uno de los 16 experimentos planteados en el diseño factorial completo con los valores escogidos como niveles superior e inferior para cada factor indicados en la Tabla 2.

Las curvas de polarización y de potencia fueron construidas como resultado de cada experimento realizado en orden aleatorio para reducir la posibilidad de cometer errores sistemáticos. La Figura 10 muestra las curvas de polarización que corresponden con los experimentos etiquetados de acuerdo a la Tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental factorial completo 2^4 planteado con propósito exploratorio de las condiciones de operación de la celda.

Experimento	M / mol L ⁻¹	F / μ L min ⁻¹	A / mg cm ⁻²	C / mg cm ⁻²
1	2.0	2.5	2.0	2.0
2	2.0	2.5	2.0	0.2
3	2.0	2.5	0.2	2.0
4	2.0	2.5	0.2	0.2
5	2.0	2.0	2.0	2.0
6	2.0	2.0	2.0	0.2
7	2.0	2.0	0.2	2.0
8	2.0	2.0	0.2	0.2
9	0.5	2.5	2.0	2.0
10	0.5	2.5	2.0	0.2
11	0.5	2.5	0.2	2.0
12	0.5	2.5	0.2	0.2
13	0.5	2.0	2.0	2.0
14	0.5	2.0	2.0	0.2
15	0.5	2.0	0.2	2.0
16	0.5	2.0	0.2	0.2



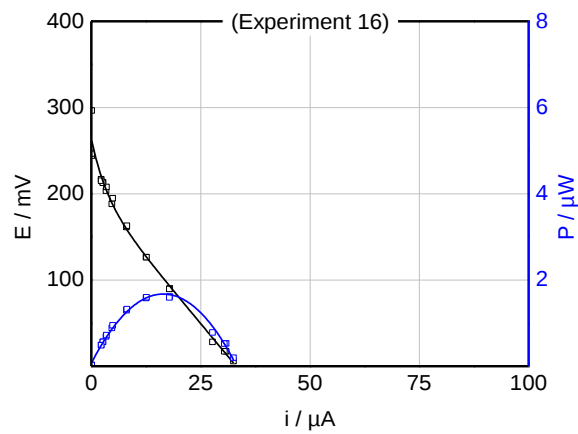
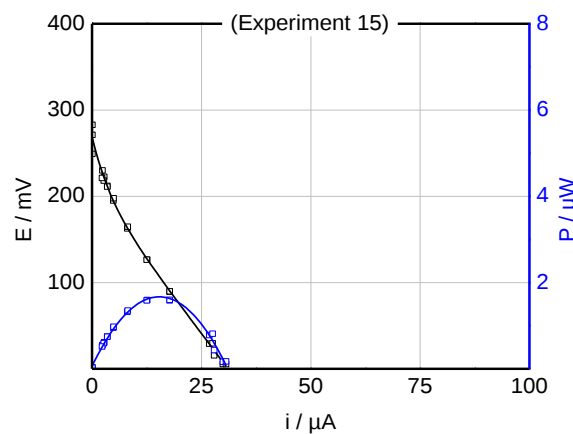
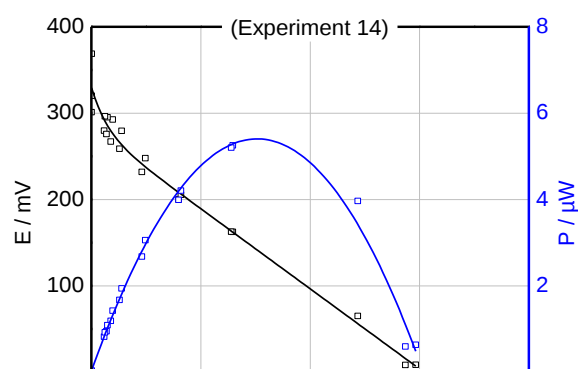
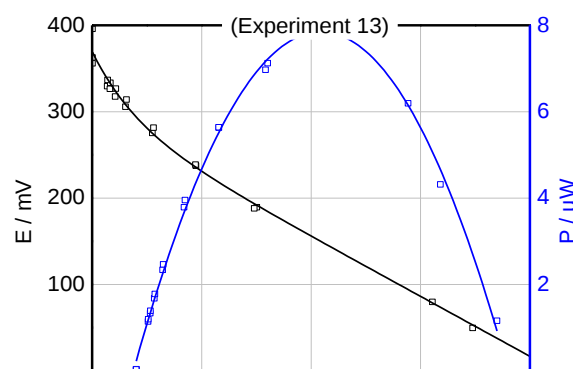
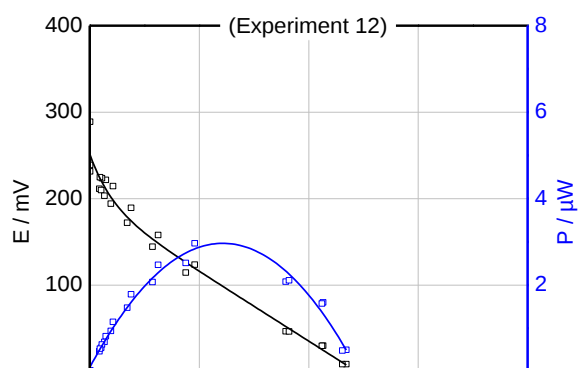
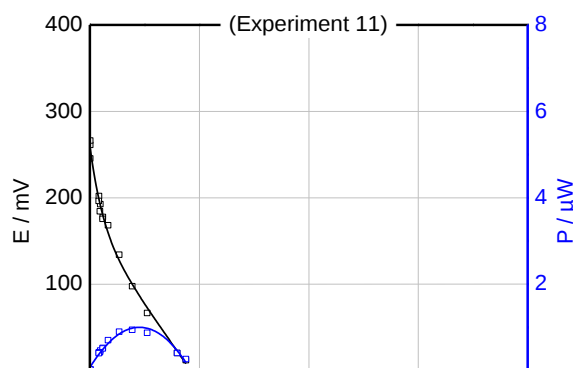
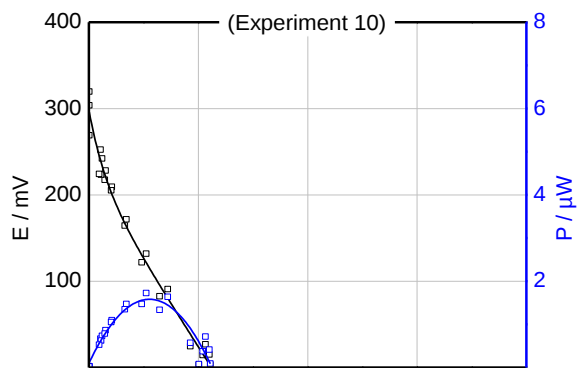
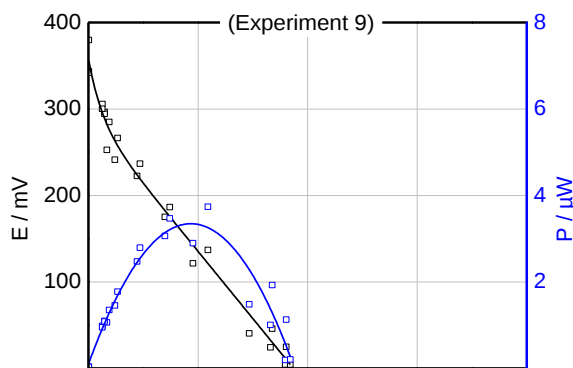


Figura 10. Curvas de polarización (en negro, izquierda) y de potencia (en azul, derecha) obtenidas a diferentes condiciones experimentales de acuerdo con los experimentos descritos en la Tabla 3. Fuente: Esta investigación.

