



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA
CAPA CATALÍTICA Y SU INFLUENCIA EN LOS
FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN UNA PEMFC**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA - SOLAR FOTOTÉRMICA

P R E S E N T A :

M.I. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

TUTOR
DR. ULISES CANO CASTILLO

2012



Centro de Investigación
en Energía



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Mathew Xavier
Secretario: Dr. Cano Castillo Ulises
Vocal: Dr. Fernández Madrigal Arturo
1er Suplente: Dr. Cuevas García Sergio
2o Suplente: Dr. Andaverde Arredondo Jorge Alberto

Centro de Investigación en Energía-UNAM
Temixco, Morelos

Tutor de Tesis
Dr. Cano Castillo Ulises

Firma

Para

Paloma Beatriz Azul Selva Corazón Escobar de los Tantos

Agradecimientos

A mis asesores de tesis Dr. Ulises Cano Castillo y Dr. Jorge Andaverde Arredondo, por su valiosa colaboración y apoyo durante la realización de este proyecto.

A los integrantes del comité tutorial: Dr. Arturo Fernández Madrigal, Dr. Sergio Cuevas García, Dr. Xavier Mathew; y demás investigadores que contribuyeron en este trabajo: Dra. Beatriz Escobar, Dr. Rubén Órnelas, Dra. Enza Passalacqua y Dr. Rolando Pedicini, por su ayuda técnica y científica, y por las críticas y sugerencias que enriquecieron el proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado en la realización de mis estudios de posgrado. A la Universidad Nacional Autónoma México (UNAM), al Centro de Investigación en Energía (CIE), al Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), al Instituto Tecnológico de Cancún (ITC) y al Instituto de Tecnología Avanzada por la Energía de Italia (ITAE), por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Un agradecimiento cariñoso a la Dra. Beatriz Escobar Morales, sin su soporte este proyecto no podría haberse llevado a cabo.

A mi familia, a mis amigos(as), a todas aquellas personas eternas con las que he soñado y reído.

Muchas gracias de verdad,
espero siempre ser recíproco.

Contenido

Introducción	I
Resumen	V
Abstract	VII
Objetivos	IX
Producción científica	X
Glosario y nomenclatura	XII
Capítulo I. Introducción	
1.1. Un sistema energético basado en hidrógeno	1
1.2. Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico	4
1.3. Retos científicos y tecnológicos de las PEMFC's	8
Placas bipolares	9
Campos de flujo	10
Capa difusora de gases	11
Membrana	11
1.4. La capa catalítica de una PEMFC	12
Referencias	15
Capítulo II. Fundamentos	
2.1. Simulación y técnicas numéricas	21
2.1.1. Materiales heterogéneos aleatorios	25
2.1.2. Reconstrucción estocástica	27
2.1.3. Funciones de correlación	29
Función de dos puntos	30
Función de trayectoria lineal	31
Distribución de tamaño promedio	31
2.1.4. Método de reconstrucción estocástica "annealing"	32
2.1.5. Determinación del coeficiente efectivo de transporte	34
Volúmenes finitos	34
2.2. Técnicas experimentales	40
2.2.1. Formación microestructural del electrodo de una PEMFC	41
Selección de elementos primarios	41
Fracciones volumétricas	43
Técnicas de fabricación del electrodo	45
2.2.2. Caracterización microestructural	48

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	49
Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS)	50
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	50
Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	51
Porosimetría	52
2.2.3. Caracterización de la respuesta microestructural de la CL	54
Método de cuatro puntas - resistividad eléctrica	54
Electrolito interrumpido - resistividad protónica	56
Voltamperometría cíclica - área activa del electrocatalizador	57
Curvas de polarización - desempeño electroquímico global	59
Referencias	60

Capítulo III. Métodos numéricos y experimentales desarrollados

3.1. Métodos teóricos	69
3.1.1. Microestructura de la CL – Relaciones de diseño	69
3.1.2. Escalamiento	71
3.1.3. Coeficientes efectivos de transporte	75
3.1.4. Algoritmo de solución numérica	79
3.1.5. Algoritmo de reconstrucción estocástica (generación de la malla)	83
Reconstrucción de microestructuras hipotéticas	84
Reconstrucción de microestructuras reales	88
3.1.6. Caracterización estadística	91
Función de correlación de dos puntos	92
Función de correlación de trayectoria lineal	95
Distribución de tamaño promedio	97
3.2. Métodos experimentales	99
3.2.1. Manufactura	99
3.2.2. Caracterización microestructural	100
Procesamiento de la imagen – selección de fases	102
3.2.3. Caracterización de la resistividad eléctrica	104
Referencias	104

Capítulo IV. Aplicación de los métodos desarrollados y discusión de los datos obtenidos

4.1. Cálculo de las características del transporte de carga de diferentes estructuras generadas	106
4.1.1. Microestructuras reconstruidas	110
4.1.2. Estimación de la conducción electrónica y protónica de una CL	114
4.2. Manufactura, caracterización y simulación de capas catalíticas	121
4.2.1. Manufactura y caracterización microestructural	122
4.2.2. Transporte de carga teórica y experimental	129
Referencias	132

Conclusiones	133
---------------------	------------

Introducción

El funcionamiento de la economía mundial es condicionado por la energía, sin ella sería imposible hacer funcionar el sistema productivo para generar los bienes y servicios que la sociedad necesita [1]. Sin embargo, la producción actual de energía está basada en el consumo de combustibles fósiles, los cuales son finitos, tienen un impacto nocivo en la salud y son causa principal de conflictos políticos internacionales, lo cual obliga a la búsqueda de alternativas energéticas amigables con el medio ambiente [2].

Debido a su amplia gama de aplicaciones, el hidrógeno es visualizado como el combustible del futuro [3]. En este escenario, se espera que la Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC), desempeñe un papel importante en la futura “economía del hidrógeno”, sobre todo en su aplicación para la industria automotriz, residencial y aplicaciones móviles como teléfonos celulares, computadoras portátiles, etc. [4, 5]. Sin embargo, en la actualidad, aún existen retos de carácter científico y tecnológico que necesitan ser resueltos para una adopción tecnológica.

Uno de los componentes principales de la PEMFC es la capa catalítica (*Catalytic Layer*, CL). El funcionamiento de este elemento, debido a que es conformado por micro ó nanoreactores heterogéneos, quizá sea el más complejo de la celda. La CL está formada por un material conductor que sirve de soporte para el catalizador nanoestructurado, el cual debe además estar en contacto con un electrolito disperso. Esto es, en una región tridimensional coexisten conductor y soporte, catalizador, electrolito en forma dispersa y un gas reactante. Esta región tridimensional debe ser porosa para permitir el acceso de los gases reactantes y

para desalojar el producto formado, i.e. agua en fase vapor y líquida. Estas regiones son de espesores nanométricos y en ellas es donde ocurren las reacciones electroquímicas, así como el transporte de masa final que determinará el desempeño de la celda de combustible. La efectividad de las propiedades físicas y electroquímicas de este componente dependen significativamente de su microestructura, la cual puede ser manipulada o inducida mediante diferentes estrategias de manufactura.

El presente trabajo se centra en el estudio de la microestructura de la CL, involucrando el desarrollo e implementación de técnicas numéricas y experimentales que “expongan” científicamente la correlación “microestructura-desempeño” y su influencia en los fenómenos de transporte en una PEMFC. Por otro lado, el trabajo aborda el uso de estas técnicas como bases fundamentales para el diseño y optimización de celdas con mejor desempeño global.

Esta tesis doctoral está dividida en cuatro capítulos: el primero presenta las generalidades de la tecnología del hidrógeno y las celdas de combustible, haciendo una reseña bibliográfica sobre las principales líneas de investigación y desarrollo científico que actualmente son implementadas en PEMFC's y concluyendo con la importancia de la CL. El segundo capítulo presenta las bases teóricas y experimentales requeridas en el estudio de la microestructura de la CL y su influencia en los fenómenos de transporte. La metodología desarrollada, incluyendo la estrategia global del estudio y el contenido innovador, tanto en la parte numérica, como la experimental, es presentada en el capítulo tres. Finalmente, el cuarto capítulo presenta la aplicación de los métodos desarrollados y la discusión de los datos obtenidos en el estudio teórico y experimental del transporte de carga en CL's.

Las principales aportaciones de este trabajo están centradas, de manera general, en el método de estudio y diseño de la CL; y específicamente, en la estrategia de escalamiento, la optimización de la reconstrucción estocástica y el procesamiento

de la imagen. Cabe mencionar que en México, esta es una nueva línea de investigación que posiblemente potencialice el desarrollo de microestructuras más eficientes de CL's aplicadas en dispositivos electroquímicos.

Referencias

[1]. Pimentel, D., et al. Achieving a secure energy future: environmental and economic issues. *Ecological Economics* (1994) 9:201-219.

[2]. Verbruggen, A., et al. Renewable energy costs, potentials, barriers: conceptual issues. *Energy Policy* (2012) 38: 850-861.

[3]. Andrews, J. and Shabani, B. Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy. *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) in press.

[4]. Hajimiragha, A.H., et al. Sustainable convergence of electricity and transport sectors in the context of a hydrogen economy. *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) 36: 6357-6375.

[5]. Dougherty, W., et al. Greenhouse gas reduction benefits and costs of a large-scale transition to hydrogen in the USA. *Energy Policy* (2009) 37: 56-67.

Resumen

En este trabajo se modifica un método de Reconstrucción Estocástica (RE) y se propone una técnica de escalamiento para determinar Coeficientes Efectivos de Transporte (CET's) en una capa catalítica (CL) de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). El efecto que tiene la composición y distribución de los materiales dentro de la CL es teóricamente estudiado. Asimismo, técnicas experimentales fueron aplicadas para demostrar la potencialidad de la técnica numérica y validar una parte de la simulación realizada.

La RE es una técnica que ya ha sido implementada en el estudio de la CL, sin embargo en este trabajo se modificó la estrategia de RE "*annealing*", optimizando de esta forma la convergencia de reconstrucción. Los nuevos algoritmos estadísticos desarrollados para la reconstrucción y evaluación de la microestructura, son basados en estudios físicos experimentales y hacen uso de la información disponible antes y después de la manufactura de la CL.

El estudio numérico desarrollado puede ser enfocado bajo dos estrategias generales: el estudio de microestructuras hipotéticas y la reconstrucción de microestructuras reales. El algoritmo estadístico puede ser implementado para el estudio teórico del área activa del electrocatalizador en función de diferentes parámetros morfológicos. Para la obtención de los CET's se desarrolló un algoritmo de solución numérica de fenómenos de transporte difusivos, con el cual se puede determinar el coeficiente de difusión de masa, la conductividad efectiva eléctrica, protónica y térmica de la CL, en función de diferentes condiciones microestructurales.

La estrategia analítica de escalamiento, propuesta en este proyecto, acopla el nivel nano y micrométrico, para la obtención de CET's globales. Esta estrategia proporciona una oportunidad de estudiar la microestructura de la CL sin el requerimiento de grandes recursos computacionales, potenciando con esto la

implementación de la reconstrucción y determinación de los CET's, como estrategia para el diseño de microestructuras novedosas y/o la investigación de las teorías de funcionamiento de la CL. Asimismo se desarrolló una estrategia de intercomunicación "semiautomática" para exportar, a un software de dinámica de fluidos comercial: la malla de volúmenes de control finitos, la información de las propiedades y las condiciones de frontera de las fases que caracterizan la microestructura de la CL.

Por otro lado, se manufacturaron y caracterizaron físicamente tres CL's con diferente condiciones microestructurales con el objetivo de corroborar la técnica de reconstrucción y simulación numérica. Asimismo, una estrategia de procesamiento de la imagen fue propuesta con el objetivo de identificar las fases de estudio con una mayor eficacia. La estrategia desarrollada, hizo uso de microscopias en dos escalas, con el objetivo de aumentar la resolución; en el procesamiento de la imagen durante el escalamiento la función estadística de distribución de tamaño fue aplicada para descartar la duplicidad de poros.

A partir de este trabajo, podemos ubicar dos artículos originales como los más importantes: en el "*Journal of Power Sources*" se publicó la estrategia de escalamiento y simulación de microestructuras hipotéticas; en "*The Electrochemical Society Proceedings Series*" se expuso la metodología experimental y reconstrucción de microestructuras reales. Un tercer trabajo, donde se presenta la optimización del algoritmo de reconstrucción, está siendo revisado por los autores para su posible publicación en la "*International Journal of Hydrogen Energy*". Los demás artículos y extensos presentados en congresos y foros nacionales e internacionales muestran los esfuerzos realizados, en colaboración, en líneas de investigación principalmente experimentales para la manufactura, síntesis y caracterización de materiales electrocatalíticos. Asimismo se participó en diferentes foros de difusión de las tecnologías del hidrógeno.

Abstract

This work modifies a stochastic reconstruction method (RE) and proposes a scaling method to determine effective transport coefficients (CET's) in a Catalyst Layer (CL) of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). The effect of the composition and distribution of materials into the CL is theoretically studied. Likewise, experimental techniques were applied to demonstrate the potential of numerical technique and validate a part of the simulation performed.

The RE is a technique that has been implemented in the study of the CL, but in this work was modified the "RE annealing" method, thus optimizing the convergence of reconstruction. New statistical algorithms developed for the reconstruction and evaluation of the microstructure are based on experimental studies and make use of available information before and after manufacturing the CL.

The developed numerical study can be focused in two general strategies: the study of hypothetical microstructures and the reconstruction of real microstructures. The statistical algorithm can be implemented for the theoretical study of the electrocatalyst active area according to different "morphological" parameters. To obtain the CET's, one algorithm was developed for the numerical solution of diffusive transport phenomena. This algorithm can be used to determine the mass diffusion coefficient, the effective electrical, proton, and thermal conductivity, according to different conditions of CL microstructures.

The scaling strategy proposed in this project, coupled nano and micrometer level, to obtain global CET's. This strategy provides an opportunity to study the microstructure of the CL without requiring large computational resources. This implementation makes more powerful the reconstruction and the CET's

determination as a strategy for designing novel microstructures and/or investigation of CL operation theories. Likewise, a strategy was developed for export data to Computational Fluid Dynamics software (CFD): the mesh of finite control volumes, the information on the properties and boundary conditions of the phases that characterize the microstructure of the CL.

On the other hand, were manufactured and characterized CL's with three different microstructural conditions, in focus to corroborate the reconstruction technique and numerical simulation. A strategy of image processing is proposed in order to identify the phases of study with greater efficiency. The strategy developed uses two microscopy scales, with the aim of increasing the resolution; in the image processing, the statistical function of "size distribution" was applied to discard the duplication of pores.

Two original papers were the most important: in the "Journal of Power Sources" was published scaling strategy and simulation of hypothetical microstructures, in "The Electrochemical Society Proceedings Series" is presented the experimental methodology and reconstruction of real microstructures. A third paper, which presents the optimization of the reconstruction algorithm is being reviewed by the authors for publication in the "International Journal of Hydrogen Energy". The other articles, oral presentations and posters, in national and international meetings, show the efforts (made in collaboration) primarily, in experimental research lines for the manufacture, synthesis and characterization of electrocatalytic materials and the diffusion of hydrogen technology.

Objetivo general

Mediante técnicas numéricas, estudiar la microestructura de la capa catalítica de una PEMFC, con el fin de determinar la influencia sobre los fenómenos de transporte y, consecuentemente generalizar una estrategia para la optimización del desempeño global de la celda. Asimismo, implementar una metodología experimental para corroborar la técnica numérica.

Objetivos específicos

- ✓ Desarrollar algoritmos computacionales que estadísticamente reconstruyan la microestructura de la capa catalítica.
- ✓ Desarrollar una estrategia de escalamiento que permita estudiar los diferentes elementos representativos de la capa catalítica.
- ✓ Determinar, mediante simulación directa, los principales coeficientes efectivos de transporte.
- ✓ Modificar, mediante técnicas de manufactura, la microestructura de la capa catalítica e implementar las técnicas numéricas desarrolladas.
- ✓ Verificación experimental para la validación de la técnica numérica.
- ✓ Generar información científica que permita el estudio de la microestructura de la capa catalítica y su influencia en los fenómenos de transporte de una celda de combustible de intercambio protónico.

Producción científica

Publicaciones originales en revistas indexadas

- [1] R. Barbosa, B. Escobar, J. Andaverde, U. Cano. Multi-scale reconstruction algorithm for PEMFC CL. (2012) to be published.
- [2] R. Barbosa, B. Escobar, U. Cano, R. Pedicini, R. Ornelas and E. Passalacqua. Stochastic reconstruction at two scales and experimental validation to determine the effective electrical resistivity of a PEMFC catalyst layer. The Electrochemical Society Proceedings Series (2011) 41: 2061-2072.
- [3] R. Barbosa, J. Andaverde, B. Escobar, U. Cano. Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a PEMFC catalyst layer. Journal of Power Sources (2011) 196: 1248–1257.
- [4] J. Ledesma-García, R. Barbosa, T.W. Chapman, L.G. Arriaga, Luis A. Godínez. Evaluation of assemblies based on carbon materials modified with dendrimers containing platinum nanoparticles for PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy (2009) 34: 2008-2014.

Divulgación científica, nacional e internacional

- [1] 18ª Semana Nacional de Ciencia y Tecnología desarrollada en la Universidad Tecnológica de la Riviera Maya, “Hidrogeno y Celdas de Combustible” y “Kit demostrativo de hidrógeno”. R. Barbosa, Playa del Carmen, Quintana Roo, (2011).
- [2] 220th Electrochemical Society Meeting, “Synthesis and Characterization of Pt Nanoparticles Deposition on MWCNT for Oxygen Reduction Reaction”, B. Escobar, R. Barbosa, Y. Verde. Boston, MA, USA, (2011).
- [3] 7ª Semana de ingeniería de la Universidad de Quintana Roo, “Sociedad del hidrógeno en Quintana Roo, Breve análisis de factibilidad”, R. Barbosa. Chetumal, Quintana Roo, (2011).
- [4] Primer Foro Estatal de Educación, Ciencia, Tecnología e Innovación del Estado de Q. Roo, “Innovaciones tecnológicas para la generación de energía eléctrica en casos de desastre natural”, R. Barbosa. Chetumal, Q. Roo, (2011).
- [5] XX International Materials Research Congress, “Physical Properties of Pt Nanoparticles Obtained by Colloidal Dispersion and Supported on

- MWCNT”, Y. Verde, B. Escobar, R. Barbosa, M. Yoshida. Cancun, Q. Roo, (2011).
- [6] X International Congress on Numerical Methods in Engineering and Applied Sciences, “Simulación directa de la capa catalítica de una celda de combustible de intercambio protónico para determinar conductividades efectivas”, R. Barbosa, B. Escobar, J. Andaverde, U. Cano, CIMENICS’2010 Proceedings Series, Ed. SVMNI PI13-PI18. Mérida, Venezuela, (2010).
- [7] XIX International Materials Research Congress, “Pt Nanoparticles Colloidal Deposition On MWCNT For Electrochemical Applications”. B. Escobar, R. Barbosa, Y. Verde-Gomez. IMRC S1-P108. Cancún, Q. Roo, (2010).
- [8] 1er Encuentro Nacional de Grupos de Investigación sobre Tecnologías del Hidrógeno REDFE CONACYT, “Reconstrucción estocástica y simulación directa, como herramienta para asistir el desarrollo científico y tecnológico de electrodos porosos”, R. Barbosa. Mérida, Yucatán, (2010).
- [9] IX Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, “Modificación de la porosidad en la capa catalítica de ensambles membrana-electrodo empleando agentes formadores de poros”. R. Flores, B. Reyes, R. Barbosa, U. Cano, L. Albarrán. Saltillo, Coahuila, (2009).
- [10] VIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, “Fenómenos de transporte en una PEMFC”. R. Barbosa, U. Cano, J. Andaverde. México D.F., (2008).

Estancias de investigación

Estancia de investigación en el “Instituto de Investigaciones Eléctricas”, bajo el proyecto “Estudio teórico-experimental de capas catalíticas para PEMFC’s”. Supervisor: Dr. Ulises Cano Castillo, Cuernavaca, Morelos. Enero 2008 – Agosto 2010.

Estancia de investigación en el “Institute di Technologie Avanzate per L'energia Nicola Giordano”, bajo el proyecto “Experimental study of a PEMFC catalyst layer microstructure”. Asesores ITAE-Italia: Dr. Rubén Ornelas y Dra. Enza Passalacqua. Asesor IIE-México: Dr. Ulises Cano. Messina, Italia. Septiembre - Diciembre 2010.

Estancia de investigación en el “Instituto Tecnológico de Cancún”, bajo el proyecto “Síntesis y caracterización de materiales para electrodos de PEMFC’s”. Supervisores: Dr. Ysmael Verde y Dra. Beatriz Escobar, Cancún, Q. Roo. Enero – Agosto 2011.

Glosario

Material heterogéneo aleatorio (MHA). Material, medio o sistema constituido por dos a más fases distribuidas aleatoriamente. En este sentido “fase” es definida como un dominio identificable con propiedades particulares del resto de las otras fases que componen el medio (i.e. vacío y diferentes materiales sólidos, gaseosos o líquidos).

Reconstrucción estocástica (RE). Método estadístico usado para reconstruir un MHA. El método consiste en generar un sistema, a partir de una distribución aleatoria, que cumpla condiciones estadísticas de convergencia específicas.

Función de correlación. Descriptor estadístico de un MHA. La base fundamental de estos descriptores es evaluar sistemáticamente el material, mediante una condición particular, con el objetivo de generar una serie discreta en función de una variable definida.

Coefficiente efectivo de transporte (CET). Propiedad global o promedio que caracteriza un fenómeno de transporte en todo el dominio de un MHA. En fenómenos de transporte difusivos, esta propiedad puede ser vista como el coeficiente de proporcionalidad en cualquiera de las leyes físicas lineales.

Porosidad relativa. Fracción volumétrica de la fase vacío de una muestra que caracteriza una escala particular de un sistema estudiado mediante el método de escalamiento.

Tinta catalítica. Solución que contiene los materiales o elementos primarios que constituyen la microestructura de la capa catalítica.

Ionómero. Material electrolítico disperso en la capa catalítica.

Acrónimos en el texto

Siglas	Definición
AAE	Área Activa del Electrocatalizador
AFM	Microscopia de fuerza atómica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BET	Técnica “Brunauer-Emmett-Teller”
BP	Placa bipolar (<i>Bipolar Plate</i>)
C	Carbón
CC	Contador de Ciclos
CET	Coefficiente Efectivo de Transporte

CFD	Herramienta computacional de dinámica de fluidos (<i>Computational Fluid Dynamics</i>)
CL	Capa catalítica (<i>Catalytic Layer</i>)
DNS	Simulación numérica directa (<i>Direct Numerical Simulation</i>)
E	Potencial eléctrico
EDS	Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EOD	Arrastre electro-osmótico
FC	Celda de combustible (<i>Fuel Cell</i>)
FLP	Función de correlación de trayectoria lineal
FS2	Función de correlación de dos puntos
FTP	Función de distribución de tamaño promedio
GDL	Capa difusiva (<i>Gas Diffusion Layer</i>)
H⁺	Protón de hidrógeno
H₂	Hidrógeno
J	Corriente eléctrica
MEA	Ensamble membrana-electrodo (<i>Membrane Electrode Assembly</i>).
MHA	Material Heterogéneo Aleatorio
N	Dimensión del dominio de cómputo
NTC	Nanotubo de carbón
O₂	Oxígeno
PEM	Membrana de intercambio protónico (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PFL	Carga de formador de poros
Pt	Platino
Pt/C	Platino depositado sobre Carbón
PTFE	Politetrafluoroetileno (<i>Teflon®</i>)
RE	Reconstrucción Estocástica
REA	Reconstrucción Estocástica <i>Annealing</i>
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SPM	Microscopía de sonda de barrido (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)
TDMA	Algoritmo de matriz triangular (<i>Tridiagonal-Matrix Algorith</i>)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
U3F	Unión de las tres fases
VC	Volumen de Control
VCF	Volumen de Control Finito

Nomenclatura en las ecuaciones

Símbolo Definición

A	Área
a	Primer grupo de variables en el TDMA

<i>B</i>	Nodo vecino “Bottom”
<i>b</i>	Superficie limite del nodo vecino “Bottom”
<i>b</i>	Segundo grupo de variables en el TDMA
<i>c</i>	Tercer grupo de variables en el TDMA
<i>D</i>	Diámetro
<i>d</i>	Cuarto grupo de variables en el TDMA
<i>E</i>	Potencial
<i>E</i>	Energía
<i>ε</i>	Nodo vecino “East”
<i>e</i>	Superficie limite del nodo vecino “East”
<i>F</i>	Frontera
<i>F</i>	Función de correlación
<i>FT</i>	Fracción volumétrica del elemento representativo
<i>H</i>	Espacio ocupado por un elemento de forma definida
<i>i</i>	Dirección del eje x
<i>i</i>	Serie de números
<i>ζ</i>	Función índice
<i>J</i>	Flujo
<i>j</i>	Dirección del eje y
<i>k</i>	Dirección del eje z
<i>L</i>	Longitud
<i>L_p</i>	Función de correlación de trayectoria lineal (FLP)
<i>M</i>	Muestra
<i>m</i>	Masa
<i>N</i>	Nodo vecino “North”
<i>n</i>	Superficie limite del nodo vecino “North”
<i>NI</i>	Número índice
<i>N</i>	Dimensión del dominio de cómputo
<i>n</i>	Final de la serie de números “ <i>i</i> ”
<i>P</i>	Nodo central
<i>P(ΔE)</i>	Probabilidad de cambio, en función de la diferencia de energía
<i>Q</i>	Espacio ocupado por un elemento representativo
<i>q</i>	Densidad de carga
<i>R</i>	Resistencia al transporte de carga
<i>RID</i>	Rango de volúmenes de control adyacentes disponibles
<i>r</i>	Segmento de línea de las funciones de correlación
<i>S</i>	Nodo vecino “South”
<i>s</i>	Superficie limite del nodo vecino “South”
<i>Š</i>	Término fuente o sumidero
<i>S₂</i>	Función de correlación de dos puntos (FS2)
<i>T</i>	Temperatura
<i>T</i>	Nodo vecino “Top”
<i>t</i>	Superficie limite del nodo vecino “Top”

t	Tiempo
V	Volumen
VC	Numero de volúmenes de control
\vec{v}	Velocidad
w_f	Peso de la función de correlación
\mathcal{W}	Nodo vecino “West”
w	Superficie limite del nodo vecino “West”
x	Punto en el espacio
X	Aumentos
β_N	Carga de nafion®
Γ	Coeficiente de proporcionalidad en fenómenos de transporte difusivos
$\bar{\Gamma}$	Coeficiente de proporcionalidad promedio
γ	Contenido de platino en el electrodo
γ_{pt}	Densidad de carga de platino
ΔE	Diferencia de energía
δ	Distancia
ε	Espesor
η_k	Tasa de eficiencia de conducción
θ_{pt}	Porcentaje en peso del platino depositado sobre el carbón
v	Velocidad de barrido
ξ	Variable aleatoria de un sistema estocástico
π	Fase en un MHA
ρ	Densidad
ρ	Resistividad
σ_{VC}	Error volumétrico
ζ	Constante de geometría
\emptyset	Fracción volumétrica
Φ	Potencial (magnitud escalar) definido en un fenómeno de transporte
Φ_E	Potencial de carga
Ψ	Flujo de carga
Ω	Información microestructural de un material heterogéneo aleatorio
ω	Sistema estocástico particular
\aleph	Interacción entre punta y muestra en técnica SPM

Subíndices

Siglas Definición

A	Propiedad asignada
c	Carbón
$cc[i]$	Contador de ciclos de computo
E	Energía
eff	Efectivo

i	Serie de números
M	Muestra, escala o dominio en particular
m	Vecino
NS	Volúmenes designados como “semillas”
P	Fase vacío
Pt	Platino
Q	Elemento representativo
R	Propiedad referencia
r_a	Elemento de diámetro r_a
RID	Volúmenes de control adyacentes disponibles
r	Escala en particular (relativo)
S	Fase sólida
T	Total
TP	Distribución de tamaño
π	Fase del sistema
ω	Referente a un sistema estocástico particular
$f(\Omega)$	En función de la microestructura

Capítulo I

Introducción

Este capítulo delimita el tema del proyecto, presentado las ventajas del uso del hidrógeno como combustible y la tecnología de las PEMFC's. Una reseña bibliográfica general es desarrollada sobre las principales líneas de investigación que actualmente son implementadas en este tipo de celdas, y se concluye con la fenomenología que determina el desempeño de la capa catalítica.

1.1. Un sistema energético basado en hidrógeno

A lo largo de las últimas décadas, el consumo de energía ha significado bienestar y progreso para la sociedad contemporánea. Sin embargo, el uso indiscriminado de energías fósiles como el petróleo, ha traído serias consecuencias nocivas en muchos aspectos para la sociedad. Las principales son: 1) producen una gran cantidad de contaminantes, no solo en su combustión, también en su extracción y traslado; 2) es un recurso no renovable, actualmente vivimos el descenso de su producción; 3) causan graves conflictos internacionales [1-2]. Es por esto que en un futuro próximo, la demanda mundial de energía será abastecida por fuentes de

energía principalmente renovables; en este escenario, el hidrógeno jugará un papel importante como portador de energía [2-7].

La proyección del hidrógeno como combustible del futuro, no solo está justificada porque es un recurso renovable y amigable con el ambiente, también se justifica por su amplia gama de aplicaciones móviles y estacionarias. A continuación se citan las tres estrategias más representativas:

1. Su combustión es ecológica y con una gran capacidad energética, es decir: puede sustituir de manera muy eficiente los combustibles fósiles, líquidos y gaseosos. En este punto los cuatro ejemplos más significativos para su aplicación son: i) en los motores en combustión interna [8, 9], ii) en las turbinas de gas [10, 11], iii) en calderas industriales para la fundición de metales y iv) en estufas y hornos para la cocción de alimentos.
2. Su consumo en celdas de combustible presenta eficiencias de conversión eléctrica de alrededor del 50% (más del doble que la eficiencia de los motores de combustión) y una densidad de potencia en volumen y peso mayor que las baterías convencionales, es decir “sustituye a las baterías requeridas en sistemas móviles”. La alta densidad de potencia y eficiencia de conversión energética, es la principal razón por la cual se proyectan los autos basados en Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC's) [4].
3. Se puede almacenar y transportar, esta característica permite aprovechar al 100% la operación de cualquier tipo de generación “primaria” de energía eléctrica, incrementando con esto la eficacia y en algunos casos también la eficiencia [12-15]. El almacenamiento en el orden de meses, permitiría aprovechar los recursos “temporales” con mayor eficacia y eficiencia, por ejemplo, dependiendo de la localidad: el fotovoltaico en verano, eólico en

invierno, hídrico en primavera, etc. Paralelamente esto puede ser aplicado para potenciar el uso de centrales en zonas con alto recurso renovable.

Aunado a estas características, a través de diferentes procesos, el hidrógeno se puede generar en el “sitio” del emplazamiento, lo cual representa un modelo económico con mayor beneficio social que los combustibles fósiles [3, 16].

Para que este sistema energético basado en hidrógeno sea “sustentable”, se debe contemplar el ciclo completo del combustible y sus efectos sociales, económicos y ecológicos. El ciclo del “hidrógeno” como combustible se puede dividir en tres etapas: i) generación, ii) almacenamiento y transporte, y iii) consumo final.

La etapa de generación del hidrógeno es indispensable debido a que este gas no se encuentra libre en la naturaleza. En la actualidad, una gran cantidad de este gas es consumido anualmente en diferentes procesos industriales, en donde su generación es realizada mediante la reformación de hidrocarburos [17]. Sin embargo, para alcanzar la sustentabilidad, este proceso no es viable, por lo que diferentes procesos y estrategias han sido ya ubicados como posibles soluciones. Por ejemplo: procesos foto-biológicos [18-20], reformación de bio-combustibles obtenidos mediante bio-digestores o granjas agro-energéticas [17, 21-22] y electrólisis del agua mediante fuentes renovables [23-25]. Esta última opción es una de las tecnologías con mayor futuro a mediano plazo. La electrólisis del agua consiste en separar la molécula “H₂O” en sus dos componentes “hidrógeno” y “oxígeno” mediante la aplicación de energía eléctrica. En la estrategia de sustentabilidad, la energía suministrada debe ser indispensablemente provista a partir de una fuente renovable o producto de alguna cogeneración. Dos estrategias son las planteadas: (1) aprovechamiento de energía superávit en centrales eléctricas y/o (2) implementación de centrales generadoras de hidrógeno en zonas de alto recurso renovable, principalmente: geotermia, solar, eólica, mareomotriz y undimotriz.