El voltaje termodinámico esperado para una DEFC operando en condiciones estándar es de 1.145 V. No obstante, el voltaje de circuito abierto OCV, obtenido a partir del intercepto con el eje de ordenadas en las curvas de polarización (indicadas en negro en la Figura 10), es significativamente menor en todos los experimentos con valores entre 0.080 y 0.369 V. Existen varios aspectos que influyen en esta disminución. Uno de ellos es que en los experimentos realizados no se utilizan condiciones estándar, por ejemplo, en el cátodo no se utilizó oxígeno puro a presión estándar. En su lugar se utilizó aire inyectado de la atmosfera, que reduce la cantidad de oxígeno que llega al cátodo comparada con la cantidad que debería ser suministrada si la celda operara en condiciones estándar. Esta situación también pone en evidencia la posible situación en que la concentración de etanol u oxígeno en la superficie de las nanopartículas catalíticas sea considerablemente menor a la concentración de las soluciones de alimentación. Adicionalmente, la posibilidad de formación de subproductos de reacción como ácido acético y acetaldehído en el ánodo, o peróxido de hidrógeno en el cátodo, conllevan una disminución en el voltaje de la celda. Ciertamente, una influencia de los parámetros de operación sobre el OCV es observado y será discutido posteriormente.

Por otro lado, cuando se considera el flujo de carga eléctrica a través de la celda, las curvas de polarización sugieren significativas pérdidas en la eficiencia de la celda por cuenta de los sobrepotenciales por caída óhmica. En este sentido, la baja conductividad de la membrana es uno de los principales causantes de la resistencia óhmica, además de las contribuciones de las

resistencias por contacto entre cada una de las fases conductoras. Aunque las regiones de pérdidas por activación y pérdidas por transporte de masa están menos definidas, se espera que estos aspectos siempre estén presentes influyendo sobre el desempeño de las celdas.

Además de las curvas de polarización, las curvas de potencia (indicadas en azul en la Figura 10) también hacen evidente la diferencia en el desempeño de la celda operando en diferentes condiciones experimentales, siendo las consideradas en el experimento 13, es decir $M = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$, $F = 2.0 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$, $A = 2.0 \text{ mg cm}^{-2}$, $C = 2.0 \text{ mg cm}^{-2}$, las que consiguieron la mayor potencia eléctrica. Sin embargo, para indagar a mayor profundidad el efecto de estos factores, se escogieron tres parámetros que dan cuenta del desempeño eléctrico general de la DEFC los cuales fueron usados como factores de respuesta en el diseño experimental: i) Voltaje de circuito abierto OCV, ii) Eficiencia voltaica ε_V y iii) Potencia máxima $P_{\text{máx}}$ obtenida. Como ya se mencionó, el objetivo con este primer diseño experimental exploratorio es determinar los factores e interacciones más influyentes sobre el desempeño eléctrico de la celda. La Tabla 4 contiene los valores obtenidos para los factores de respuesta usados en el diseño experimental exploratorio.

Tabla 4. Valores obtenidos para los factores de respuesta.

Experimento	OCV / V	ε_V	$P_{\text{máx}} / 10^{-6} \text{ W}$
1	0.307	0.436	1.922
2	0.272	0.364	1.285
3	0.080	0.463	0.044
4	0.142	0.345	0.192
5	0.343	0.408	4.552
6	0.305	0.376	1.524
7	0.091	0.462	0.206
8	0.222	0.329	0.677

9	0.356	0.410	3.346
10	0.296	0.392	1.581
11	0.257	0.335	1.002
12	0.250	0.396	2.965
13	0.369	0.398	7.848
14	0.329	0.426	5.403
15	0.267	0.397	1.669
16	0.261	0.391	1.675

Dado que cada uno de los tres parámetros eléctricos mencionados ofrecen información diferente, en esta sección se van a discutir separadamente los resultados estadísticos de la evaluación del diseño sobre cada uno de los factores de respuesta.

6.2.1 Voltaje de circuito abierto

El diseño factorial completo 2^4 permite plantear un modelo estadístico para el OCV en términos de los 4 factores planteados y sus correspondientes términos de interacción. La ecuación del modelo ajustado en sus unidades originales es:

$$\begin{aligned}
 OCV = & 0.2592 - 0.0389 M - 0.0142 F + 0.0629 A - 0.0004 C - 0.0058 MF \\
 & + 0.0236 MA - 0.0146 MC - 0.0002 FA + 0.0054 FC + 0.0221 AC \\
 & + 0.0029 MFA + 0.0028 MFC + 0.0112 MAC - 0.0033 FAC
 \end{aligned}$$

El parámetro estadístico R^2 obtenido del análisis de varianza ANOVA indica que el modelo ajustado explica el 99.55% de la variabilidad del OCV. Adicionalmente, la Tabla 5 muestra el cuadrado de la diferencia entre el valor experimental y el predicho por el modelo, el cual determina la variabilidad del OCV para cada uno de los efectos. También se muestra el error estimado

experimental y el estadístico-P que compara los dos primeros datos como prueba de significancia para determinar si la variabilidad es diferente de cero.

Tabla 5. Análisis de varianza para el OCV para cada uno de los factores experimentales y todas sus interacciones.

Factor experimental	Diferencia al cuadrado	Razón-F	Estadístico-P
<i>M</i>	0.0243	46.87	0.092
<i>F</i>	0.0032	6.22	0.243
<i>A</i>	0.0634	122.45	0.057
<i>C</i>	0.0000	0.01	0.951
<i>MF</i>	0.0005	1.04	0.493
<i>MA</i>	0.0089	17.16	0.151
<i>MC</i>	0.0034	6.56	0.237
<i>FA</i>	0.0000	0.00	0.979
<i>FC</i>	0.0005	0.91	0.514
<i>AC</i>	0.0078	15.05	0.161
<i>MFA</i>	0.0001	0.27	0.967
<i>MFC</i>	0.0001	0.24	0.708
<i>MAC</i>	0.0020	3.87	0.299
<i>FAC</i>	0.0018	0.34	0.664
Error total	0.0005	-	-

En este caso, ninguno de los efectos reportados en la Tabla 5 tiene un valor-P menor que 0.05, indicando que todos son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%. Sin embargo, a fin de organizar los efectos en orden de contribución al factor de respuesta, la

Figura 11 muestra el diagrama de Pareto asociado, donde las barras en gris corresponden con efectos que al ser aumentados aumentan el OCV, mientras que las barras en azul implican disminución del factor de respuesta al aumentar el efecto considerado.

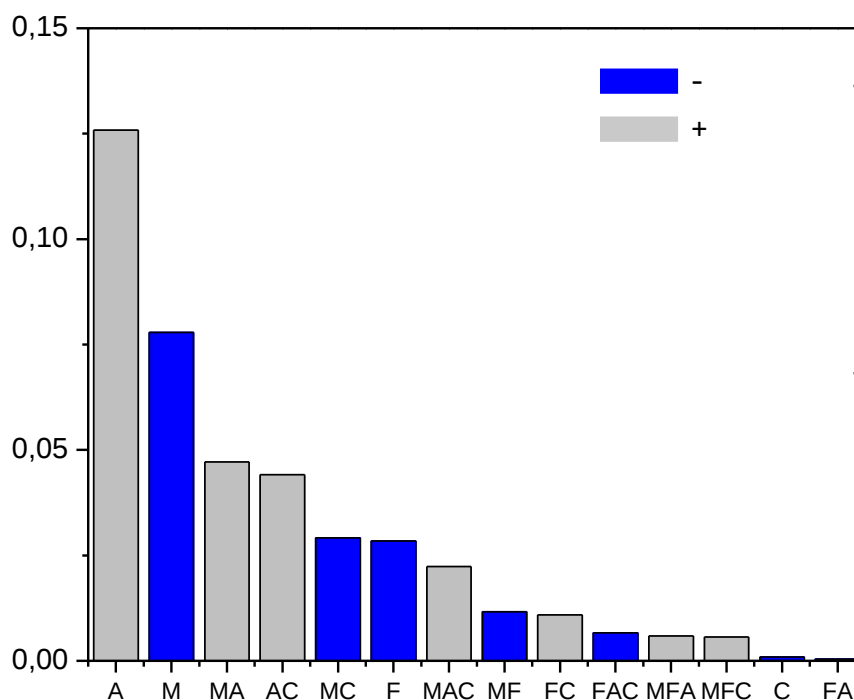


Figura 11. Diagrama de Pareto correspondiente con el resultado estadístico del diseño experimental exploratorio para el voltaje de circuito abierto como factor de respuesta. Fuente: Esta investigación.