Para que el combustible “hidrógeno” tenga una viabilidad económica, debe superar de manera eficiente, el reto de “almacenamiento, manejo y transporte”. En este aspecto, para potenciar su uso en dispositivos móviles y hacer factible una estrategia de distribución de este gas, es requerida la mayor densidad posible de energía en volumen y masa. Actualmente, este almacenamiento es realizado mediante la compresión del gas [26-28]. Sin embargo, la factibilidad de otros mecanismos más “eficaces” son investigados, por ejemplo: hidruros metálicos [29-31], hidruros químicos [32-33], nanotubos de carbón [34-36], métodos criogénicos [37-38], etc.

La última etapa en el ciclo del hidrógeno es su transformación final. La combustión para la generación de energía térmica y su transformación directa en energía eléctrica en celdas de combustible (*Fuel Cells*, FC’s), son las aplicaciones de mayor potencialidad. Cuando el hidrógeno es “quemado” mediante combustión o consumido en la celda electroquímica, el sub-producto de la transformación es agua y calor, cerrando con esto el ciclo sustentable. Es en esta última etapa donde podemos ubicar este trabajo de investigación. A continuación se describen las generalidades de las FC’s y se especifican las características de la PEMFC’s y su electrodo o capa catalítica.

1.2. Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

En la transición hacia un sistema energético basado en el hidrógeno, se espera que las FC’s desempeñen un papel importante [39]. Las FC’s son reactores de estado estacionario a los que se dosifican los reactivos y se extraen los productos en forma continua. Cuando se utiliza hidrógeno puro como combustible se produce hidrólisis inversa, proporcionando agua y calor como subproductos, sin producir contaminantes, y convirtiendo directamente la energía química a energía eléctrica [40]. Los principios físico-químicos de las FC’s fueron descubiertos a mediados del siglo XIX por Sir William Grove. En 1960 la Agencia Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) utilizó, en el programa Géminis y Apolo, FC’s para proveer a los

astronautas electricidad y agua. En 1967 la compañía Dupont aportó la membrana polimérica “nafion[®]”, la cual significó un gran avance en las PEMFC’s [41]. En la actualidad las FC’s han sido eficazmente implementadas en casos especiales, en donde la relación “costo-beneficio” justifique su factibilidad, sin embargo, la viabilidad técnica y económica para su uso masivo aún requiere de un gran esfuerzo científico y tecnológico.

Dependiendo de los materiales usados en los electrodos y el electrolito, diferentes tipos de celdas pueden ser identificadas, cada una de ellas con regímenes de funcionamiento y aplicaciones muy diversas [42]. Por ejemplo: 1) las PEMFC’s; 2) las Alcalinas (*Alkaline*, AFC); 3) de Acido Fosfórico (*Phosphoric Acid*, PAFC); 4) de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate*, MCFC); y 5) de Óxido Sólido (Solid Oxide, SOFC).

La PEMFC, con su baja temperatura, durabilidad y un rápido ajuste en la demanda de energía, puede ser usada en una gran variedad de aplicaciones, desde el transporte hasta sistemas de energía para aplicaciones residenciales, o como substitutos de baterías pequeñas o portátiles.

Durante el funcionamiento de la PEMFC, el combustible se inyecta en el ánodo, donde se oxida, los protones fluyen a través de la membrana electrolítica y los electrones a través de un circuito externo (carga eléctrica), ambos (electrón y protón) en dirección al cátodo, en este último electrodo se inyecta el oxígeno, el cual, en conjunto con el electrocatalizador, los protones y electrones llevan a cabo la reducción del agua. La figura 1.1 muestra una representación grafica de los componentes, reactantes, productos y subproductos de una PEMFC típica.

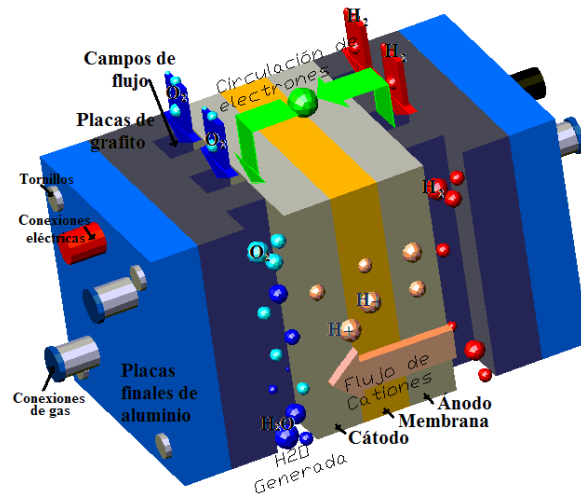
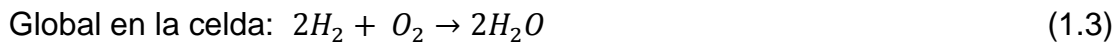
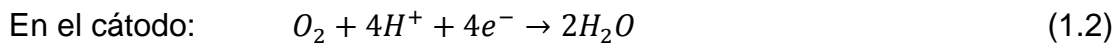
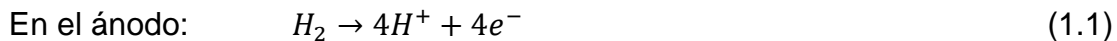


Figura 1.1 Representación grafica de una celda de combustible tipo PEM.

Las reacciones electroquímicas que ocurren en la PEMFC son dos: oxidación del hidrógeno (H_2) en el ánodo y la reducción del oxígeno (O_2) en el cátodo,



Desde este punto de vista, el funcionamiento de una PEMFC es “sencillo”, sin embargo, los fenómenos de transporte de masa y energía que ocurren dentro de la celda muestran que los procesos son complejos. En la figura 1.2 podemos observar los principales mecanismos de transporte que ocurren en este tipo de celdas y que a continuación se describen.

Las capas catalíticas deben ser diseñadas de tal manera que faciliten el transporte de protones, electrones, gases reactantes y promuevan un buen manejo del agua, tanto la generada en el cátodo como la introducida por los gases. Los gases reactantes son transportados por difusión y convección a través de los poros en la capa catalítica (CL). Los protones son transportados desde el ánodo, donde son producidos, hacia el cátodo, donde son combinados con el oxígeno y con los electrones para formar agua, la cual puede estar en forma de vapor o líquida,

dependiendo de las condiciones termodinámicas. El agua es transportada a través de los poros en la CL y del difusor, al llegar a los canales, el agua es expulsada de la celda. El agua también puede ser transportada, por difusión y por arrastre electro-osmótico (EOD), a través del electrolito presente en la CL y a través de la membrana. El EOD se refiere al acarreo de moléculas de agua por el movimiento de los protones. El calor producido en la celda es removido principalmente por conducción a través del colector de corriente y por convección en las fronteras hacia el ambiente. La generación de calor en una PEMFC es debida principalmente a la resistencia óhmica de los materiales (electrónicos e iónicos) y a las reacciones exotérmicas acontecidas en las CL's (oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo).

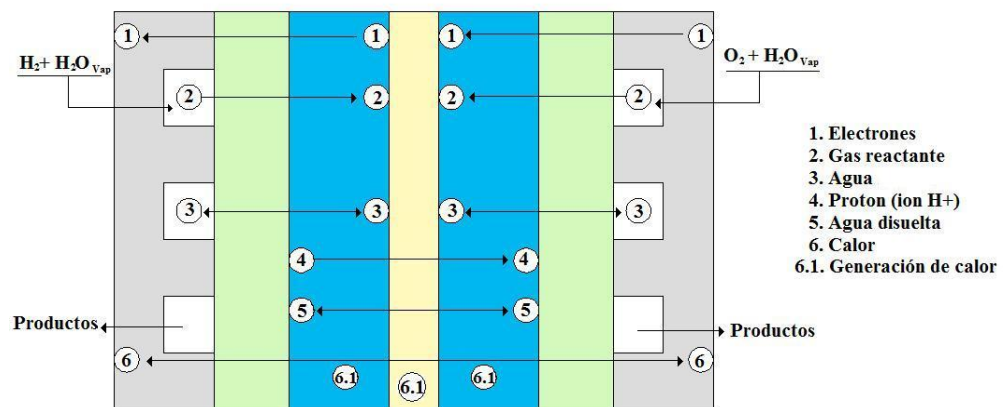


Figura 1.2. Principales mecanismos de transporte en una PEMFC.

Es importante resaltar que en la CL existen todas las especies y ocurren todos los fenómenos de las PEMFC. También se puede observar que el agua, en sus diferentes formas, se encuentra presente en todos los componentes de la celda.

El adecuado manejo de agua, tanto la generada como la introducida por los gases, es crucial, debido a que el electrolito polimérico requiere estar saturado de agua para asegurar una conductividad iónica alta, pero una cantidad excesiva en la CL limitaría la concentración de los gases en los sitios activos. Desde el punto de vista tecnológico, el manejo del agua en toda la celda depende de un compromiso

de diseño entre todos los elementos, es decir, el electrodo y difusor deben ser diseñados con una porosidad y tortuosidad que permita la movilidad adecuada de las moléculas de agua, este diseño depende de las propiedades de los materiales que lo constituyen. El agua es expulsada o introducida según sea el caso por los canales de flujo, por lo que el diseño de las trayectorias de dichos canales tiene una fuerte influencia sobre el manejo del agua. Cabe destacar que las condiciones de operación y el diseño de la celda están íntimamente ligados.

Otro aspecto tecnológico de gran importancia para el buen funcionamiento de la PEMFC, es la continuidad de las especies (inherentes al elemento) con la mayor facilidad posible entre los elementos y sus fronteras. Es decir, las moléculas de gas y los electrones deben tener una trayectoria continua desde la placa colectora hasta la frontera de la CL con la membrana; los protones una trayectoria continua desde la frontera de la CL anódica con el difusor hasta la frontera de la CL catódica con su respectivo difusor.

Con el objetivo de vencer los retos para la comercialización masiva de estos dispositivos, en la actualidad diferentes estudios científicos y tecnológicos están enfocados a mejorar el desempeño, aumentar la durabilidad y/o reducir los costos de la PEMFC.

1.3. Retos científicos y tecnológicos de las PEMFC's

En todo el mundo hay un interés muy grande en el desarrollo de esta tecnología, el cual se ve reflejado en las inversiones en investigación y desarrollo de sistemas basados en PEMFC. Por ejemplo: en Canadá asciende a 37 millones de \$/US [6] y en Estados Unidos de América (USA) 200 millones de \$/US [7]. Las agencias de energía de USA han hecho estudios de mercado y han fijado estándares para esta tecnología, por ejemplo: el Departamento de Energía de dicho país (DOE) fijó un costo de \$30 US/kW para transporte y \$750 US/kW para sistemas estacionarios [3, 7]. El hecho de que el hidrógeno sea el combustible preferido en la PEMFC y

que en la actualidad no es de fácil adquisición es una de sus principales desventajas, sin embargo, en un futuro será su principal ventaja.

Aparte de los costos, la durabilidad es otro de los retos para la comercialización de las celdas de combustible tipo PEM. Hasta el momento, el tiempo de vida operacional para aplicaciones reales no satisface los requerimientos tecnológicos actuales, 5000 horas para aplicaciones automotrices, 20000 horas para autobuses y 40000 horas para aplicaciones estacionarias.

A continuación se detalla la función de cada uno de los componentes y se presenta una reseña bibliográfica de las principales líneas de investigación en torno al tema en la actualidad.

Placas bipolares

Una celda de combustible genera alrededor de 0.6 V, a condiciones de operación típicas. Para alcanzar niveles de voltaje mayores, se tienen que hacer conexiones en serie en un apilamiento de celdas (*stack*). Para reducir el peso y volumen de un *stack*, se acoplan las celdas mediante placas bipolares (*Bipolar Plates*, BP), que tienen la característica de enlazar el ánodo con el cátodo, cada una de estas placas significa una conexión eléctrica en serie. De esta forma, el voltaje se suma para alcanzar los niveles deseados. Cabe mencionar que la corriente eléctrica está limitada por el área electroactiva del electrodo, de tal forma que la potencia del *stack* es condicionada por el número de celdas (voltaje) y el área del electrodo (corriente).

Las BP's deben poseer las siguientes características: alta conductividad eléctrica y térmica, estabilidad en medios ácidos, no permeable a los gases, bajo peso, resistencia mecánica y de fácil manejo para el maquinado de campos de flujo. Actualmente el material más utilizado es una mezcla de grafito-polímero [43-44], el cual soporta con gran aceptación la corrosión en medios ácidos y es buen

conductor electrónico. El principal inconveniente de usar metales es la corrosión [45-46], sin embargo hay estudios de recubrimientos anticorrosivos [47-49]; nuevos materiales como fibras de aleación en diferentes morfologías del acero inoxidable [50-53]; incluso el “Niobio” ha sido estudiado [54-55] y se reporta que es uno de los mejores materiales, pero su rentabilidad todavía debe ser demostrada. Nuevas formas en la síntesis de compuestos grafito-polímero son estudiados, donde se demuestra que es posible moldear el material con estampado [56-57] o con inyección de polipropileno féenolico [58-59].

Campos de flujo

En la superficie de las BP's se maquinan los campos de flujo para entrada y salida de los gases. Durante la operación de la celda los gases son consumidos y hay un gradiente de concentración, éste provoca una distribución de temperaturas, corriente y producción de agua en la celda. Estos fenómenos son significativamente dependientes de la geometría y diseño de los campos de flujo y afectan el desempeño y estabilidad de la celda, y consecutivamente a su durabilidad. Existen diferentes configuraciones de canales de flujo [60]. El tamaño del canal afecta la velocidad de los gases y la caída de presión [60-65]. La geometría puede ser distinta para ánodo y cátodo, con lo que las relaciones de flujo entre electrodos pueden variar [66]. En la frontera con la capa difusora, las “mesetas” entre canal y canal son las encargadas de coleccionar los electrones y el calor generado en la CL, asimismo, esta superficie de contacto influye en el manejo del agua.

En resumen, los campos de flujo deben ser eficazmente diseñados, de acuerdo a las condiciones de operación (principalmente a la humedad relativa y a la presión de los gases de entrada), para distribuir homogéneamente los gases reactantes, influir en el manejo de agua, coleccionar la corriente eléctrica con la menor caída óhmica posible y drenar el calor generado.

Capa difusora de gases

En la frontera de los campos de flujo se utiliza una capa difusora de gas (*Gas Diffusion Layer*, GDL). Sus funciones principales son: homogenizar la distribución de los gases entre el canal y las mesetas, proporcionar soporte mecánico al electrodo e influir en el manejo eficiente del agua. Debido a que se encuentra entre el electrodo y el colector de corriente (BP), este componente debe tener la mayor conductividad electrónica posible [67]. Por lo general, el material de la GDL está basado en Carbón (C) y puede ser en forma de tela o de fibra prensada. Para el manejo de agua suele incorporarse materiales hidrofóbicos, por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), en diferentes porcentajes [68].

La aplicación de nano materiales en la manufactura de este componente ha sido estudiada [69-71], se reporta que una micro capa tiene una mejor permeabilidad, una buena conductividad eléctrica y que maneja apropiadamente las cantidades de agua generadas. Para eliminar la necesidad de la capa difusora de gases se han hecho estudios donde se prueban electrodos preparados con materiales híbridos [72]. Se han realizado diferentes tipos de síntesis para innovar nuevas estructuras de electrodos, donde se mejore la unión electrodo-membrana [73].

Membrana

La membrana en una PEMFC es la encargada de separar ánodo y cátodo en la celda. Es el medio de transporte de los protones (H^+), idealmente debe ser aislante eléctrico y no permeable a los gases reactantes.

El material electrolítico más usado en las PEMFC's es la membrana "nafion®". Existen dos ventajas para el uso de este tipo de membrana: i) debido a que está basada en estructuras de PTFE, la membrana es relativamente muy fuerte y estable en ambos ambientes, oxidante y reductivo. Una durabilidad de 3500 ciclos y un tiempo de vida mayor a 40000 horas sido reportado en su aplicación en

PEMFC. ii) con adecuada hidratación, la membrana tiene como consecuencia una buena conductividad que puede ser de hasta 0.2 S/cm en una celda, operando a temperaturas normales [40, 74-77].

La investigación en la fabricación de membranas se encuentra enfocada a cubrir diversas necesidades para optimizar su desempeño, como son: mayor resistencia a altas temperaturas de operación, menor necesidad de agua para una buena conducción, mayor tiempo de vida y menor costo [74-83]. Trabajar a altas temperaturas de operación ($\sim 130^{\circ}\text{C}$) tiene como consecuencia inmediata un aumento en la cinética electroquímica, el manejo del agua es más sencillo, evita el congelamiento en lugares de bajas temperaturas, el calor generado puede ser usado en cogeneración y por último, a estas temperaturas el platino es más resistente a la inhibición por CO [82-85]. Por otro lado, la necesidad de que las membranas dependan del agua para tener una buena conductividad es un problema, ya que el control de agua en el electrodo es muy complicado y una inundación impide el contacto de los gases reactantes con el material electrocatalítico [84].

En los costados de la membrana se ubican los electrodos, ánodo y cátodo, los cuales son depósitos similares a hojas porosas delgadas. Los electrodos principalmente deben ser porosos para permitir una buena difusión de los gases, tener una gran actividad electrocatalítica y resistentes a la oxidación en medios ácidos, a potenciales y flujos de corriente. Este componente es el centro del trabajo desarrollado en esta tesis doctoral, por lo cual a continuación se extiende su funcionamiento y la importancia de su microestructura.

1.4. La capa catalítica de una PEMFC

La capa catalítica (CL) es uno de los componentes principales de una PEMFC. En este componente se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que propician la generación de la energía eléctrica de la celda. Asimismo, como se observa en la

figura 1.2, en este componente ocurren todos los fenómenos de transporte inherentes a la PEMFC.

En este tipo de celdas, las dos CL's o electrodos (ánodo y cátodo) son muy similares. En la literatura existe una diversidad de estos componentes con diferentes características físicas y electroquímicas [85-90]. Sin embargo, generalmente el electrocatalizador es platino (Pt), el material soporte es carbón (C) y el electrolito disperso (ionómero) es el polímero denominado nafion®.

El reactante es transportado idealmente desde la frontera de la CL con la capa difusiva (GDL) hasta los sitios catalíticos a través de la fase vacía (poros). El electrocatalizador tiene la función de promover la reacción electroquímica, mientras que el carbón transporta los electrones, y el ionómero los protones generados o consumidos por la reacción según sea el caso, anódico o catódico.

La efectividad de las propiedades físicas y electroquímicas (i.e. coeficientes efectivos de transporte y sitios catalíticos activos) de este componente dependen significativamente de la microestructura. Desde el punto de vista estructural, dos aspectos son los más importantes: 1) la trayectoria del transporte de masa, electrones y protones, debe ser ininterrumpida y con la menor tortuosidad posible. 2) El electrocatalizador debe estar en contacto directo con el conductor electrónico (material soporte) y el conductor protónico (ionómero), esta unión de materiales es conocida como la "unión de las tres fases" (U3F), la cual es indispensable para que el electrocatalizador sea "activo"; cabe ser redundante: la ausencia de algún material en esta unión ocasiona una "inactividad" del catalizador. La figura 1.3 muestra esquemáticamente la U3F y especifica cuando el catalizador (Pt) es activo o inactivo.

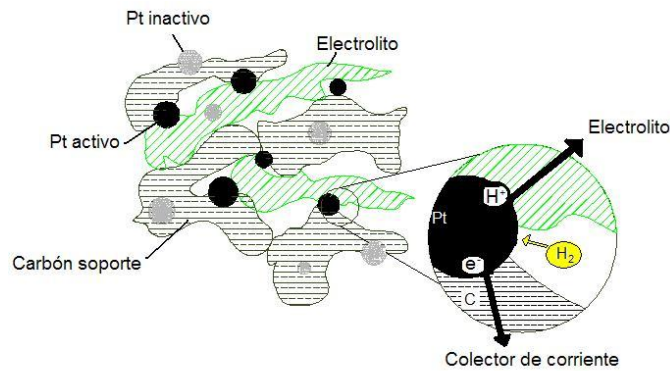


Figura 1.3 Esquema de la “unión de las tres fases” en la capa catalítica de una PEMFC.

La combinación del Ánodo–Membrana–Cátodo es conocida como ensamble membrana-electrodo (*Membrane Electrode Assembly, MEA*), la cual ha tenido significativos avances en su fabricación y ensamblado, presentando comúnmente densidades de corriente de 10 amperes por miligramo de platino empleado, en comparación con los 0.5 amperes por miligramo en los primeros diseños, mejorando con ello la densidad de potencia (W/m^3) y la potencia específica (W/Kg). Se ha disminuido la cantidad de Pt utilizado desde 28 mg/cm^2 hasta alcanzar 0.4 mg/cm^2 que actualmente se utiliza sin afectar el desempeño de la celda [90].

Observaciones experimentales en una escala de micras sostienen que la CL está formada por macroaglomerados en una matriz de diversos tamaños de poros [92]. Este concepto de macroaglomerados ha sido desarrollado desde hace muchos años en sistemas electroquímicos y ampliamente aplicado a PEMFC [93-96].

El platino o aleaciones de platino es la opción como material electrocatalizador en la PEMFC debido a su alta actividad catalítica y a su estabilidad en el medio ambiente de la celda de combustible. Estos materiales son muy caros, de ahí la necesidad de minimizar la carga y maximizar la utilidad del material catalizador sin sacrificar la actividad total de la CL. Problemas comunes como la inhibición de su actividad electrocatalítica por el CO [97] y su alto costo hacen que la ciencia esté enfocada en la búsqueda de materiales híbridos, aleaciones y suplentes [98-103].

Por otro lado, debido a que la reducción catalítica del oxígeno o la oxidación catalítica del hidrógeno son procesos de superficie, una forma para maximizar la utilidad del catalizador es aumentar el área de superficie externa del platino por unidad de masa (actividad específica). El camino más eficiente para lograr esto es reducir el tamaño de las partículas del platino, de aquí surge el auge de los materiales nanoestructurados, los cuales constituyen otra línea de investigación que ha dado buenos resultados, estos materiales aumentan la velocidad de reacción, la eficiencia de los procesos químicos y logran significativamente un incremento en la superficie de reacción [104-109].

Este trabajo está enfocado al estudio de la microestructura de la CL. En el siguiente capítulo son detalladas, las técnicas numéricas para su simulación (sección 2.1) y experimentales para su manufactura (sección 2.2.1.) y caracterización (sección 2.2.2. y 2.2.3.).

Referencias

- [1]. Jeff, C. Oil and resource-backed aggression. *Energy Policy* (2012) 39: 1669-1676.
- [2]. Hoffmann, P. *Tomorrow's energy: Hydrogen, fuel cells, and the prospect for a cleaner planet*. Cambridge, MA, MIT press, (2001).
- [3]. Andrews J. and Shabani B. Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy. *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) in press.
- [4]. Hajimiragha A.H., et al. Sustainable convergence of electricity and transport sectors in the context of a hydrogen economy. *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) 36: 6357-6375.
- [5]. Dougherty W.; et al. Greenhouse gas reduction benefits and costs of a large-scale transition to hydrogen in the USA. *Energy Policy* (2009) 37: 56-67.
- [6]. International Energy Agency. *Energy Policies of IEA Countries - Canada- 2009 Review*. OECD/IEA (2010).
- [7]. Department of Energy, USA. *FY 2011 Congressional Budget Request Volume 3* (2011).
- [8]. Escalante S. and Fernandez A. M. A review on the technical adaptations for internal combustion engines to operate with gas/hydrogen mixtures. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 12134-12140.
- [9]. Ji, C. and Wang S. Combustion and emissions performance of a hybrid hydrogen-gasoline engine at idle and lean conditions. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 346-355.
- [10]. Gobbato P., et al. A. Numerical simulation of a hydrogen fuelled gas turbine combustor. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 7993-8002.
- [11]. Kato S. and Nomura N. Hydrogen gas-turbine characteristics and hydrogen energy system schemes. *Energy Conversion and Management* (1997) 38: 1319-1326.
- [12]. Calderon M., et al. Weather data and energy balance of a hybrid photovoltaic-wind system with hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 7706-7715.

- [13]. Hwang J. J., et al. Dynamic modeling of a photovoltaic hydrogen fuel cell hybrid system. *Int. J. Hydrogen Energy* (2009) 34: 9531-9542.
- [14]. Erdinc O. and Uzunoglu M. Recent trends in PEM fuel cell-powered hybrid systems: Investigation of application areas, design architectures and energy management approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2010) 14: 2874-2884.
- [15]. Barbosa R., et al. Analytical energy balance for design and simulation of a renewable hybrid system with hydrogen storage. (2012) to be published.
- [16]. McDowall W. and Eames M. Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: A review of the hydrogen futures literature. *Energy Policy* (2006) 34: 1236-1250.
- [17]. Balat H. and Kirtay E. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35:7416-7426.
- [18]. Benemann J.R. Feasibility analysis of photobiological hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* (1997) 22: 979-987.
- [19]. Dasgupta C.N., et al. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 10218-10238
- [20]. Eroglu E. and Melis A. Photobiological hydrogen production: Recent advances and state of the art. *Bioresource Technology* (2011) 102: 8403-8413.
- [21]. Mohammed M.A.A., et al. Hydrogen rich gas from oil palm biomass as a potential source of renewable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2011) 15: 1258-1270.
- [22]. Lu Y., et al. Technical and economic evaluation of solar hydrogen production by supercritical water gasification of biomass in China. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 14349-14359.
- [23]. Frano B. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* (2005) 78: 661-669.
- [24]. Murat G. Hydrogen generation from small-scale wind-powered electrolysis system in different power matching modes. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 10050-10059.
- [25]. Nelson A.K., et al. Generation of high-pressure hydrogen for fuel cell electric vehicles using photovoltaic-powered water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 15803-15825
- [26]. Lei Z., et al. Integral design and simulation of composite toroidal hydrogen storage tanks. *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) In Press.
- [27]. Sirosh N. Fuels – Hydrogen Storage Compressed. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009) 1:414-420.
- [28]. Kottenstette R. and Cotrell J. Hydrogen storage in wind turbine towers. *Int. J. Hydrogen Energy* (2004) 29: 1277-1288.
- [29]. Wang H., et al. Hydrogen storage systems based on hydride materials with enhanced thermal conductivity. *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) in press.
- [30]. Sakintuna B., et al. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* (2007) 32: 1121-1140.
- [31]. Tange M., et al. Experimental study of hydrogen storage with reaction heat recovery using metal hydride in a totalized hydrogen energy utilization system. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 11767-11776.
- [32]. Devarakonda M., et al. Systems modeling, simulation and material operating requirements for chemical hydride based hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) In Press.
- [33]. Biniwale R.B., et al. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *Int. J. Hydrogen Energy* (2008) 33: 360-365.
- [34]. Orinakova R. and Orinak A. Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage. *Fuel* (2011) 90: 3123-3140.

- [35]. Wu H., et al. Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 6345-6349.
- [36]. Darkrim F.L., et al. Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy* (2002) 27: 193-202.
- [37]. Paggiaro R., et al. Cryo-adsorptive hydrogen storage on activated carbon. II: Investigation of the thermal effects during filling at cryogenic temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 648-659.
- [38]. Aceves S.M., et al. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35:1219-1226.
- [39]. Jacob B. On the role of fuel cells and hydrogen in a more sustainable and renewable energy future. *Current Applied Physics* (2010) 10: S9-S17.
- [40]. EG&G Service, Parsons, Inc. Fuel Cell Handbook Fifth Edition, USA, Department of Energy, Office of Fossil Energy (2000).
- [41]. Hoogers G. Fuel cell technology handbook. First edition, USA, CRC Press LLC (2003).
- [42]. Spiegel C. Designing and Building Fuel Cells. First edition, USA, McGraw-Hill Companies (2007).
- [43]. Mehta V and Cooper J. Review and analysis of PEMFC design and manufacturing. *J. Power Sources* (2003) 114: 32-53.
- [44]. Dhrab S.S., et al. Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2009) 13: 1663-1668.
- [45]. Yang Y., et al. Corrosion characteristics of SS316L as bipolar plate material in PEMFC cathode environments with different acidities. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 1654-1663.
- [46]. Jayakumar K., et al. Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC's. *J. Power Sources* (2006) 161: 454-459.
- [47]. Ho W-Y., et al. Corrosion and electrical properties of multi-layered coatings on stainless steel for PEMFC bipolar plate applications. *Surface and Coatings Technology* (2007) 202: 1297-1301.
- [48]. Dur E., et al. Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 7162-7173.
- [49]. Jin W., et al. Improvement of corrosion resistance and electrical conductivity of 304 stainless steel using close field unbalanced magnetron sputtered carbon film. *J Power Sources* (2011) 196: 10032-10037.
- [50]. Wind J., et al. Metallic bipolar plates for PEMFC. *J. Power Sources* (2002) 105: 256-260.
- [51]. Kumagai M., et al. Applicability of extra low interstitials ferritic stainless steels for bipolar plates of PEMFC. *J. Power Sources* (2010) 195: 7181-7186.
- [52]. Guo L., et al. Formation of nano-contacts on Fe–Ni–Cr alloy for bipolar plate of PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 6832-6839.
- [53]. Jayaraj J., ET AL. Development of metallic glasses for bipolar plate application. *Materials Science and Engineering: A* (2007) 451: 30-33.
- [54]. Wang L., et al. Niobium nitride modified AISI 304 stainless steel bipolar plate for PEMFC. *J. Power Sources* (2012) 199: 195-200.
- [55]. Hong S.T., et al. Effect of annealing on two different niobium-clad stainless steel PEMFC bipolar plate materials. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (2009) 19: s56-s60.
- [56]. Chen W., et al. Evaluation of a compression molded composite bipolar plate for direct methanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 3783-3788.
- [57]. Müller A., et al. Hell. Injection moulding of graphite composite bipolar plates. *J. Power Sources* (2006) 154: 467-471.

- [58]. Lee Y.B., et al. Preparation and properties on the graphite/polypropylene composite bipolar plates with a 304 stainless steel by compression molding for PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 7621-7627.
- [59]. Liao S.H., et al. Preparation and properties of functionalized multiwalled carbon nanotubes/polypropylene nanocomposite bipolar plates for PEMFC. *J. Power Sources* (2010) 195: 263-270.
- [60]. Li X. and Sabir I. Review of bipolar plates in PEMFC: Flow-field design. *Int. J. Hydrogen Energy* (2005) 30: 359-371.
- [61]. Yoon Y.G., et al. Effects of channel configurations of flow field plates on the performance of a PEMFC. *Electrochimica Acta* (2004) 50: 709-712.
- [62]. Yoon Y.G., et a. Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2005) 30: 1363-1366.
- [63]. Shimpalee S., et al. The impact of channel path length on PEMFC flow-field design. *J. Power* (2006) 160: 398-406.
- [64]. Choi K.S., et al. Numerical studies on the geometrical characterization of serpentine flow-field for efficient PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 1613-1627.
- [65]. Hsieh S-S., et al. Characterization of the operational parameters of a H₂/air micro PEMFC with different flow fields by impedance spectroscopy. *J. Power Sources* (2006) 162: 262-270.
- [66]. Cooper J.S. Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact. *J. Power Sources* (2004) 129: 152-169.
- [67]. Lee H.K., et al. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC. *J. Power Sources* (2004) 131: 200-206.
- [68]. Park G-G., et al. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *J. Power Sources* (2004) 131: 182-187.
- [69]. Nam J.H., et al. Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *Int. J. Heat and Mass Transfer* (2009) 52: 2779-279.
- [70]. Tseng C-J. and Lo S.K. Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC. *Energy Conversion and Management* (2010) 51: 677-684.
- [71]. Chun J.H., et al. Development of a novel hydrophobic/hydrophilic double micro porous layer for use in a cathode gas diffusion layer in PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 8422-8428.
- [72]. Sasajima K., et al. Preparation of Self-Standing Composite Electrolyte Membrane by Use of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Silica Matrix. *ECS Transactions* 3, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (2006) 3: 47-53.
- [73]. Lee J.S., et al. Ionic Liquid Composite Polymer Electrolyte Membranes for the Unhumidified Intermediate Temperature Fuel Cell. *ECS Transactions* 3, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (2006) 3: 55-62.
- [74]. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Membrane Sci.* (2001) 185: 29-39.
- [75]. Stumper J. and Stone C. Recent advances in fuel cell technology at Ballard. *J. Power Sources* (2008) 176: 468-476.
- [76]. Peighambaroust S.J., et al. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 9349-9384.
- [77]. Smitha B., et al. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *J. Membrane Sci.* (2005) 259: 10-26.
- [78]. Trogadas P. and Ramani V.. Fuel cells – PEMFC - membranes: composites. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009) 1: 716-723.
- [79]. Ezzell B.R., et al. Ion Exchange Membranes for the Chlor Alkali Industry, *AIChE Symp. Series*, Houston (1985).