La contribución al OCV más importante se debe a la carga catalítica en el ánodo, seguida por la concentración de etanol y los términos de correlación MA, AC y MC entre los más significativos. Como se discutió anteriormente, la diferencia entre el OCV y el voltaje esperado termodinámicamente se debe a diferentes situaciones. Entre ellas, se ha considerado que la cantidad de moléculas de etanol en la superficie de las nanopartículas catalíticas es considerablemente menor a la que corresponde con la concentración y flujo de la solución de

alimentación. Esto es debido a posibles problemas de transporte de las moléculas de etanol desde los canales de alimentación hasta la superficie de los catalizadores, es decir, a través de la capa de difusión. También hay que considerar que el catalizador está impregnado en una matriz polimérica lo cual disminuye el área electroquímicamente activa. Por consiguiente, una mayor carga catalítica implica mayor área electroactiva disponible para entrar en contacto con las moléculas de alcohol y así este factor compensa parcialmente el problema. El segundo factor más influyente es la concentración de etanol. Es de esperarse que este efecto esté asociado con el problema que se acaba de describir, de tal manera que una concentración más alta de etanol consiga mayor contacto entre las moléculas y la superficie. No obstante, el diagrama de Pareto indica un efecto contrario, indicando que el aumento de la concentración de alcohol disminuye el OCV. Por lo tanto, esta observación indica que el efecto crossover está participando del proceso electroquímico de manera significativa. El alcohol, al cruzar la membrana electrolítica llega hasta la superficie de las partículas de catalizador en el cátodo donde se oxida dando origen a un potencial mixto que disminuye el voltaje total en la celda. El siguiente efecto es el término de interacción entre la concentración de etanol y la carga catalítica del ánodo. Éste término muestra que, aunque la concentración de etanol afecta negativamente el OCV debido al efecto crossover también hay una influencia importante del efecto combinado con la carga catalítica debido a que una concentración mayor de etanol aumenta el contacto con la superficie electroactiva. Por otro lado, la carga catalítica catódica por sí sola no tiene una influencia importante sobre el factor de respuesta, pero la interacción con la carga catalítica anódica presenta el cuarto efecto con mayor significancia sobre el OCV. El origen de esta interacción puede entenderse si se considera que, dada una concentración de etanol constante, el efecto crossover puede atenuarse con un aumento simultáneo tanto de la carga catalítica anódica como de la carga catódica. Posteriormente, factores de

interacción entre la concentración de etanol y la carga catalítica catódica y el flujo tienen efectos negativos sobre el OCV. Estos términos están asociados con el mismo problema de efecto crossover el cual se perfila como el mayor responsable de la caída de voltaje en la celda en condiciones de circuito abierto.

6.2.2 Eficiencia voltaica

El segundo factor de respuesta considerado en este trabajo tiene una relación estrecha con la capacidad de la DEFC para transformar la energía química que se suministra a través de la alimentación de la celda en energía eléctrica. A diferencia del OCV, la eficiencia voltaica considera la respuesta eléctrica de la celda cuando hay corriente fluyendo a través de ella, es decir, cuando la celda está realmente en condiciones operacionales. Bajo estas condiciones, las reacciones químicas tanto en el ánodo como en el cátodo salen de su estado de equilibrio electroquímico y la velocidad a la que ocurren también juega un papel importante. Del mismo modo, la velocidad de los procesos de transferencia de masa y las caídas óhmicas también aparecen influenciando la eficiencia global de la DEFC. El modelo estadístico que corresponde para la eficiencia voltaica, en sus unidades originales, es:

$$\begin{aligned}\varepsilon_v = & 0.3955 + 0.0024 M - 0.0029 F + 0.0058 A + 0.0181 C + 0.007 MF - 0.0076 MA \\ & + 0.0263 MC + 0.0021 FA + 0.0003 FC - 0.0064 AC - 0.0023 MFA \\ & + 0.0029 MFC - 0.012 MAC + 0.0105 FAC\end{aligned}$$

Es este caso, el estadístico R^2 indica que el modelo ajustado explica el 99.12% de la variabilidad de la ε_v . La Tabla 6 discrimina la variabilidad para cada uno de los efectos, el error estimado experimental y el estadístico-P según el análisis ANOVA.

Tabla 6. Análisis de varianza para la ε_V para cada uno de los factores experimentales y todas sus interacciones.

Factor experimental	Diferencia al cuadrado	Razón-F	Estadístico-P
<i>M</i>	0.0001	0.43	0.631
<i>F</i>	0.0001	0.63	0.573
<i>A</i>	0.0005	2.52	0.358
<i>C</i>	0.0053	25.00	0.126
<i>MF</i>	0.0008	3.73	0.304
<i>MA</i>	0.0009	4.42	0.283
<i>MC</i>	0.0110	52.44	0.087
<i>FA</i>	0.0001	0.34	0.663
<i>FC</i>	0.0000	0.00	0.957
<i>AC</i>	0.0007	3.09	0.329
<i>MFA</i>	0.0001	0.39	0.646
<i>MFC</i>	0.0001	0.63	0.573
<i>MAC</i>	0.0023	10.96	0.187
<i>FAC</i>	0.0018	8.39	0.212
Error total	0.0002	-	-

Ninguno de los efectos reportados en la Tabla 6 tiene un valor-P menor que 0.05, indicando que todos son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%. La Figura 12 muestra el correspondiente diagrama de Pareto.

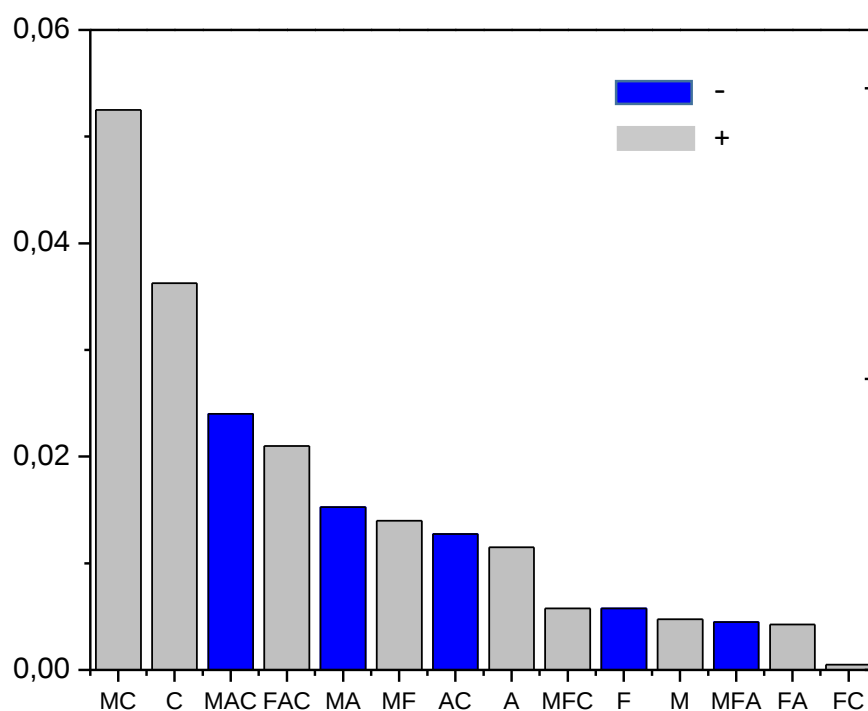


Figura 12. Diagrama de Pareto correspondiente con el resultado estadístico del diseño experimental exploratorio para la eficiencia voltaica como factor de respuesta. Fuente: Esta investigación.