- [80]. Mosa J., et al. Synthesis and characterization of P2O5–ZrO2–SiO2 membranes doped with tungstophosphoric acid (PWA) for applications in PEMFC. *J. Membrane Sci.* (2008) 307: 21-27.
- [81]. Souzy R. and Ameduri B.. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. *Progress in Polymer Science* (2005) 30: 644-687.
- [82]. Bocarsly A.B. and Niangar E.V.. Fuel cells - PEMFC - membranes: elevated temperature. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009) 1: 724-733.
- [83]. Bose S., et al. Polymer membranes for high temperature PEMFCs: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science* (2011) 36: 813-843.
- [84]. Vengatesan S., et al. High temperature operation of PEMFC: A novel approach using MEA with silica in CL. *Int. J. Hydrogen Energy* (2008) 33: 171-178.
- [85]. Wan C-H. and Zhuang Q-H. Enhancing the CO tolerance of PEMFC MEAs by combining sputter-deposited and direct-printed composite anode CLs. *Int. J. Hydrogen Energy* (2007) 32: 4402-4411.
- [86]. Lertviriyapaisan S. and Tantavichet N. Sublayers for Pt catalyst electrodeposition electrodes in PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 10464-10471.
- [87]. Rajalakshmi N. and Dhathathreyan K.S. Catalyst layer in PEMFC electrodes- Fabrication, characterisation and analysis. *Chem. Engineering J.* (2007) 129: 31-40.
- [88]. Yoon Y.-G., et al. A multi-layer structured cathode for the PEMFC. *J. Power Sources* (2003) 118: 189-192.
- [89]. Yu X. and Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J. Power Sources* (2007) 172: 133-144.
- [90]. Litster S. and McLean G. PEMFC electrodes. *J. Power Sources* (2004) 130: 61-76.
- [91]. Ambrosio E.P., et al. Platinum catalyst supported on mesoporous carbon for PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2008) 33: 3142-3145.
- [92]. Uchida M., et al. Effects of Microstructure of Carbon Support in the CL on the Performance of PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* (1996) 143: 7-11.
- [93]. Wang Q., et al. Structure and performance of different types of agglomerates in cathode CLs of PEMFCs. *J. Electroanalytical Chem.* (2004) 573: 61–69.
- [94]. Broka K. and Ekdunge P. Modelling the PEMFC cathode. *J. Applied electrochemistry* (1997) 27: 281-289.
- [95]. Kamarajugadda S. and Mazumder S. Numerical investigation of the effect of cathode CL structure and composition on PEMFC performance. *J. Power Sources* (2008) 183: 629–42.
- [96]. Yan Q. and Wu J. Modeling of single catalyst particle in cathode of PEMFC. *Energy Conversion and Management* (2008) 49: 2425–33.
- [97]. Papageorgopoulos D.C., et al. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes. *Electrochimica Acta* (2002) 48: 197-204.
- [98]. García G., et al. CL's con materiales híbridos, aleaciones y suplentes. *Catalysis Today* (2006) 116: 415-421.
- [99]. Ermete A., et al. The stability of Pt–M (M=first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: A literature review and tests on a Pt–Co catalyst. *J. Power Sources* (2006) 160: 957-968.
- [100]. Minsuk K., et al. The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC. *J. Power Sources* (2006) 163: 93-97.
- [101]. Chhina H., et al. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* (2006) 161, 893-900.

- [102]. Lu G., et al. SECM characterization of Pt–Ru–WC and Pt–Ru–Co ternary thin film combinatorial libraries as anode electrocatalysts for PEMFC. *J. Power Sources* (2006) 161: 106-114.
- [103]. Kim J., et al. Electrochemical activities of Pt–Ru–Co and Pt–Ru–Ni electrocatalysts supported by a carbon fiber web. *Current Applied Physics* (2012) 12: 254-258.
- [104]. O. Solorza-Feria, et al. Kinetic studies of molecular oxygen reduction on W_{0.013}Ru_{1.27}Se thin films chemically synthesized. *Thin Solid Films* (1997) 311: 164-170.
- [105]. Kelsall R., et al. *Nanoscience and Technology*, John Wiley & Sons, primera edición, (2005).
- [106]. Andrew L. Dicks. The role of carbon in fuel cells *J. Power Sources* (2006) 156: 128-141.
- [107]. Escobar B., R. Barbosa, et al. Synthesis and characterization of colloidal platinum nanoparticles on carbon nanotubes support. (2012) to be published.
- [108]. Valenzuela-Muñiz A. M., Verde Y., et al. Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Spray-Pyrolysis Using a New Iron Organometallic Complex as Catalytic Agent. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2008) 8: 6456–6460.
- [109]. J. Ledesma-García, R. Barbosa, et al. Evaluation of assemblies based on carbon materials modified with dendrimers containing platinum nanoparticles for PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* (2009) 34: 2008-2014.

Capítulo II

Fundamentos

Este capítulo expone los fundamentos básicos indispensables para el estudio teórico-experimental de la CL. La primera parte consiste en el estudio teórico, abordando el tema desde la definición de los coeficientes efectivos de transporte de la CL hasta las técnicas numéricas implementadas. Posteriormente se presentan los fundamentos teóricos de las técnicas experimentales, incluyendo la manufactura, la caracterización microestructural y la determinación de la respuesta individual y global de los fenómenos de transporte.

2.1. Simulación y técnicas numéricas

En términos generales, la simulación es la acción de estudiar mediante un modelo numérico y bajo ciertas hipótesis, un sistema y sus fenómenos. Por su parte, un modelo numérico es una representación matemática de un fenómeno físico. Esta generalidad incluye un conjunto de ecuaciones diferenciales y condiciones iniciales y de frontera, las cuales definen los procesos de transporte. Dentro del modelo también son necesarias las ecuaciones que definen las propiedades

físicas de los materiales usados, estas pueden ser teóricas o semi-empíricas. Una vez que el modelo matemático se desarrolla, el conjunto de ecuaciones resultantes se resuelve numéricamente mediante herramientas computacionales de dinámica de fluidos (CFD). Este proceso de solución de ecuaciones, implica el uso de métodos aproximados iterativos que son implementados en algoritmos de cómputo. Por excelencia, en ciencias e ingeniería, son tres los tipos de solución numérica comúnmente utilizados: elementos finitos, volúmenes finitos y métodos espectrales.

Específicamente en PEMFC los modelos pueden ser delimitados, enfocándose en un solo fenómeno, o complejos de amplio alcance, donde se consideren diferentes fenómenos físicos y/o diferentes componentes de las celdas [1]. La ventaja de un modelo simple es que una gran cantidad de información puede ser obtenida en un corto periodo de tiempo, esto es debido a que un modelo simple puede ser resuelto mucho más rápido que un modelo amplio. Inversamente, un modelo amplio puede tomar mucho tiempo para resolverse, pero puede producir mucho más información que un modelo simple. Un modelo amplio es necesario cuando se desean simular a detalle varios de los fenómenos que tienen lugar dentro de una PEMFC.

La simulación de PEMFC ha sido objeto de un gran interés a lo largo de las últimas décadas debido a que presenta ventajas sobre la técnicas experimentales, algunas de ellas son: (1) los costos destinados a investigación son menores, (2) es una herramienta poderosa para el diseño de dispositivos más eficientes y, (3) ofrece la posibilidad de entender con detalle los fenómenos de transporte que ocurren dentro de la celda.

En el 2005 se publicaron tres revisiones bibliográficas sobre la simulación de PEMFC's. Denver Cheddie [2] categoriza los modelos como analíticos, semi-empíricos y teóricos. Los teóricos son subcategorizados con base a la estrategia de solución en multi-dominio o dominio-único. Atilla Biyikoglu [3] presenta el estado del arte en el modelado y compara algunos resultados con estudios

experimentales. También presenta una selección de los mejores estudios desarrollados, los fenómenos, las hipótesis y las ecuaciones que considera de gran aporte científico. L. Ma [4] presenta la situación en los paquetes computacionales de dinámica de fluidos aplicados para la simulación de celdas de combustible y algunas de las consideraciones, métodos de solución y ecuaciones de mayor importancia para la modelación y simulación.

Estos trabajos coinciden en que el estudio de PEMFC vía simulación presenta varias ventajas científicas e ingenieriles. Estas ventajas son más significativas debido a que diversos procesos pueden ser estudiados con gran detalle, por mencionar algunos: químicos, electroquímicos, transporte eléctrico, generación de calor y esfuerzos de los materiales. Sin embargo, la validación de los resultados no ha sido establecida, y existen muchos fenómenos que siguen en investigación, tales como la difusión de especies en medios porosos y a través de la membrana; las reacciones electroquímicas en la capa catalítica; algunos procesos transitorios y la degradación por diferentes fenómenos.

Del año 2005 a la fecha, se han publicado trabajos sobre la simulación de PEMFC's que muestran las tendencias en los estudios de las mismas. Las principales líneas de investigación en dichos trabajos son:

- a) **Estudio de la capa catalítica.** Diferentes estrategias de simulación para determinar la influencia de diferentes características y/o hipótesis microestructurales en capas porosas y su impacto sobre los coeficientes efectivos de transporte [5-11].
- b) **Degradación.** Estudios de degradación de los componentes con base a diferentes condiciones de operación y su influencia en la durabilidad y eficiencia de las celdas [12-18].
- c) **Parámetros geométricos y de diseño en campos de flujo y stack's.** Estudiar numéricamente la influencia de la geometría de los canales de flujo

en la eficiencia de las celdas [19-28], y las dimensiones “globales” del apilamiento de celdas (stack’s) [29-37].

- d) **Manejo del agua.** Mediante diferentes estrategias de simulación, estudiar la distribución y manejo del agua en los diferentes componentes de la celda, así como sus consecuencias en el desempeño eléctrico [38-41].

Como ya se ha mencionado antes, la CL es uno de los componentes más críticos en el funcionamiento de las PEMFC’s. Durante el estudio teórico de los fenómenos de transporte de la celda completa, este componente puede ser analizado mediante diferentes enfoques numéricos. Cuando el objetivo de la simulación es la predicción del desempeño de los campos de flujo, es común resumir la CL a un elemento monofásico [27-28]. Sin embargo, para detallar el funcionamiento de la CL el enfoque comúnmente empleado es el modelo de aproximación matemática basado en la hipótesis de que la CL es un medio heterogéneo compuesto de aglomerados [42-50], en este caso, la aproximación de Bruggeman es la más popular. Sin embargo, la mejor forma de detallar la estructura, así como el funcionamiento de la CL es la “reconstrucción estocástica”. Esta técnica no sólo permite el análisis científico de los procesos internos de la CL, también ofrece la optimización de los fenómenos mediante la definición de la microestructura, es decir, puede ser implementada para revelar científicamente el comportamiento in-situ de la CL y/o para diseñar nuevas microestructuras con mejores coeficientes de transporte.

La reconstrucción estocástica ha sido exitosamente empleada en la simulación de la CL de una PEMFC [51-57]. Wang [51] propone la simulación numérica directa (*Direct Numerical Simulation*, DNS) como una forma de predecir el comportamiento de la CL detallando los fenómenos de transporte que ocurren a escalas micrométricas. Sin embargo, el gran número de volúmenes de control requeridos para detallar los elementos principales que componen la CL, en un dominio de cómputo que cubra todo el electrodo, hacen de la DNS un método

computacionalmente caro. Recientemente, Kim and Pitsch [57] proponen el método “*sphere-based simulated annealing*” para la reconstrucción microestructural de la CL de una PEMFC y el método de “Lattice Boltzmann” para determinar la difusividad efectiva en la estructura.

Gran parte de este trabajo de investigación está basado en la reconstrucción estocástica de la microestructura de la CL. En las siguientes secciones se definen los principales conceptos que detallan el funcionamiento de la técnica y en el siguiente capítulo se expone específicamente la metodología implementada.

2.1.1. Materiales heterogéneos aleatorios

La composición y estructura de la CL de una PEMFC definen este componente como un material heterogéneo aleatorio. Un material heterogéneo puede ser definido como un medio que a niveles “macroscópicos” puede ser estudiado como un solo elemento, pero a niveles “microscópicos” es constituido por diferentes “fases”. En este sentido, entenderemos como “fase” a un dominio identificable con propiedades particulares del resto de las otras fases que componen el medio (i.e. vacío y diferentes materiales sólidos, gaseosos o líquidos). Asimismo se debe especificar que el citado “nivel micrométrico” es de longitud mucho mayor que las dimensiones moleculares, pero menor que la muestra macroscópica. Cuando las fases que componen al material heterogéneo no están ordenadas estos materiales suelen llamarse “Materiales Heterogéneos Aleatorios” (MHA).

Las propiedades macroscópicas que caracterizan un MHA son significativamente afectadas por las propiedades intrínsecas de las fases, las fracciones volumétricas de su composición y la estructura de los elementos que lo componen. De esta forma, podemos definir al “Coeficiente Efectivo de Transporte” (CET) de un MHA como el coeficiente de proporcionalidad que caracteriza todo el dominio del material. El valor correcto del CET es indispensable para diseñar o dimensionar

dispositivos o procesos. Para un MHA consistente de n fases, su CET general Γ_{eff} es:

$$\Gamma_{eff} = f(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n; \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n; \Omega) \quad (2.1)$$

donde el subíndice de las variables indica la fase en cuestión, Γ es la constante de proporcionalidad de la fase, ϕ la fracción volumétrica de la fase y Ω la información microestructural de todo el medio [58]. Es importante enfatizar que la información microestructural de un MHA generalmente no es una relación simple. La figura 2.1 esquematiza la relación que existe entre la microestructura de un MHA con el CET.

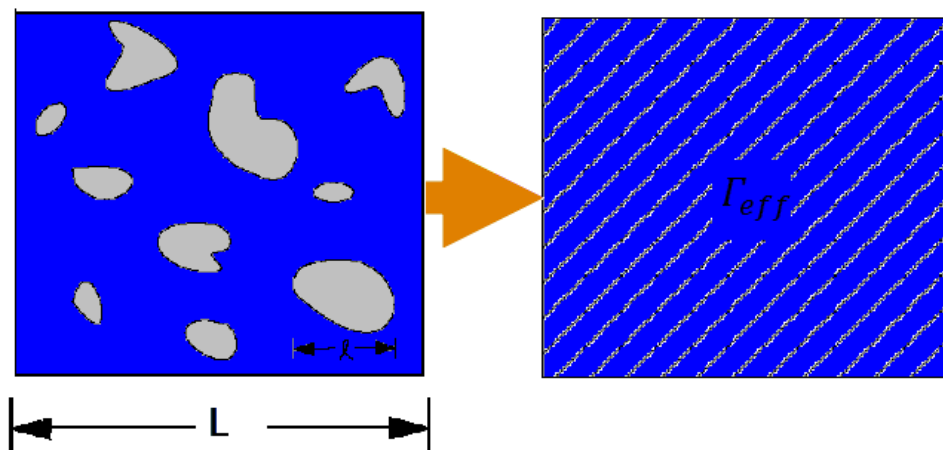


Figura 2.1. Propiedades macroscópicas a partir del estudio microestructural.

Debido a que estos materiales abundan en la naturaleza, su estudio es de gran interés en varias áreas científicas y tecnológicas. Por citar algunos ejemplos de MHA podemos mencionar los siguientes: compósitos sólidos o porosos de fibras y/o partículas, coloides, geles, espumas, micro-emulsiones, concretos, policristales, suelos, arenas, medios granulares, hielos del océano, maderas, huesos, agregados celulares, etc. Dependiendo del material y su aplicación, una serie de áreas multidisciplinarias estudian diferentes CET's, por ejemplo: conductividad térmica, conductividad eléctrica, constante dieléctrica,

permeabilidad magnética, coeficiente de difusión, modulo elástico, viscosidad, tiempo de supervivencia química, permeabilidad de fluido, etc.

En la literatura existen diferentes relaciones matemáticas para determinar los CET's [59-63]. Por ejemplo, Maxwell Garnett [59] desarrolló una relación para determinar propiedades ópticas de dispersiones de esferas uniformes diluidas y posteriormente, Bruggeman extendió el modelo de Maxwell a sistemas con dispersiones aleatorias de partículas esféricas con un mayor rango de tamaño [60]. Sin embargo, la mejor metodología para estudiar detalladamente y con menor incertidumbre la relación "microestructura - CET", es mediante la representación del material en tres dimensiones (3D). La representación digital de la microestructura no solo permite entender los mecanismos que afectan el comportamiento del CET, también permite diseñar nuevas estructuras y/o estrategias para aumentar la eficiencia y/o la eficacia de los MHA.