El término de interacción entre la concentración de etanol y la carga catalítica del cátodo resulta ser el efecto más importante sobre la eficiencia voltaica, mientras que el segundo efecto más influyente es la carga catalítica del cátodo. Un aumento en la eficiencia a causa de un aumento en la carga catalítica puede ser una consecuencia del aumento en la tolerancia catódica a las moléculas de alcohol que cruzan la membrana. Esto quiere decir que el efecto crossover aparece nuevamente como el mayor problema en el desempeño global de la celda. Por otro lado, el tercer efecto, que corresponde al término negativo de interacción entre la concentración de alcohol y las cargas catalíticas del ánodo y cátodo parece, en principio, contradictorio. Para encontrar una explicación a este fenómeno se debe observar que la interacción MA es negativa. Esto significa que un aumento

simultáneo en la concentración de etanol y la carga catalítica anódica produce una disminución en la eficiencia. Aquí, es posible considerar que el aumento simultaneo de los dos factores, o de los tres en el caso MAC, favorece la producción de venenos catalíticos o de CO_2 . Un aumento en la cantidad de CO_2 producido, a pesar de ser una condición deseable, se puede convertir en un serio inconveniente si el producto gaseoso no puede salir de la celda y se queda obstaculizando el transporte de las especies para un normal funcionamiento de la DEFC. Por su lado, la formación de intermedios que envenenan la superficie del catalizador tendrán un efecto desfavorable sobre la eficiencia. En este mismo sentido se explica el signo negativo de la interacción AC. Retornando la discusión a los efectos positivos, el efecto de la interacción entre el flujo y las cargas catalíticas anódica y catódica está a favor del aumento de la eficiencia indicando que mayores flujos de la solución de alimentación favorecen también la salida de productos de reacción. Por la misma razón, la interacción MF positiva significa que mayores concentraciones de etanol son posibles si se aumenta el flujo de alimentación. Otros factores menos significativos también están presentes con efectos complejos similares a los que se acaban de discutir. Vale la pena destacar que el efecto individual del flujo de la solución de alimentación no favorece la eficiencia voltaica de la celda.

En resumen, los resultados de este diseño experimental muestran que, además del efecto crossover, cuando el sistema opera produciendo corriente eléctrica aparecen otros problemas que disminuyen la eficiencia voltaica y que, posiblemente, están asociados con la acumulación de productos de reacción que no consiguen eliminarse eficazmente.

6.2.3 Potencia eléctrica máxima

La potencia eléctrica máxima que produce la DEFC es un tercer factor de respuesta que fue evaluado. Este factor también evalúa el desempeño eléctrico de la celda en condiciones operacionales, pero a diferencia de la eficiencia voltaica, la potencia eléctrica está asociada con la velocidad de producción de trabajo eléctrico. Dicho en otras palabras, la potencia eléctrica máxima evalúa la eficacia del proceso en vez de la eficiencia. Para este caso, el análisis estadístico del diseño factorial permite proponer el siguiente modelo con un R^2 de 98.54%.

$$\begin{aligned} P_{\max} = & 2.2432 - 0.9429 M - 0.7011 F + 1.1894 A + 0.3304 C + 0.2617 MF \\ & - 0.1689 MA + 0.0503 MC - 0.6981 FA - 0.2941 FC + 0.6539 AC \\ & + 0.4203 MFA + 0.0356 MFC - 0.1184 MAC - 0.0898 FAC \end{aligned}$$

De acuerdo con el análisis ANOVA, la Tabla 7 discrimina el error cuadrático medio para cada uno de los efectos, el error estimado experimental y el estadístico-P.

Tabla 7. Análisis de varianza para la $P_{\text{máx}}$ para cada uno de los factores experimentales y todas sus interacciones.

Factor experimental	Diferencia al cuadrado	Razón-F	Estadístico-P
<i>M</i>	14.2261	14.29	0.165
<i>F</i>	7.8638	7.90	0.218
<i>A</i>	22.6362	22.74	0.132
<i>C</i>	1.7470	1.75	0.412
<i>MF</i>	1.0946	1.10	0.485
<i>MA</i>	0.4566	0.46	0.621
<i>MC</i>	0.0405	0.04	0.873
<i>FA</i>	7.7967	7.83	0.219
<i>FC</i>	1.3836	1.39	0.448
<i>AC</i>	6.8422	6.87	0.232
<i>MFA</i>	2.8266	2.84	0.341
<i>MFC</i>	0.0202	0.02	0.910
<i>MAC</i>	0.2244	0.23	0.718
<i>FAC</i>	0.1291	0.13	0.780
Error total	0.9955	-	-

Como en los casos anteriores, ninguno de los efectos reportados en la Tabla 7 tiene un valor-P menor que 0.05, indicando que todos son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%. Por lo tanto, todos los efectos son incluidos en el diagrama de Pareto de la Figura 13.

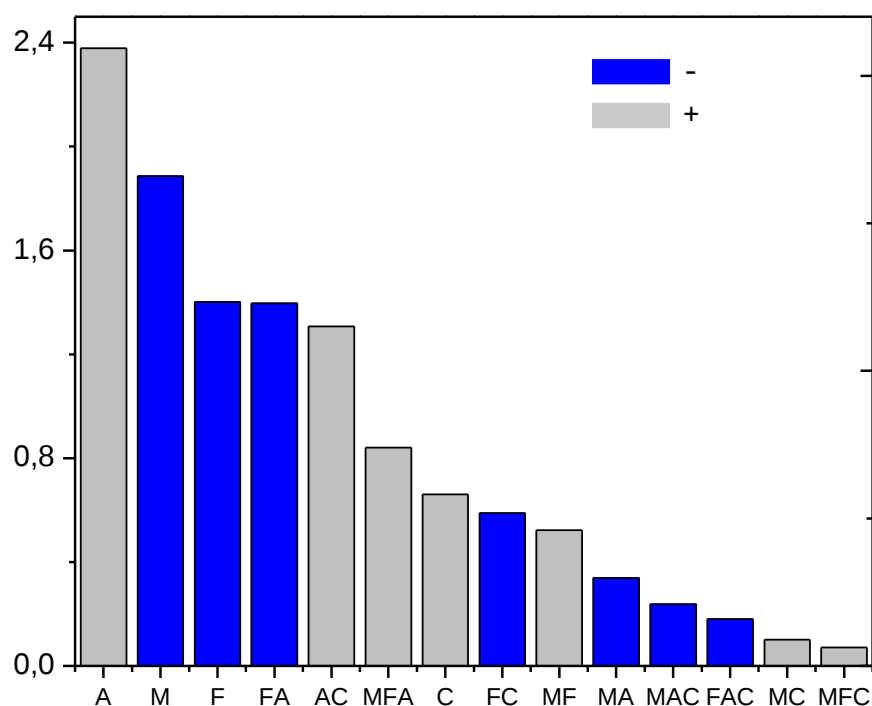


Figura 13. Diagrama de Pareto correspondiente con el resultado estadístico del diseño experimental exploratorio para la potencia máxima como factor de respuesta. Fuente: Esta investigación.

Los tres primeros efectos corresponden con los factores individuales de carga catalítica anódica, concentración de etanol y flujo. El más significativo, la carga catalítica en el ánodo, es un efecto positivo. Por lo tanto, es claro que la $P_{\text{máx}}$ se aumenta cuanto mayor es la cantidad de catalizador en el ánodo. Mientras que, el aumento en la concentración de etanol o el aumento del flujo de la solución de alimentación disminuyen la potencia. De acuerdo a los resultados anteriores, estos efectos negativos pueden ser consecuencia del efecto crossover. El siguiente efecto con mayor influencia es el término de interacción FA, el cual aparece aquí con un mayor protagonismo que en los diseños experimentales evaluados anteriormente. Con el aumento simultáneo del flujo y de la carga catalítica, e igualmente con el aumento simultaneo de la concentración de etanol y la carga

catalítica anódica, se favorece la formación de CO_2 . Como ya fue discutido, esto conlleva problemas en el funcionamiento adecuado de la celda si este gas no es evacuado hacia el exterior de la celda. Respecto al quinto término más significativo, la interacción AC tiene un efecto positivo sobre la potencia máxima a diferencia de lo ocurrido sobre la eficiencia voltaica. Así, un aumento simultáneo de las cargas catalíticas anódica y catódica acelera la producción de corriente eléctrica. Un caso similar acontece con la interacción MFA, que tiene un efecto negativo sobre la eficiencia voltaica, pero positivo sobre la potencia máxima. En este caso un aumento simultáneo de los tres factores incrementa la corriente producida.

Este análisis de los efectos más influyentes sobre la respuesta eléctrica de la celda en términos de la potencia máxima producida muestra tendencias diferentes a las observadas para la eficiencia voltaica. Esto nos permite concluir que la variación en las condiciones experimentales que favorecen un mejor aprovechamiento del combustible alimentado a la celda no son precisamente las mismas condiciones que favorecen la rápida transformación electroquímica de energía. En términos generales, esta situación puede entenderse si se considera que las reacciones de oxidación y de reducción tienen diferentes rutas que producen especies químicas diferentes. Así, la formación de productos como acetaldehído o ácido acético en el ánodo, por ejemplo, son rutas de reacción más rápidas que la formación de CO_2 , pero conllevan un menor aprovechamiento del combustible. Por lo tanto, rutas de reacción rápidas aumentan la potencia eléctrica máxima de la celda, pero afectan negativamente la eficiencia.

El análisis preliminar de las curvas de polarización y el diseño experimental exploratorio aplicado a los factores de respuesta individualmente evidenciaron los principales problemas en el desempeño de la celda. Entre ellos, i) Alta resistencia eléctrica en el interior de la celda; ii)

Limitado contacto de las moléculas de etanol y el área electroactiva de los catalizadores nanopartículados; iii) Efecto *crossover*; iv) Eliminación ineficiente de los productos de reacción; y v) Formación de sub-productos de reacción. La variación en las condiciones de operación de la celda, buscando aumentar su desempeño eléctrico, también amplifica estos problemas dando origen a un comportamiento complejo del sistema. A pesar de ello, estos resultados sugieren que la respuesta eléctrica puede aumentarse si: i) Se incrementa la carga catalítica anódica; ii) Disminuyendo la concentración del alcohol lo cual aumenta el OCV y la $P_{\text{máx}}$; iii) Disminuyendo el flujo de alimentación anódica. La carga catalítica catódica solo tiene un efecto significativo en la eficiencia voltaica y por lo tanto se considera el factor menos influyente entre las condiciones experimentales exploradas. La evaluación de nuevas condiciones para conseguir la máxima respuesta eléctrica posible es discutida a continuación.

6.3 Optimización de la respuesta eléctrica de la celda

Con el objetivo de definir mejor las condiciones óptimas de operación de la celda se propone un nuevo diseño experimental. El nuevo diseño considera dos de los factores más significativos, es decir, los factores M y F incluyendo un nivel experimental adicional para la concentración de etanol y el flujo de alimentación anódica. Un diseño experimental con tres niveles es más adecuado para buscar puntos máximos/mínimos, lo cual es imposible en un diseño factorial 2^k . Infortunadamente no fue posible incrementar un nivel experimental para la carga catalítica anódica porque se presentaron problemas durante la preparación de los electrodos. Los inconvenientes están relacionados con la dificultad para obtener dispersiones homogéneas del catalizador al formar la capa catalítica sobre el tejido de carbono. Por consiguiente, el diseño experimental propuesto está condicionado a las cargas catalíticas anódica y catódica con valores de 2.0 mg cm^{-2}

² para ambos casos. Un esquema representativo de este diseño de seis experimentos se muestra en la Figura 14, mientras que la Tabla 8 contiene las condiciones que corresponden con los 6 experimentos planteados en el diseño propuesto y los valores escogidos para los niveles de cada factor.

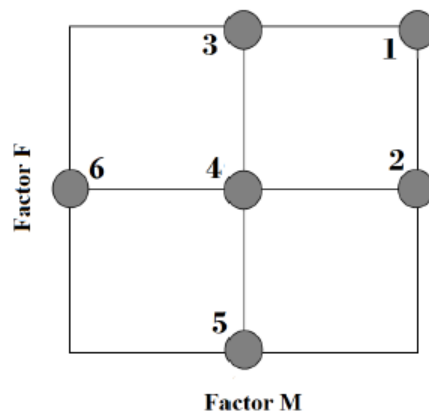


Figura 14. Esquema del diseño experimental para optimizar la respuesta eléctrica de la celda. Fuente: Esta investigación.

Tabla 8. Diseño experimental planteado para optimizar la respuesta eléctrica de la celda.

Experimento	M / mol L ⁻¹	F / μ L min ⁻¹
1	2.0	2.5
2	2.0	2.0
3	0.5	2.5
4	0.5	2.0
5	0.5	1.5
6	0.1	2.0

Algunos de los experimentos propuestos para el segundo diseño ya habían sido realizados para el análisis estadístico del diseño exploratorio, mientras que los experimentos 5 y 6 son adicionales.

Para determinar los factores de respuesta se realizaron las curvas de polarización y de potencia faltantes. La Figura 15 muestra estas gráficas las cuales corresponden con los experimentos etiquetados según la Tabla 8.

Como ya fue discutido, dados los problemas inherentes al funcionamiento de la celda, los factores más influyentes sobre la respuesta eléctrica en términos de una de las variables de respuesta no actúan necesariamente sobre las otras variables con la misma importancia. Por lo tanto, la optimización del OCV, la ε_V y la $P_{\text{máx}}$ no es posible atendiendo el mismo conjunto de condiciones experimentales. Una manera de lograr la optimización de la respuesta eléctrica global de la celda es a través de un diseño experimental multirespuesta que optimiza una función de deseabilidad la cual puede definirse de acuerdo con un sinnúmero de criterios posibles que combinan los factores de respuesta. En este caso, un criterio razonable para agrupar los factores de respuesta en un solo parámetro es usando la media geométrica ponderada. Así, la función de deseabilidad D es definida en este caso como:

$$D = \sqrt[3]{d_1 d_2 d_3} \quad (20)$$

La Tabla 9 contiene los valores obtenidos para los factores de respuesta y el valor calculado para la función de deseabilidad D .