Actualmente existen técnicas que proporcionan directamente la digitalización en 3D de la muestra, por ejemplo: micro-tomografía de rayos X [64] o micro-tomografías de resonancia magnética [65-66]. Sin embargo la resolución de estas técnicas es limitada, la tecnología requerida es costosa y los procesos requeridos para acondicionar la muestra son complicados. En muchos casos, la única técnica posible de aplicar para caracterizar la microestructura es la "foto-micrografía", es decir obtener imágenes superficiales en 2D. En estos casos, técnicas computacionales interpretan la información disponible en 2D y/o de la fenomenología de formación del material, para la reconstrucción en 3D, la cual se describe a continuación.

2.1.2. Reconstrucción estocástica

La reconstrucción de microestructuras en 3D de MHA, a partir de foto-micrografías en 2D, es un trabajo que ha sido desarrollado extensamente en las últimas décadas. Estos métodos son comúnmente referidos como métodos de

“reconstrucción estocástica”. Uno de los primeros procedimientos desarrollados está basado en la aplicación de filtros de campos aleatorios Gaussianos. Este método es atribuido a Joshi (1974) [67], posteriormente fue extendido por Quiblier (1984) [68] y ha sido aplicado por muchos investigadores [69- 72]. Este método de “filtros Gaussianos” es capaz de generar microestructuras aleatorias usando información estadística de “bajo-orden”, obtenida a partir de imágenes en 2D. Tres pasos principales son aplicados: 1) generación de campos Gaussianos, 2) transferencia del campo Gaussiano por un filtro lineal, 3) transferencia por un filtro no lineal. Adler et al. (1992) [69], usó la transformada de Fourier en el segundo paso y condiciones de frontera periódicas para refinar y hacer este método más eficiente. Sin embargo, el método de Filtros Gaussianos no puede incorporar eficientemente más información que la porosidad y la función de dos puntos, limitando con esto la reconstrucción verdadera, especialmente en medios porosos.

Un método mucho más flexible es el denominado “Reconstrucción Estocástica *Annealing*” (REA), el cual fue desarrollado por Hazlett (1997) [73] y posteriormente extendido por muchos autores [74-76]. Este método es más eficiente que el anterior debido a que permite incluir una variedad de funciones estadísticas. Considerando la capacidad de la unidad de cómputo que procesa la información, las funciones más usadas para reconstruir de manera eficiente un espacio poroso, incluyen: porosidad, funciones de dos puntos y funciones de trayectoria lineal. Esta técnica está fundamentada en la generación computacional de una malla que caracteriza la microestructura real del medio heterogéneo, descrita matemáticamente por funciones estadísticas referidas como “funciones de correlación”.

En su libro “*Random Heterogeneous Materials*”, Torquato [58] ofrece una metodología para la caracterización de microestructuras y fundamentos teóricos para la obtención de las propiedades efectivas. Otros trabajos más recientes ofrecen diferentes modificaciones a la metodología de Torquato con el fin de optimizar la calidad de reconstrucción estocástica o reducir el tiempo de

convergencia [77-81]. En este trabajo de investigación una variación del método REA es implementada para obtener CET's en una CL de PEMFC [81-84]. A continuación se describen las funciones de correlación empleadas, posteriormente se detalla el funcionamiento general del algoritmo de reconstrucción *annealing* y por último la técnica numérica implementada para determinar los CET's.

2.1.3. Funciones de correlación

La teoría científica de materiales heterogéneos aleatorios se ha podido desarrollar gracias a la habilidad de describir con detalle a la microestructura. Esta descripción puede ser por medio de las fracciones volumétricas de las fases, cuantificación del área superficial o interfacial, orientación, distribuciones de tamaño, conectividad de las fases, etc. En la literatura, las funciones de correlación de n-puntos son los descriptores estadísticos de microestructuras que han sido eficientemente utilizados [58, 85-87].

Cuando el medio heterogéneo es generado mediante un proceso estocástico, la información promedio de una colección de diferentes estructuras (Ω), generadas mediante el mismo proceso estocástico es caracterizada estadísticamente por una variable aleatoria $\xi(x, t; \omega)$ en donde, x es un punto en el espacio, t es el tiempo y ω representa una estructura que pertenece a Ω . Para estructuras estáticas o cuasi-estáticas la variable aleatoria es independiente del tiempo $\xi(x; \omega)$.

Situado gráficamente, a la realización ω en un espacio Euclidiano de n dimensiones (\mathcal{R}^n), la variable aleatoria $\xi(x; \omega)$ es la función índice $\mathfrak{I}_\pi(x)$ para la fase π , como lo describe la ecuación 2.2:

$$\mathfrak{I}_\pi(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } x \in \pi \\ 0, & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (2.2)$$

En donde x representa un punto en el espacio, es decir la función índice describe mediante una matriz los puntos en el espacio que pertenecen a la fase π . Para un punto x fijo, la función índice $\mathfrak{I}_\pi(x)$ tiene solo dos posibles valores, i.e. para algunas realizaciones ω será 0 y para otras 1. A partir de esta observación se pueden obtener funciones estadísticas que describan a un medio aleatorio particular.

Función de correlación de dos puntos (FS2)

La FS2, por su gran capacidad de descripción estadística y la simplicidad en su aplicación en programas de cómputo, es uno de los descriptores de mayor uso. Para un MHA isotrópico esta función puede ser obtenida al lanzar aleatoriamente un segmento de línea de longitud r con orientación específica y contar el número de veces que el inicio (x) y final ($x + r$) de la línea se encuentra en la fase π , como lo describe la ecuación 2.3.

$$S_{2,\pi}(x, r) = \langle \mathfrak{I}_\pi(x) \mathfrak{I}_\pi(x + r) \rangle \quad (2.3)$$

donde el paréntesis angular se refiere al promedio estadístico que resulta al evaluar todo el dominio de cómputo, de cada una de las realizaciones ω . \mathfrak{I}_π es igual a 1 cuando el punto x , dentro del espacio Euclidiano pertenece a la fase π como lo describe la ecuación (2.2). Adoptando coordenadas ortogonales [57], la FS2 aplicada para caracterizar una estructura tridimensional, tiene la siguiente forma:

$$S_2(r) = \frac{1}{3N^2} \left[\sum_{j,k=1}^N S_{2,i}(r) + \sum_{k,i=1}^N S_{2,j}(r) + \sum_{i,j=1}^N S_{2,k}(r) \right] \quad (2.4)$$

donde N es la longitud del dominio de cómputo (cúbico) y $S_{2,i}(r)$ es la FS2, aplicada a lo largo de la dirección i (ecuación 2.5),

$$S_{2,i}(r) = \frac{1}{N-r} \sum_{i=1}^{N-r} I_{\pi}(i, j, k) * I_{\pi}(i + r, j, k) \quad (2.5)$$

similarmente $S_{2,j}$ y $S_{2,k}$ pueden ser definidos. Cuando el medio es isotrópico, la FS2 decae de manera exponencial al ir aumentando r desde \emptyset_{π} cuando $r = 0$, hasta $(\emptyset_{\pi})^2$, donde \emptyset representa la fracción volumétrica de la fase evaluada π .

Función de correlación de trayectoria lineal (FLP)

Otro descriptor morfológico importante de la estructura de un MHA es la FLP, definido como la probabilidad de encontrar el segmento de una línea con puntos finales en x y $x + r$ completamente en la fase π [58]. Esta función contiene información de conectividad, por lo menos a lo largo de una trayectoria lineal, proporcionando con esto información de gran relevancia del sistema. En un MHA isotrópico, la FLP solamente depende de la distancia de la línea r . Cuando $r = 0$ la FLP es igual a la fracción volumétrica de fase estudiada ($L_p(0) = S_2(0) = \emptyset_1$).

$$L_{p,\pi}(x, r) = \langle \sum_0^r \mathfrak{F}_{\pi}(x + i) \rangle \quad (2.6)$$

Para evaluar $L_{p,\pi}(x, r)$ en un sistema digitalizado, es suficiente con tomar valores enteros de r en direcciones ortogonales, especialmente para medios isotrópicos. En este sentido, el procedimiento se reduce simplemente a identificar la longitud de las cuerdas de la fase correspondiente.

Distribución de tamaño promedio (FTP)

Otra información estructural, que describe en alto grado la microestructura de un MHA, es la distribución promedio del tamaño de los elementos representativos. La FTP puede ser definida como la probabilidad de encontrar un espacio aleatorio de "dimensión" r dentro de la fase π . La estructura del espacio y la forma de determinar la dimensión característica " r ", debe ser estandarizada al inicio de la evaluación, sin embargo puede ser modificada con el fin de identificar la forma

más característica del elemento representativo. Un caso común es caracterizar la estructura con elementos esféricos. En este caso, el tamaño del elemento representativo es determinado mediante la distribución de esferas de diferente radio en toda la estructura, en donde el radio del elemento representativo es igual al radio de la esfera que en su interior esté formado por completo de la fase estudiada “ π ” [55]. Para evitar que los espacios grandes sean fraccionados en espacios pequeños, los radios de las esferas empiezan a ser modificados de un número máximo hasta la unidad. Los espacios caracterizados son identificados por la siguiente función índice,

$$\mathfrak{T}_{TP,\pi}(r) = \begin{cases} 1, & \mathcal{H} \subseteq Q \\ 0, & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (2.7)$$

donde Q representa el espacio ocupado por el elemento representativo y \mathcal{H} la esfera. El radio máximo de la esfera es determinado por una función similar evaluada en el plano $i - j$ a lo largo de k . La distribución de los tamaños puede ser definida por la ecuación (2.7),

$$FT_{r_a} = \frac{V_{r_a}}{V_{\pi}} \quad (2.8)$$

donde FT_{r_a} es la fracción volumétrica que caracteriza el volumen ocupado por el elemento representativo de diámetro r_a (V_{r_a}) sobre el volumen total ocupado por el espacio de la fase π (V_{π}). De manera similar se pueden evaluar medios con elementos cúbicos, tubulares, sólidos o huecos, incluso estructuras amorfas que cumplan con una característica común que pueda ser relacionada a una distribución de “tamaño”.

2.1.4. Método de Reconstrucción Estocástica *Annealing* (REA)

El método REA genera un sistema que estadísticamente es igual a un sistema de referencia. A partir de una realización inicial completamente aleatoria, una

metodología específica modifica la estructura hasta encontrar una realización en donde las funciones de correlación correspondan a las funciones del sistema de referencia. Esto se logra al buscar un estado de mínima “energía” mediante el intercambio de fases del sistema digitalizado. La energía (\mathbb{E}) es definida en términos de la diferencia cuadrada entre las funciones de correlación del sistema referencia y el sistema generado. Durante la reconstrucción, la función de correlación del sistema generado es comparada con una función de referencia. En donde podemos definir una “energía” ficticia (ecuación 2.8),

$$\mathbb{E} = \sum_r [\hat{S}_2(r) - S_2(r)]^2 \quad (2.9)$$

donde $\hat{S}_2(r)$ describe al sistema reconstruido y $S_2(r)$ al sistema referencia. La suma es realizada sobre todos los valores discretos de r . Para converger al sistema de referencia, la “energía” debe ser minimizada, para lo cual se intercambian los estados de dos pixeles arbitrarios de diferentes fases, preservando inmediatamente las fracciones volumétricas de ambas fases. Después del intercambio, se calcula la nueva energía \mathbb{E} y la diferencia de energías $\Delta\mathbb{E} = \mathbb{E}' - \mathbb{E}$ de los dos estados sucesivos. El cambio de fase es aceptado con una probabilidad $P(\Delta\mathbb{E})$,

$$P(\Delta\mathbb{E}) = \begin{cases} 1, & \Delta\mathbb{E} \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta\mathbb{E}}{T}\right), & \Delta\mathbb{E} > 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

donde T es una “temperatura” ficticia.

El concepto de encontrar el estado de mínima energía mediante la simulación REA está basado en un hecho físico bien conocido: si el sistema es calentado a altas temperaturas T y después suavemente enfriado al cero absoluto, el sistema es equilibrado a su estado de origen. El enfriamiento o “calendario *annealing*”, que gobierna el valor y tasa de cambio de T , es elegido para ser suficientemente lento para permitir al sistema converger al estado deseado y tan rápido como pueda ser

posible para no ser atrapado en estados de mínima energía. En cada paso *annealing* n , el sistema permite la evolución de tiempos suficientes para calentar el sistema. La temperatura es entonces disminuida de acuerdo a un calendario prescrito $T(n)$, hasta que la energía del sistema converja a su estado de origen con una tolerancia aceptable. Este método permite que \hat{S}_2 converja gradualmente a S_2 . La generalización para la aplicación de diferentes funciones de correlación es,

$$\mathbb{E} = \sum_{r_1, r_2, \dots, r_n} \sum_{\mathcal{F}} w_{\mathcal{F}} [\hat{\mathcal{F}}_n(r_1, r_2, \dots, r_n) - \mathcal{F}_n(r_1, r_2, \dots, r_n)]^2 \quad (2.11)$$

donde \mathcal{F} denota el tipo de función de correlación y $w_{\mathcal{F}}$ es el peso asociado a la función [88]. Cualquier función puede ser usada, incluyendo: función de dos puntos, trayectoria lineal, tamaño de partícula, superficiales, etc.

2.1.5. Determinación del Coeficiente Efectivo de Transporte (CET)

La determinación de los CET's en un MHA digitalizado mediante REA, puede ser realizada por los promedios de los campos locales derivados de las teorías apropiadas de transporte para el problema concerniente. Específicamente, cualquiera de las propiedades efectivas denotadas como conducción (eléctrica, protónica o de calor), son definidas por una relación lineal entre un promedio de un flujo local generalizado J y el promedio de un potencial local (o aplicado) generalizado E [58].

$$J \propto \Gamma_{eff} \cdot E \quad (2.12)$$

Por ejemplo, el flujo generalizado promedio (J) representa la corriente eléctrica local media o flujo de calor y el potencial generalizado promedio (E) representa el campo eléctrico local promedio o el gradiente de temperatura, para problemas de conducción de carga o de transporte de calor, respectivamente.

En este trabajo, el estudio numérico de los campos locales y el flujo generalizado fue desarrollado mediante la implementación de la técnica de volúmenes finitos, a continuación se describe su funcionamiento general.

Volúmenes finitos

Este método consiste en tres pasos: (1) integración formal de la ecuación que rige el fenómeno sobre todos los volúmenes de control (VC's), (2) la discretización, la cual involucra la sustitución de una variedad de aproximaciones del tipo de diferencias finitas para los términos en la ecuación integrada. Esto convierte a la ecuación integral en un sistema de ecuaciones algebraicas, y (3) solución de las ecuaciones algebraicas por un método iterativo. El primer paso, la integración del VC, distingue al método de volumen finito de las otras técnicas CFD.

Antes de la integración, el dominio debe ser dividido en pequeños VC's discretos, el centro de cada uno de ellos puede ser asociado a un punto nodal, es decir, las fronteras de cada volumen se encuentran a la mitad entre los nodos adyacentes. En la figura 2.2 se muestra la notación de un nodo y de sus vecinos.

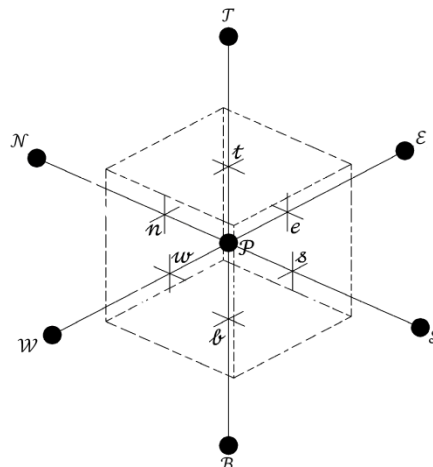


Figura 2.2. Diagrama esquemático de un volumen de control tridimensional y sus nodos vecinos.

Dado un nodo \mathcal{P} , sus vecinos se denotarán según las iniciales de los puntos cardinales (en inglés) en las direcciones “x – y” y como *Top* y *Bottom* en la dirección “z”. Las caras de la celda se denotan con la misma nomenclatura, pero con letras minúsculas. Siguiendo la figura, un VC que contiene el nodo P , tiene seis nodos vecinos identificados como los nodos: *west*, *east*, *south*, *north*, *bottom* y *top* (\mathcal{W} , \mathcal{E} , \mathcal{S} , \mathcal{N} , \mathcal{B} y \mathcal{T}) y seis límites: w , e , s , n , b y t referidos respectivamente a las caras del VC de dichos nodos vecinos. Las distancias entre \mathcal{W} y \mathcal{P} , y entre \mathcal{P} y \mathcal{E} se identifican por $\delta x_{\mathcal{W}\mathcal{P}}$ y $\delta x_{\mathcal{P}\mathcal{E}}$, respectivamente; de manera similar tenemos $\delta y_{\mathcal{N}\mathcal{P}}$, $\delta y_{\mathcal{P}\mathcal{S}}$, $\delta z_{\mathcal{T}\mathcal{P}}$, $\delta z_{\mathcal{P}\mathcal{B}}$.

El paso clave del método del volumen finito es la integración de la ecuación o ecuaciones gobernantes sobre los volúmenes de control, para conducirnos a una ecuación discreta en el punto nodal P . Las ecuaciones fundamentales de mecánica de fluidos, transferencia de calor, y en general las ecuaciones de transporte, se pueden adaptar a la forma general siguiente, [89]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \Phi) + \nabla \cdot (\rho_i \vec{v} \Phi - \Gamma \nabla \Phi) = \dot{S}_{\Phi,i} \quad (2.13)$$

donde Φ es la propiedad en estudio, ρ_i es la densidad del medio continuo, Γ es el coeficiente de proporcionalidad del transporte difusivo, y \dot{S} representa al resto de términos que aparece en la ecuación, también se le denomina término fuente o sumidero. Si esta ecuación la integramos en un volumen de control, tenemos:

$$\int_{VC} \frac{d}{dt}(\rho_i \Phi) dV + \int_{VC} \nabla \cdot (\rho_i \Phi \vec{v}) dV = \int_{VC} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi_i) dV + \int_{VC} \dot{S} dV \quad (2.14)$$

El teorema de la divergencia de Gauss relaciona integrales de volumen e integrales de superficie, de modo que se puede escribir la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$\int_{VC} \frac{d}{dt}(\rho_i \Phi) dV + \int_{SC} \mathbf{n} \cdot (\rho_i \Phi \vec{v}) dA = \int_{SC} \mathbf{n} \cdot (\Gamma \nabla \Phi_i) dA + \int_{VC} \dot{S} dV \quad (2.15)$$

Cuando se estudian problemas en estado permanente, el primer término desaparece, cuando el fenómeno físico es dominado por transporte difusivo, el término convectivo puede suponerse cero, y sin generación o consumo de especies, el término fuente también desaparece. Bajo estas condiciones, la ecuación general de transporte queda reducida al caso más simple, “difusión en estado estable”.

$$\int_{SC} n \cdot (\Gamma \nabla \Phi) dA \quad (2.16)$$

De la integración de esta ecuación sobre el VC de la figura 2.2 resulta,

$$\left[\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dx} \right)_e - \left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dx} \right)_w \right] + \left[\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dy} \right)_n - \left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dy} \right)_s \right] + \left[\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dz} \right)_t - \left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dz} \right)_b \right] = 0 \quad (2.17)$$

donde A es el área de la sección transversal. Esta discretización de la ecuación general de flujo por difusión, que cabe repetir, no tiene términos fuentes, ni acumulativos; tiene una interpretación física evidente: lo que entra es igual a lo que sale, i.e. constituye la ecuación de balance de la propiedad Φ sobre el volumen de control. La forma más simple de aproximar los gradientes en las caras del VC es por medio de la aproximación lineal, esta práctica se llama diferenciación central. En una malla uniforme, los valores para la interpolación lineal del flujo superficial pueden ser evaluados como:

$$\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dx} \right)_e = \Gamma_e A_e \left(\frac{\Phi_E - \Phi_P}{\delta x_{PE}} \right) \quad (2.18)$$

$$\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dx} \right)_w = \Gamma_w A_w \left(\frac{\Phi_P - \Phi_W}{\delta x_{WP}} \right) \quad (2.19)$$

$$\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dy} \right)_n = \Gamma_n A_n \left(\frac{\Phi_N - \Phi_P}{\delta y_{NP}} \right) \quad (2.20)$$

$$\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dy} \right)_s = \Gamma_s A_s \left(\frac{\Phi_P - \Phi_S}{\delta y_{PS}} \right) \quad (2.21)$$

$$\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dz} \right)_t = \Gamma_t A_t \left(\frac{\Phi_T - \Phi_P}{\delta z_{TP}} \right) \quad (2.22)$$

$$\left(\Gamma A \frac{d\Phi}{dz} \right)_b = \Gamma_b A_b \left(\frac{\Phi_P - \Phi_B}{\delta z_{PB}} \right) \quad (2.23)$$

sustituyendo estas seis ecuaciones en la ecuación (2.16) tenemos:

$$\begin{aligned} & \left[\Gamma_e \frac{(\Phi_\varepsilon - \Phi_P)A_e}{\delta x_{PE}} - \Gamma_w \frac{(\Phi_P - \Phi_W)A_w}{\delta x_{WP}} \right] + \left[\Gamma_n \frac{(\Phi_N - \Phi_P)A_n}{\delta y_{NP}} - \Gamma_s \frac{(\Phi_P - \Phi_S)A_s}{\delta y_{PS}} \right] + \\ & + \left[\Gamma_t \frac{(\Phi_T - \Phi_P)A_t}{\delta z_{TP}} - \Gamma_b \frac{(\Phi_P - \Phi_B)A_b}{\delta z_{PB}} \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

esta ecuación puede ser arreglada como:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} A_e + \frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} A_w + \frac{\Gamma_n}{\delta y_{NP}} A_n + \frac{\Gamma_s}{\delta y_{PS}} A_s + \frac{\Gamma_t}{\delta z_{TP}} A_t + \frac{\Gamma_b}{\delta z_{PB}} A_b \right) \Phi_P = \left(\frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} A_w \right) \Phi_W + \\ & + \left(\frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} A_e \right) \Phi_\varepsilon + \left(\frac{\Gamma_s}{\delta y_{PS}} A_s \right) \Phi_S + \left(\frac{\Gamma_n}{\delta y_{NP}} A_n \right) \Phi_N + \left(\frac{\Gamma_b}{\delta z_{PB}} A_b \right) \Phi_B + \left(\frac{\Gamma_t}{\delta z_{TP}} A_t \right) \Phi_T \end{aligned} \quad (2.25)$$

por último, identificando los coeficientes de Φ , esta ecuación se puede reescribir como:

$$a_P \Phi_P = a_W \Phi_W + a_\varepsilon \Phi_\varepsilon + a_S \Phi_S + a_N \Phi_N + a_B \Phi_B + a_T \Phi_T \quad (2.26)$$

donde:

$$a_W = \frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} A_w \quad (2.27)$$

$$a_\varepsilon = \frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} A_e \quad (2.28)$$

$$a_S = \frac{\Gamma_s}{\delta y_{PS}} A_s \quad (2.29)$$

$$a_N = \frac{\Gamma_n}{\delta y_{NP}} A_n \quad (2.30)$$

$$a_B = \frac{\Gamma_b}{\delta z_{PB}} A_b \quad (2.31)$$

$$a_T = \frac{\Gamma_t}{\delta z_{TP}} A_t \quad (2.32)$$

$$a_P = a_W + a_\varepsilon + a_S + a_N + a_B + a_T \quad (2.33)$$

Esta ecuación discretizada es obtenida para cada nodo presente en el dominio, y juntas establecen un sistema de ecuaciones simultáneas. De esta forma, la solución total estará dada por la solución del sistema de ecuaciones, la cual tienen una solución no trivial si se especifican condiciones consistentes de frontera. En la

ecuación 2.25 se pueden identificar 7 incógnitas ($\Phi_P, \Phi_W, \Phi_E, \Phi_S, \Phi_N, \Phi_B, \Phi_T$), una forma “práctica” para su solución aproximada es adoptar el método de matriz triangular (TDMA, por su acrónimo *TriDiagonal-Matrix Algorith*) [90]. El algoritmo numérico TDMA ofrece la ventaja de ser un método implícito con un requerimiento de tiempo de cómputo significativamente corto. El método se aplica para lograr una solución línea por línea en un plano k dado, al completar la solución en el plano k se analiza el plano siguiente $k + 1$ y así sucesivamente hasta completar el dominio tridimensional total. Para ejemplificar, resolveremos a lo largo de la línea $N - S$ en el plano $x - y$, la ecuación de transporte discretizada (2.25) puede ser reescrita como:

$$a\Phi_P = b\Phi_N + c\Phi_S + d \quad (2.34)$$

donde $a = a_P$, $b = a_N$, $c = a_S$ y $d = a_W\Phi_W + a_E\Phi_E + a_B\Phi_B + a_T\Phi_T$. Los valores en W y E , así como en B y T contenidos en “ d ” son considerados temporalmente conocidos. De esta forma se calculan los valores de Φ a lo largo de la línea seleccionada “north-south”. Subsecuentemente, el método es aplicado en la línea siguiente hasta barrer todo el dominio, de esta forma los valores de Φ se han de haber calculado para todos los VC’s. El método es repetido de manera tal que los valores de Φ se actualicen ciclo con ciclo. El final del cálculo iterativo es condicionado por un término de convergencia, especificado desde el inicio del algoritmo, generalmente este término consiste en cumplir una variancia estadística mínima entre ciclos. Para cálculos en 2 y 3 dimensiones, la convergencia puede ser acelerada mediante la alternación de las direcciones de barrido, permitiendo de esta forma que las condiciones de frontera sean incluidas en el cálculo con mayor eficacia. Para resolver a lo largo de la línea “ $E - W$ ”, la ecuación discretizada debe ser reorganizada de la siguiente forma:

$$a\Phi_P = b\Phi_E + c\Phi_W + d \quad (2.35)$$

en este caso, $a = a_P$, $b = a_E$, $c = a_W$ y $d = a_S\Phi_S + a_N\Phi_N + a_B\Phi_B + a_T\Phi_T$. Similar al caso anterior, los valores en S y N , así como en B y T contenidos en “ d ” son aquí los temporalmente conocidos.

En resumen, la técnica de volúmenes finitos permite, a partir de un flujo generalizado obtener el potencial local, o viceversa, y de esta forma a partir de la relación lineal mostrada en la ecuación (2.11) obtener el CET. En el capítulo II se detalla la implementación de esta metodología para fenómenos de transporte en CL's de PEMFC's.

2.2. Técnicas experimentales

La estructura de los elementos individuales y la composición, así como la técnica de depósito, afectan la microestructura total de la CL. Por su parte, como ya hemos explicado, la microestructura de la CL condiciona los CET's que influyen directamente en el desempeño global de la celda. Todas estas condiciones pueden ser caracterizadas mediante técnicas experimentales.

En términos generales, el estudio experimental de la microestructura de la CL y su influencia en fenómenos de transporte de una PEMFC, puede ser clasificado en tres etapas: 1) etapa de formación microestructural, diferentes técnicas y/o materiales pueden ser usados para inducir o modificar la estructura, antes, durante o después de los procesos de la formación de la CL. 2) Caracterización microestructural, diferentes técnicas físicas y/o químicas, directas o indirectas, pueden ser implementadas con el objetivo de obtener la mayor información posible sobre la microestructura y correlacionarla en su respectivo estudio teórico. 3) Caracterización de la respuesta microestructural, en esta etapa se implementan las técnicas experimentales requeridas para la caracterización "ad hoc" de la respuesta física o química de la microestructura.

Es importante resaltar que siempre se debe tener presente el tipo de fenómeno de transporte que se estudiará, con el objeto de enfocar y delimitar las técnicas experimentales. Aunque esto último parezca muy evidente, en la literatura de PEMFC's la técnica de "polarización", la cual caracteriza la respuesta

electroquímica global de la celda, es equivocadamente la más usada en la validación de casi todos los fenómenos de transporte [91-94].

En este trabajo doctoral, que pretende ser el inicio de una nueva línea de investigación en México y que aporta a nivel global el enfoque de escalamiento en la microestructura de la CL de una PEMFC, delimitaremos la implementación de las técnicas experimentales exclusivamente para la validación de la simulación de la eficiencia de conducción electrónica.

En las siguientes sub-secciones se presentan de manera general los fundamentos para el desarrollo de las tres etapas antes mencionadas y en el siguiente capítulo (sección 3.2.) se delimitan las técnicas experimentales implementadas en este trabajo de investigación.

2.2.1. Formación microestructural del electrodo de una PEMFC

En la etapa de formación microestructural, podemos identificar tres factores que influyen significativamente: i) la selección del ionómero, catalizador y soporte eléctrico, estos materiales serán denominados en este trabajo como “elementos primarios” y pueden ser identificados, junto con los poros, como las fases que componen la microestructura de la CL; ii) las fracciones volumétricas de estas fases; iii) la técnica de fabricación del electrodo.

Selección de elementos primarios

Independientemente de la fracción volumétrica, la selección de los elementos primarios influye en los fenómenos de transporte de la CL. Desde el punto de vista de las propiedades físicas y químicas, las observaciones y tendencias que se pueden resaltar están ligadas directamente a la física del estado sólido: mayor electroactividad del catalizador y mejor conducción eléctrica y protónica del

material soporte y del ionómero, respectivamente; asimismo, menor degradación de estos materiales.

Desde el punto de vista estructural, la morfología y el tamaño de los elementos puede ser un punto clave para la formación de microestructuras con mejores propiedades efectivas. En este aspecto, la tendencia en la ciencia de los materiales son los elementos nano-estructurados. Como ya fue explicado en la sección 1.4, al tratarse de reacciones superficiales las que acontecen en la CL de una PEMFC, la actividad electroquímica es evidentemente incrementada al aumentar el área del catalizador mediante su estructuración nanométrica.

Otro punto clave estructural, que desde hace muchos años ha ofrecido un mejor desempeño de la CL, fue el uso de catalizadores anclados sobre el material eléctrico [95-96]; una de las principales diferencias, de estos materiales con los “no anclados”, es por la probabilidad de acertar a la “unión de las tres fases” (U3F, sección 1.4).

En el tema de morfología y propiedades físicas, quizás el material que tenga el mayor número de citas bibliográficas sean los nanotubos de carbón (NTC). Este material ofrece alta resistencia a la corrosión, buena conductividad eléctrica y alta estabilidad química [97-115]. Gracias a la homogénea dispersión del electrocatalizador, alcanzada mediante diferentes técnicas de síntesis, los NTC fomentan también un gran área superficial. Es decir: brinda excelentes condiciones estructurales para ser usado como material soporte en las CL's. Sin embargo, a niveles micrométricos este material tiende a aglomerarse [112-115], ocasionando con esto cambios microestructurales que perjudican el desempeño global del electrodo, principalmente los debidos al transporte de masa. Esta situación enmarca un claro ejemplo de cómo la selección del material soporte modifica las propiedades efectivas de diferentes maneras, pero sobre todo, también resalta la importancia de la correlación “manufactura – microestructura – desempeño” de la CL.

Por su parte, el uso del material electrolítico disperso en la CL (ionómero), desde hace varios años, ha significado un gran avance en el desempeño de las CL's de PEMFC's [116-118]. Diferentes trabajos han sido encaminados en esta línea de investigación [119-130], sin embargo en casi todos ellos el punto clave del estudio es la fracción volumétrica de este elemento y en la mayoría se utiliza el mismo elemento, "nafion®" o algún derivado, "nafion®-X" [127-130]. Pocos son los trabajos que estudian a profundidad los cambios microestructurales de la CL debido al efecto del ionómero, esto es principalmente debido a que las técnicas experimentales a estas escalas de longitud están muy limitadas en resolución, lo cual es ocasionado por las propiedades de este polímero. Dejando con esto una gran demanda para trabajos futuros.

Fracciones volumétricas

Las fracciones volumétricas, en especial, son variables que han sido extensamente estudiadas. A continuación se describen las observaciones más relevantes de estos parámetros, las relaciones matemáticas que son usadas para definir la fracción de cada una de las fases de la microestructura serán descritas en el siguiente capítulo (sección 3.1.1, "Microestructura de la CL - Relaciones de diseño").

La carga de ionómero (β_N) modifica la fracción volumétrica de todas las fases y a su vez modifica el espesor de la CL. Estudios experimentales sostienen que este parámetro también modifica significativamente la porosidad total de la CL [116,120]. El espesor de la CL es directamente proporcional a la resistencia total del electrodo (ley de ohm), por lo que este elemento no sólo condiciona los CET's sino también el desempeño macroscópico de la CL. Una fracción volumétrica excesiva de ionómero, puede ocasionar un bloqueo de los poros, perjudicando significativamente el transporte de masa. En caso contrario, cuando el volumen de ionómero es limitado, la falta de este material disminuye la probabilidad de acertar en la unión de las tres fases y paralelamente afecta la conductividad protónica

efectiva, al reducir los caminos requeridos para el transporte de iones dentro de la microestructura.