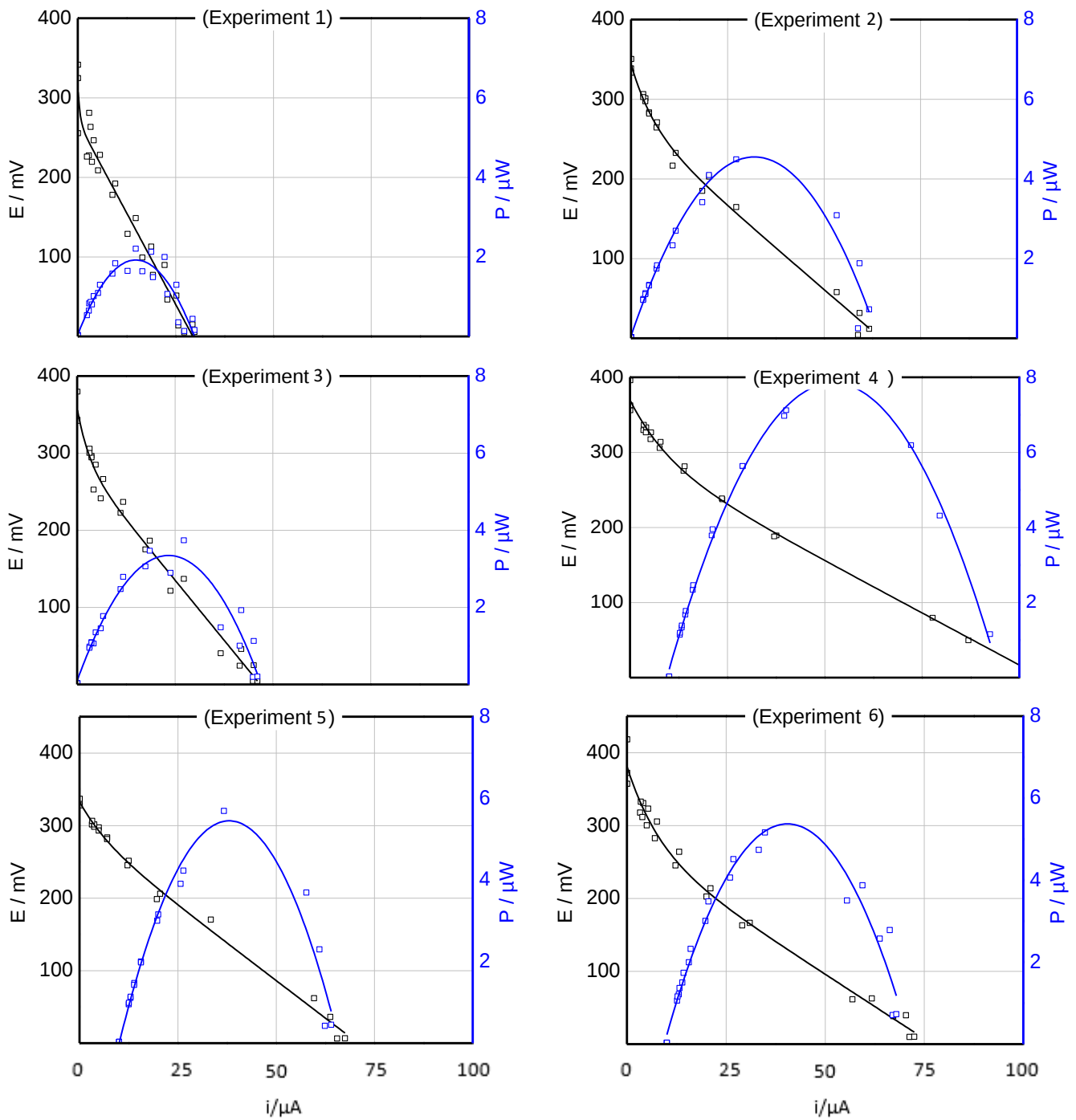


Figura 15. Curvas de polarización (en negro) y de potencia (en azul) obtenidas a diferentes condiciones experimentales de acuerdo con los experimentos descritos en la Tabla 8. Fuente: Esta investigación.

Tabla 9. Valores de los factores de respuesta obtenidos y función de deseabilidad definida según la ecuación 20.

Experimento	OCV / V	ε_V	$P_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} / 10^{-6} \text{ W}$	D
1	0.307	0.436	1.922	0
2	0.343	0.402	4.552	0.456
3	0.356	0.410	3.346	0.441
4	0.369	0.398	7.848	0.689
5	0.332	0.449	5.448	0.589
6	0.380	0.366	5.372	0

El modelo estadístico planteado en este caso incluye términos cuadráticos que dan cuenta de la posibilidad de comportamientos parabólicos de la función de deseabilidad con la variación de la concentración de etanol y su flujo. La ecuación del modelo ajustado en sus unidades originales es:

$$D = -43.6858 + 3.7772 M + 51.5921 F - 4.4009 M^2 - 13.7344 F^2 + 2.5178 MF$$

Considerando que la influencia de cada factor sobre las respuestas del OCV, la ε_V y la $P_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}$ ya fue previamente discutida a través del análisis de varianza, y con el objetivo de realizar la menor cantidad de experimentos posible, el número de grados de libertad del diseño es el mínimo posible para ajustar los parámetros del modelo planteado. Por consiguiente, los resultados de este diseño experimental se limitarán a optimizar la función de deseabilidad utilizando el modelo ajustado.

Para ello, es posible tomar las derivadas de D respecto a M y respecto a F e igualarlas a cero para encontrar el punto máximo, así:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial M}\right)_F = 3.7772 - 8.8018 M + 2.5178 F = 0 \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial F}\right)_M = 51.5921 + 2.5178 M - 27.4688 F = 0 \quad (22)$$

La solución de este sistema de ecuaciones resulta en la determinación de un máximo para la función de deseabilidad y corresponde con una concentración de alcohol de 1.0 mol L^{-1} y un flujo de $2.0 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$. La superficie de respuesta se muestra en la Figura 16.

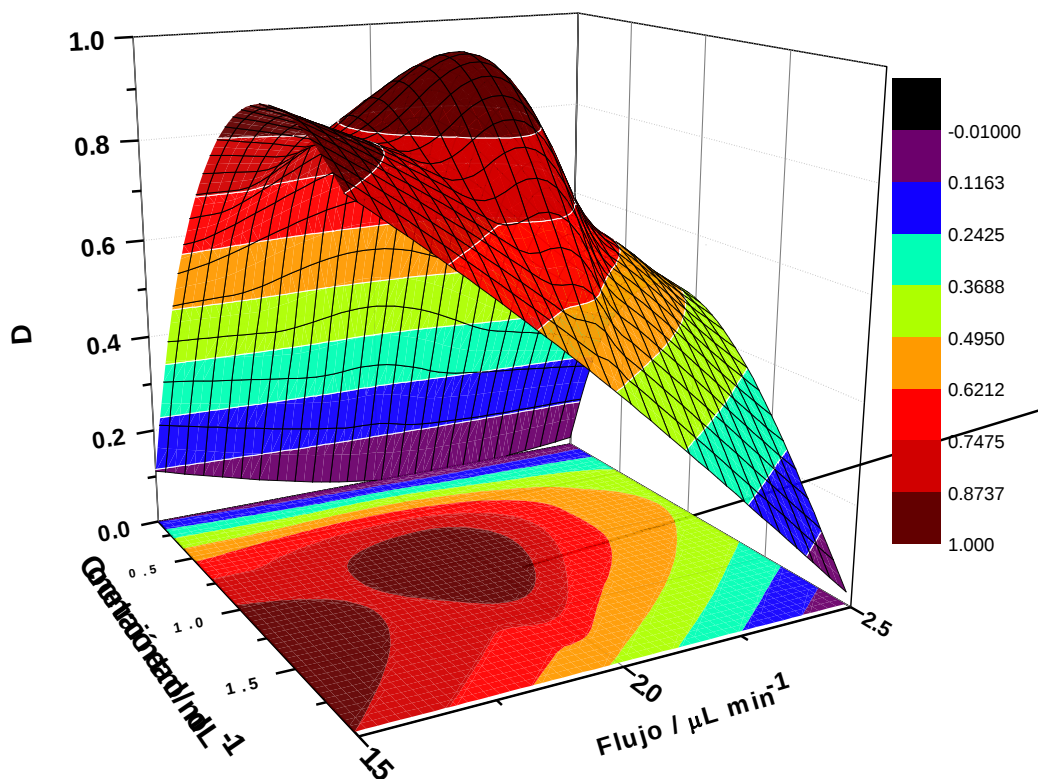


Figura 16. Superficie de respuesta de la función de deseabilidad. Fuente: Esta investigación.

Los anteriores resultados muestran que alimentar la celda con una solución de etanol 1.0 mol L^{-1} y manteniendo el flujo de alimentación de $2.0 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ consigue el mejor balance posible entre estos dos factores en el rango de condiciones estudiadas. Concentraciones mayores de alcohol

favorecerán el efecto crossover mientras que concentraciones más bajas son desfavorables para la cinética de la reacción de electro-oxidación. Respecto al flujo, un valor mayor al del punto óptimo también contribuirá al efecto crossover mientras que flujos menores serán inefficientes para la eliminación de los productos y subproductos de reacción. En el rango de condiciones experimentales estudiado, las cargas catalíticas tanto del ánodo como del cátodo deben ser lo más altas posibles para no limitar el proceso electroquímico global.

6.3.1 Curvas de estabilidad

Finalmente, se realizaron curvas de estabilidad de la celda permitiendo que fluya una corriente eléctrica a través de una resistencia externa constante. La Figura 17 muestra la variación del voltaje de la celda en el tiempo, el cual comienza a medirse justo al conectar la resistencia constante después de realizar los experimentos de polarización.

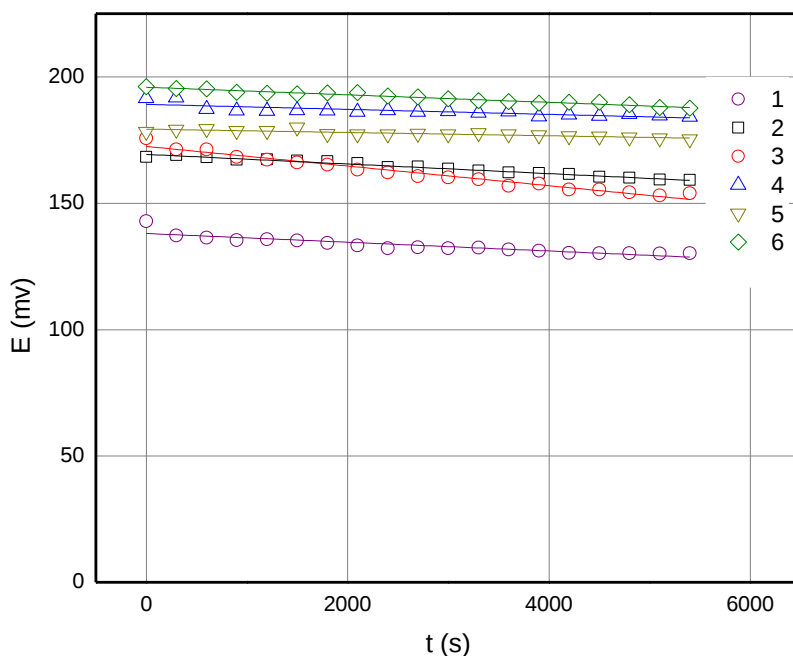


Figura 17. Curvas de estabilidad de la DEFC funcionando con resistencias externas constantes para permitir el paso de corriente. Fuente: Esta investigación.

El número en la etiqueta de los experimentos corresponde con la enumeración dada según la Tabla 8 (diseño de optimización). En términos generales se observa una disminución del voltaje en el tiempo que puede estar asociado con el envenenamiento de los electrodos por subproductos de reacción o por pérdida de estabilidad química y mecánica de la celda. No obstante, algunos experimentos, principalmente los que producen la mejor respuesta eléctrica, muestran una caída muy poco pronunciada durante los 5600 s que duró el experimento indicando adecuada estabilidad de las condiciones de estado cuasi-estacionario. Esto confirma la importancia de un procedimiento sistemático y cuidadoso en la construcción de la celda y sus componentes y de buscar las condiciones óptimas de operación para garantizar resultados exitosos.

7. CONCLUSIONES

Se diseñó y construyó un prototipo de celda de combustible de etanol directo y se evaluaron los factores de mayor influencia en la respuesta eléctrica. Los canales de alimentación de la celda en configuración serpentín fue la única geometría que permitió el flujo adecuado del combustible. Respecto a la carga en ánodo y cátodo, concentración de etanol y el flujo de alimentación, las mejores condiciones se consiguieron con unos valores de 2.0 mg cm^{-2} de Pt/C, 1.0 mol L^{-1} de etanol y $2.0 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$, respectivamente, en el rango de condiciones explorado. El análisis estadístico mostró fuerte interacción de las variables estudiadas lo cual indica la importancia de una evaluación no-lineal del sistema. Esta evaluación permitió inferir los problemas más evidentes en el desempeño de la DEFCs como el efecto crossover, las limitantes electrocinéticas de las reacciones químicas y problemas asociados con la eliminación de los productos y subproductos de reacción. Finalmente, cabe destacar que este trabajo sirve de base metodológica para desarrollar posteriores investigaciones usando catalizadores más activos para las reacciones involucradas y evaluar otras condiciones de diseño y funcionamiento de las DEFCs no comerciales.

8. RECOMENDACIONES

Incluir valores de concentración de etanol entre 0.1 y 1 mol L⁻¹ debido a que sería posible encontrar valores de concentración de alcohol más favorables para mejorar el desempeño de la celda.

Proponer una configuración diferente a la de tipo paralelo en las placas bipolares y evaluar el efecto de la configuración de los canales en conjunto con los factores estudiados para determinar qué tan significativo es su efecto sobre el desempeño del prototipo.

En lo posible, incrementar la carga catalítica en los electrodos ya que el análisis estadístico de multi-respuesta indica que valores más altos en la carga catalítica tienden a favorecer ciertos parámetros importantes para evaluar el desempeño de la DEFC.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akhairi, M. A. F., & Kamarudin, S. K. (2016). Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7), 4214–4228. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.145>
- Alzate, V., Fatih, K., & Wang, H. (2011). Effect of operating parameters and anode diffusion layer on the direct ethanol fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 196(24), 10625–10631. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.080>
- An, L., & Zhao, T. S. (2017). Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production. *Journal of Power Sources*, 341, 199–211. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.117>
- An, L., Zhao, T. S., & Li, Y. S. (2015). Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1462–1468. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.074>
- Aricò, A. S., Srinivasan, S., & Antonucci, V. (2001). DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells*, 1(2), 133–161. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200107\)1:2<133::aid-fuce133>3.3.co;2-x](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<133::aid-fuce133>3.3.co;2-x)
- Asteazarán, M. (2019). *Preparación y caracterización de materiales catalíticos para una Celda de Combustible de Metanol Directo . Análisis del desempeño de un prototipo*. Universidad Tecnológica Nacional.
- Azam, A. M. I. N., Lee, S. H., Masdar, M. S., Zainoodin, A. M., & Kamarudin, S. K. (2018). Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.121>

Badwal, S. P. S., Giddey, S., Kulkarni, A., Goel, J., & Basu, S. (2015). Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - A comprehensive review. *Applied Energy*, 145, 80–103. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.02.002>

Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E., & Robey, C. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (JOHN WILEY & SONS.INC, Ed.) (second edi). New york.

C. Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. (S. A. D. C. V. EDITORIAL LIMUSA, Ed.), *Limusa Wiley* (segunda ed). Mexico, D.F.

Camara, G. A., & Iwasita, T. (2005). Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578(2), 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.01.013>

Cedeño, S. E. (2013). *Determinacion de la permeabilidad de etanol en membranas polimericas para celdas de combustible*. Universidad del Valle.

Celorrío Remartínez, V. (2012). *Catalizadores para pilas de combustible de alcohol directo*. Universidad de Zaragoza.

Comignani, V. (2018). *Síntesis y caracterización de catalizadores nanoestructurados con bajo contenido de platino para la electrooxidación de metanol y etanol en pilas de combustible*. Universidad Nacional del Sur.

Del Río Rivera, F. J. (2012). *Desarrollo de un generador de electricidad basado en una pila de celdas de combustible de alcohol directo*. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Retrieved from <https://www.rics.org/south-asia/upholding-professional->

standards/standards-of-conduct/ethics/

Diana Constanza Orozco Gallo. (2012). *Modelamiento y simulación de la hidrodinámica de micro canales en placas bipolares para PEMFC*. Universidad Nacional de Colombia.

Domínguez Domínguez, J., & Castaño Tostado, E. (2010). *Diseño de experimentos: Estrategias y análisis en ciencias e ingeniería* (1 ed). Mexico, D.F.

EG&G Technical Services, I. (2004). *Fuel Cell Handbook*. Fuel Cell (7 edición). Morgantown, West Virginia. <https://doi.org/10.1002/zaac.200300050>

Ekdharmasuit, P., & Therdtianwong, A. (2013). The role of an anode microporous layer in direct ethanol fuel cells at different ethanol concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(4), 1775–1782. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.051>

Fernandes, V. C., Da Cunha, E. F., Bonifácio, R. N., Dresch, M. A., Doubek, G., Santiago, E. I., & Linardi, M. (2012). Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. *Quimica Nova*, 35(4), 775–779. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000400023>

Gallego, P. P. (2013). *Caracterización experimental de una pila de combustible con metanol directo*. Universidad Carlos III de Madrid.

Gil, C. G. (2014). *Caracterización experimental de una pila de combustible tipo DMFC y comparación con un modelo 1D+1D*. Universidad Carlos III de Madrid.

González-Huerta, R. de G., Leyva, M. A., & Solorza-Feria, O. (2004). Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica. *Revista de La Sociedad Química de México*, 48(1),

01–06.

González Quijano, D. X. del J. (2011). *Desarrollo de un sistema de caracterización de celdas de combustible*. Centro de investigación científica de Yucatán, A.C.

Grande Ruiz, A. (2014). *Análisis experimental del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo en diferentes condiciones operativas*. Universidad de Sevilla.

Hamnett, A. (2010). *The components of an electrochemical cell*. (W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, & H. Yokokawa, Eds.). Glasgow, UK.

Heysiattalab, S., Shakeri, M., Safari, M., & Keikha, M. M. (2011). Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(4), 727–729.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.05.037>

Hitmi, H., Lamy, C., Belgsir, E. ., Léger, J. ., & Lezna, R. . (1994). A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid. *Electrochimica Acta*, 39(3), 407–415.

Hoyos, B., Sanchez, C., & Gonzalez, J. (2007). Pt-Based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *DYNA*, 74(153), 195–202.

Jiang, L., & Sun, G. (2009). Direct Ethanol Fuel Cells. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, (ISBN-13: 978-0-444-52093-7), 390–401.

Kuehl, R. O. (2001). *Diseño de experimentos: Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*. (T. Editores, Ed.), *Technometrics* (2da edición, Vol. 43). Mexico, D.F.
<https://doi.org/10.1198/tech.2001.s589>

Kuo, K. W. (2016). *Diseño y validación experimental de una celda de combustible de alta*

densidad de potencia electrica. Universidad de Quintana Roo.

La energía y el cambio climático — Agencia Europea de Medio Ambiente. (2017). Retrieved March 20, 2020, from <https://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-2017-configuracion-del-futuro/articulos/la-energia-y-el-cambio-climatico>

Lai, S. C. S., Kleijn, S. E. F., Öztürk, F. T. Z., Van Rees Vellinga, V. C., Koning, J., Rodriguez, P., & Koper, M. T. M. (2010). Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis Today*, 154(1–2), 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.060>

Lamy, C., Lima, A., LeRhun, V., Delime, F., Coutanceau, C., & Léger, J. M. (2002). Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, 105(2), 283–296. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00954-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00954-5)

Lasso Fuentes Juan Carlos. (2014). Contaminación del aire, el mayor problema ambiental de salud pública | Radio Nacional de Colombia. Retrieved June 30, 2020, from <https://www.radionacional.co/noticia/contaminacion-del-aire-el-mayor-problema-ambiental-de-salud-publica>

Lennart, S., Araya, S., Juhl, S., & Knudsen, S. (2017). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Characterization of Reformate- operated High Temperature PEM Fuel Cell Stack. *Internacional Journal of Power and Energy Research*, 1, 1–22. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.22606/ijper.2017.11003>

Li, G., & G.Pickup, P. (2006). Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode. *Journal of Power Sources*, 161, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.071>

Martínez Vázquez, B. (2015). *Desarrollo y evaluación de componentes de pilas poliméricas*

(PEM) con carga ultrabaja de platino. UNED.

Mendez, I. E. H. D. H. (2010). *Catalizadores Anódicos de Platino – Molibdeno para Celdas de Combustible de Etanol Directo*. Centro de investigacion cientifica de yucatan,A.C.

Moreno Jiménez, D. A. (2015). *Pila de combustible de etanol directo con arquitectura de cátodo abierto*. Centro de investigación científica de Yucatán,A.C.

Navarro Yerga, R. M. (2017). Señales de alerta: las emisiones globales de CO2 se prevé que aumenten este año tras tres años estancadas | Energía y Sostenibilidad. Retrieved March 21, 2020, from <https://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2017/11/23/133674>

Ocampo-Restrepo, V. K., Calderón-Cárdenas, A., & Lizcano-Valbuena, W. H. (2017). Catalytic Activity of Pt-Based Nanoparticles with Ni and Co for Ethanol and Acetaldehyde Electrooxidation in Alkaline Medium. *Electrochimica Acta*, 246, 475–483. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.014>

Ong, B. C., Kamarudin, S. K., & Basri, S. (2017). Direct liquid fuel cells : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 10142–10157. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>

Ordoñez, V. N. A. (2015). *Optimizacion de los parametros de operacion de la peroxidacion catalitica en fase humeda del naranja de metilo e identificacion de sus principales subproductos de oxidacion*. Universidad de Nariño.

Panchenko, A., Koper, M. T. M., Shubina, T. E., Mitchell, S. J., & Roduner, E. (2004). Ab Initio Calculations of Intermediates of Oxygen Reduction on Low-Index Platinum Surfaces. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(12), A2016. <https://doi.org/10.1149/1.1809586>

Pereira, J. P., Falcão, D. S., Oliveira, V. B., & Pinto, A. M. F. R. (2014). Performance of a

passive direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 256, 14–19.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.036>

Pramanik, H., Wragg, A. A., & Basu, S. (2008). Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(9), 1321–1328. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9560-0>

Pulido, H. G., & Salazar, R. de la vara. (2008). *Analisis y diseño de experimentos*. (S. A. de C. . McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, Ed.) (segunda ed). Mexico,D.F.

Ramiro, A. M. (2015). *Caracterización experimental de una pila de combustible de etanol directo*. Universidad Carlos III de Madrid.

Rizo, R., Lázaro, M. J., Pastor, E., & García, G. (2016). Spectroelectrochemical study of carbon monoxide and ethanol oxidation on Pt/C, PtSn(3:1)/C and PtSn(1:1)/C catalysts. *Molecules*, 21(9), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules21091225>

Rodriguez Varela, J., Solorza Feria, O., & Hernández Pacheco, E. (2010). *Celdas de combustible*. (F. J. R. Varela, O. Solorza-Feria, & E. Hernández Pacheco, Eds.), CINVESTAV (Vol. 21). Canada.

Ruiz Morales, J. C., Peña Martínez, J., Pérez Coll, D., & Marrero López, Da. (2006). Pilas de combustible. *Real Sociedad Española de Química*, pp. 22–30.

Saisirirat, P., & Joommanee, B. (2017). Study on the Performance of the Micro Direct Ethanol Fuel Cell (Micro-DEFC) for Applying with the Portable Electronic Devices. *Energy Procedia*, 138, 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.148>

Song, S., Zhou, W., Tian, J., Cai, R., Sun, G., Xin, Q., ... Tsiakaras, P. (2005). Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. *Journal of Power*

Sources, 145(2), 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.065>

Souza, M. M. De, Gomes, R. S., & Bortoli, A. L. De. (2018). A model for direct ethanol fuel cells considering variations in the concentration of the species. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.096>

Varela, F. J. R., & Savadogo, O. (2008). Catalytic Activity of Carbon-Supported Electrocatalysts for Direct Ethanol Fuel Cell Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 618–624. <https://doi.org/10.1149/1.2904463>

Wang, Y., Zou, S., & Cai, W. Bin. (2015). Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. *Catalysts*, 5(3), 1507–1534. <https://doi.org/10.3390/catal5031507>

Yang, H., Zhao, T. S., & Ye, Q. (2005). In situ visualization study of CO₂ gas bubble behavior in DMFC anode flow fields. *Journal of Power Sources*, 139(1–2), 79–90. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.033>

Zhao, T. S., Xu, C., Chen, R., & Yang, W. W. (2009). Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(3), 275–292. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.01.001>