Debido a que el catalizador es anclado sobre el material soporte, el porcentaje en peso del platino depositado sobre el carbón (θ_{pt}), modifica el espesor de la CL (para una carga constante de Pt/cm²), influyendo con esto las propiedades macroscópicas de la CL. Por otro lado, de acuerdo a la técnica de síntesis del catalizador y anclaje sobre el soporte, θ_{pt} también influye en los CET's, al influir sobre el tamaño tanto del carbón como del Pt [131-132].

Por otro lado, a pesar de que los solventes, tensoactivos o promotores de poro, no forman parte de la microestructura final de la CL, la selección de estos materiales y la fracción volumétrica de ellos en la "tinta catalítica", influye en la microestructura de diversas maneras. Los promotores de poros son utilizados para aumentar la porosidad total de la CL y/o inducir la formación de poros con tamaños específicos, para tales fines, la selección del material influye principalmente en la distribución de tamaño y la carga del promotor, en la porosidad total [119, 133-135].

A su vez, el uso de solventes y/o tensoactivos en la tinta catalítica, modifican la microestructura en dos etapas: (a) desde el origen en la formación de la tinta, principalmente afectando el grado de penetración del ionómero al modificar su viscosidad, este efecto modifica directamente la porosidad, y la distribución de los tamaños, no sólo de los poros también de los aglomerados [120]; asimismo, los tensoactivos pueden ser usados para orientar alguna fase en particular [136-137] y pueden afectar la adhesión de las interfases internas de la microestructura; en un sentido "macroscópico" afectan también la adhesión de las fronteras de la CL [134, 138]. (b) Durante el mecanismo de depósito, principalmente: al afectar la densidad de la tinta, que en consecuencia afecta el volumen del material sólido depositado por disparo; y afectando el tiempo de secado, como veremos adelante el volumen del disparo y el tiempo de secado son parámetros importantes para la formación microestructural.

La carga de catalizador sobre área de electrodo (γ_{pt}) influye sobre el espesor total de la CL y no directamente sobre la microestructura, es decir, influye en el comportamiento macroscópico y no en los CET's.

Experimentalmente diferentes grupos de investigación han establecido sus propias condiciones de manufactura de electrodos. La mayoría coincide en que la carga de ionómero debe ser ~33%, el porcentaje de Pt/C ~30%, el promotor de poros mayormente usado es carbonato de amonio con 20% y la carga de platino por centímetro cuadrado ~0.5 mg/cm².

Técnica de fabricación del electrodo

La técnica de fabricación del electrodo influye en gran medida en la microestructura interna formada, modificando directamente con esto los CET's. Paralelamente influye en el espesor global de la CL, lo cual afecta directamente el desempeño macroscópico.

En la literatura existen variadas formas de construir el electrodo, algunas de ellas han recibido menos atención, por ejemplo: depósito por *sputtering* [139-142], electro depósito [143-146], y deposición con haz de electrones/iones (*electron/ion beam deposition*) [147-148], por mencionar algunas. La principal desventaja de estas técnicas, casi evidente, es debida a las complicaciones de inducir la unión de las tres fases.

La estrategia actual usada por excelencia, consiste en depositar sobre un sustrato una solución que contenga los elementos primarios, frecuentemente después del depósito, la CL es prensada. La solución es denominada como "tinta catalítica", la cual debe ser lo más "homogénea" posible, para procurar una estructura a nivel "macro" uniforme. [119, 149-154]. El método de depósito y el material usado como sustrato definen a su vez diferentes condiciones de manufactura, por mencionar algunas técnicas de depósito, basadas en esta metodología podemos citar:

deposito aerográfico o por “*spray*” [134, 154], mediante brocha [151, 153], electro-spray [150] e impresión por tamiz o serigrafía [149, 155]. Respecto al sustrato podemos mencionar: directamente sobre la membrana [149, 152-153], sobre la capa difusiva [150-151,154-155] o sobre un sustrato “inerte” (técnica denominada como “*Decal*”) [156-158].

Debido a su relativa facilidad de estandarización de los procesos, y por ende la estandarización de los resultados (i.e. CL’s), el depósito mediante aerografía es una de las técnicas más populares. Sin embargo, las condiciones operacionales de la técnica afectan la microestructura resultante, algunas observaciones son: i) la distancia del disparo y la abertura de la pistola modifican el tamaño del “haz de depósito”, que a su vez, ligado al tiempo de disparo condicionan una distribución de concentración del material en el mismo haz, estos parámetros son importantes al delimitar la estrategia de barrido, principalmente al definir la distancia de superposición del haz; ii) La presión del gas que ocasiona el disparo, modifica la velocidad del material, condicionando directamente la interacción del depósito con el sustrato. Asimismo, la presión del gas y las condiciones de la observación anterior (abertura de la pistola y tiempo de disparo) condicionan el volumen de la materia disparada, afectando directamente al número de capas depositadas, y por lo tanto la microestructura formada; iii) La temperatura del sustrato y/o de la tinta, afectan la velocidad del secado de la microestructura (es decir la evaporación del solvente), la cual condiciona la “organización” microestructural a través de los esfuerzos mecánicos, pudiendo provocar inclusive fracturas microestructurales. Esta velocidad de secado debe ser tomada en cuenta en los tiempos muertos del barrido de depósito (tiempo entre disparos) y/o en la estrategia de la trayectoria del barrido mismo. Esto último es con el objetivo de condicionar la interacción de la “estructura ya formada” con el “material-depósito”; iv) las condiciones mecánicas del sustrato, principalmente desde un punto de vista transitorio, podrían ser usadas para modificar la microestructura. Estas condiciones podrían ser ajustadas con diversos procedimientos físicos y/o químicos.

El proceso final en la manufactura de electrodos, frecuentemente consiste en unir los dos electrodos con la membrana para formar la MEA, por medio de un prensado en caliente. En este aspecto, la presión, la temperatura y el tiempo de prensado son los factores más importantes [159-160]. La presión aplicada y la resistencia mecánica de los materiales usados, afectan la porosidad y el espesor de la CL y a su vez condicionan la adhesión “electrodo-membrana”; las presiones generalmente usadas están en rango de 1 a 25 Kg/cm². Respecto a la temperatura, este parámetro también influye en la formación de los poros y en la eliminación del solvente y/o el promotor de poros, el valor máximo es limitado por la transición vítrea del nafion® (~125°C) y la mínima por la adhesión “electrodo-membrana”, los valores comúnmente usados oscilan entre 80 y 125°C. El tiempo de presando afecta el grado de deformación de la CL, el tiempo mínimo es condicionado por la adhesión “electrodo-membrana” y el máximo por la deformación deseada de la microestructura, los tiempos comúnmente usados son entre 1 y 6 minutos.

Por último, después de la formación estructural, diferentes tratamientos físicos y/o químicos pueden ser implementados para inducir o modificar la microestructura final. Algunos ejemplos de esta novedosa estrategia son: el maquinado de micro canales en la CL, el presado no homogéneo de la microestructura, y la reactivación del ionómero.

Como se pudo observar, diferentes grupos en todo el mundo han propuesto diversas estrategias para la formación microestructural del electrodo de una PEMFC. Sin embargo, cabe resaltar que uno de los retos científicos y tecnológicos actuales, en esta línea de investigación, es precisamente la optimización de estas condiciones. En este tenor, las bases científicas requeridas para alcanzar esta “optimización” son más escasas. A la fecha, pocos trabajos han sido enfocados a explicar científicamente la correlación “manufactura–microestructura–desempeño” de la CL. Resaltando con esto la demanda científica y tecnológica de estudios teórico–experimentales como el desarrollado en este trabajo doctoral.

2.2.2. Caracterización microestructural

Los métodos aplicados para la caracterización microestructural de CL's de PEMFC, pueden ser enfocados al estudio de diferentes fenómenos y escalas de longitud. Esto es debido a la característica "heterogénea" y "multi-escalar" intrínseca de la CL. Es importante mencionar que el enfoque de nuestro estudio microestructural es desarrollado en escalas de longitud mayores a las moleculares, dejando con esto a un lado la ciencia de los materiales que estudia los fenómenos atómicos.

Actualmente, para la caracterización de la CL de una PEMFC, dos estrategias de "visualización" microestructural son las más usadas, las cuales pueden ser diferenciadas por el mecanismo implementado para la interpretación de la imagen:

- 1) Las técnicas que implican la refracción, difracción o transmisión de algún tipo de radiación incidente sobre la muestra de estudio. En este tipo de microscopios, la resolución es limitada por la longitud de onda del haz incidente. Dentro de estas técnicas, podemos encontrar el microscopio óptico (*Light Microscope*, LM); el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM). En el caso del LM, el haz usado es caracterizado por la "luz violeta", cuya longitud de onda es de aproximadamente 400 nm (la amplificación máxima es 1000 X). En ciencia de materiales, la limitación de resolución de los LM's es el principal motivo del uso de los microscopios electrónicos, los cuales hacen incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de la muestra. La longitud de onda del haz de electrones es más corta que la de la luz visible, permitiendo con esto obtener una amplificación de hasta 1000000 X, con una resolución teórica de menos de 10°A.

- 2) La microscopía de sonda de barrido (*Scanning Probe Microscopy*, SPM). En estas técnicas, una sonda puntiaguda “barre” la superficie de la muestra, monitorizando las interacciones que ocurren entre la punta y el material estudiado. La imagen obtenida, que puede ser considerada como un perfil tridimensional de la superficie de la muestra, abarca la resolución de los microscopios ópticos y electrónicos. Las dos principales técnicas SPM son: la microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) y la microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM). Otros tipos de SPM son: *Magnetic Force Microscopy*, *Electric Force Microscopy*, *Scanning Thermal Microscopy*, por mencionar algunas. En general, toda interacción \propto que se pueda medir entre la punta y la muestra puede dar lugar a una forma de SPM. La resolución de estas técnicas depende del diámetro de la punta y de la interacción \propto que pueda existir entre la distancia punta-muestra.

A continuación se describen con mayor detalle las técnicas usadas por excelencia para la caracterización de CL's en PEMFC.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

SEM es una herramienta muy útil para la observación de superficies. Consiste en enviar sobre la muestra un haz focalizado de electrones, que interrelacionan con los átomos del material. El detector recoge información sobre los electrones secundarios, que se han producido a raíz de la interacción inelástica de los electrones primarios (haz) con los electrones de las bandas de valencia o de conducción, dependiendo del tipo de material [161].

El haz de electrones primarios está controlado por lentes magnéticas que permiten la deflexión del haz a una cierta velocidad, pudiendo realizarse así un barrido de la muestra. El detector está sincronizado con el barrido para poder obtener imágenes de un área concreta.

Actualmente SEM es una de las técnicas más utilizadas para la visualización y análisis de las características microestructurales de las muestras sólidas, esto se debe a su elevada capacidad de resolución (2 nm aproximadamente) y a su gran resolución de campo.

Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

La EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*), permite detectar la presencia de un elemento cuya concentración sea de algunos cientos de partes por millón (ppm). Esta técnica analiza los fotones de rayos X generados por la muestra, al incidir sobre ella el haz electrónico del SEM. Para ello, se emplea un analizador multicanal que discrimina los fotones de rayos X en función de su energía. En el análisis de los resultados deben tenerse en cuenta el número atómico Z de los elementos estudiados, así como la absorción de rayos-X y los fenómenos de fluorescencia. Dichas correcciones, conocidas como ZAF, se realizan de modo automático en los sistemas comerciales.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica se utiliza para caracterizar una gran cantidad de materiales, tanto desde el punto de vista morfológico como cristalográfico [162]. Es una herramienta valiosa para la visualización directa de las partículas nanométricas. Permite medir el tamaño, su distribución, forma, cristalinidad y estructura de las partículas metálicas.

El funcionamiento del TEM es similar al SEM ya que ambos utilizan un haz de electrones incidentes sobre la muestra, estos instrumentos comparten ciertas características, tales como el dispositivo inyector de electrones, el sistema de vacío y los lentes condensadores. Sin embargo, la forma en la que se producen las imágenes y se amplifican es totalmente diferente. La característica particular

de esta técnica, que la hace diferente a SEM, es que el detector de respuesta se encuentra detrás de la muestra, de tal forma que los electrones “monitoreados” tienen que atravesar la microestructura del material caracterizado. Esta particularidad es usada para obtener información acerca de la estructura interna de la película delgada, mientras que el SEM se utiliza para estudiar la estructura superficial de la muestra. La preparación de las muestras es un punto clave en esta técnica. Para poder ser observadas, las muestras tienen que ser adelgazadas hasta un grosor menor a una décima de micra para que los electrones acelerados la puedan traspasar. En muchos casos este hecho implica un gran esfuerzo a la hora de preparar las muestras para su observación, especialmente si se pretende hacer una observación de una sección transversal.

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Desarrollada por Binnig y Rohrer, descubrimiento por el que recibieron el Premio Nobel de Física en 1986, el AFM permite la obtención de imágenes tridimensionales en la superficie de muestras, tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial previa [163]. Este microscopio está formado por un brazo flexible (cantiléver) rematado por una punta muy afilada, de unos pocos nanómetros, que se coloca a una distancia muy próxima a la superficie de la muestra. La fuerza atómica entre la punta y la muestra hace que el brazo se desvíe y ejerza siguiendo la ley de Hooke. Con este sistema se realiza un barrido sobre la muestra registrando en cada momento la posición de la punta, así como la altura a la que ésta debe encontrarse para que la fuerza siempre sea la misma. Para evitar que la punta choque con protuberancias sobre la superficie de la muestra durante el barrido, el movimiento está controlado por un circuito de retroalimentación, para conseguir que la fuerza sea constante.

Esta técnica permite obtener una imagen en tres dimensiones de la topología superficial de la muestra, con una resolución lateral de 1-2 nm y 0.01 nm en vertical. El AFM permite medir rugosidad, tamaños de grano y su distribución,

entre otros. Otro tipo de técnicas SPM pueden ser aplicadas para diferentes caracterizaciones: medidas de propiedades como la conductividad superficial, distribución de carga estática, fricciones localizadas, campos magnéticos, y modulación elástica, por mencionar algunas.

Es importante tener presente que el “procesamiento, interpretación y registro de la imagen” en cualquier caso de microscopía está en función del conjunto de métodos y técnicas afines pero extrínsecas del aparato utilizado. Otra estrategia de caracterización que puede ser aplicada para la caracterización microestructural, es la porosimetría.

Porosimetría

A diferencia de las técnicas anteriores, la porosimetría no genera una imagen característica de la microestructura. Sin embargo, la información obtenida mediante estas técnicas puede describir ampliamente diferentes situaciones estructurales.

La distribución de tamaño de poro y la porosidad total puede ser determinada por la técnica de “intrusión de mercurio”. El principio físico de esta técnica, radica en que los líquidos, que forman ángulos de contacto con superficies sólidas de más de 90° (es decir, los que no mojan), no pueden entrar en los pequeños poros a menos que la presión de inyección exceda la presión capilar [164]. Cuanto mayor sea la fuerza aplicada, más pequeños serán los poros que puedan ser penetrados por el líquido. En el ensayo “porosimétrico”, se inyecta el mercurio a presión y se registra el volumen de mercurio penetrado en cada nivel de presión, lo cual es equivalente a medir la cantidad de espacios abiertos para cada nivel de tamaño de dichos espacios porosos. En cualquier caso, admitiendo que la forma de los poros y la naturaleza de sus superficies sean relativamente semejantes, para una muestra dada, la relación “presión-radio” de poro puede presentar cierto

desplazamiento en valor absoluto, pero la distribución de tamaños es correcta desde el punto de vista relativo.

Hay que tener en cuenta, no obstante, que lo que se determina realmente es el tamaño de la parte más estrecha de los espacios abiertos de los poros, o dicho de otra manera, el radio de los conductos o canales de acceso a los poros más ensanchados. Una posible limitación del método es que no todos los poros logren ser invadidos por el mercurio, dado que puedan estar “escudados” por otros poros (conductos) más pequeños en los que la presión no se ha sobrepasado.

Estas características causan una superficie de mercurio en contacto con un sólido proporcionando de esta forma el área de mínima superficie, a una presión dada. Un incremento en la presión del mercurio cambia el balance entre la tensión superficial y el área superficial, haciendo que el radio de curvatura del mercurio en contacto con el sólido, llegue a ser más pequeño. Cuando el radio es igual al tamaño del poro donde entra, el mercurio llena el volumen dentro del poro.

Otra técnica muy extendida para caracterizar materiales porosos es la denominada “Brunauer-Emmett-Teller” (BET), la cual consiste en obtener los perfiles de adsorción-desorción de nitrógeno, esta técnica es usada para obtener el área superficial y la distribución de tamaños (diámetros) de poros entre 0.3 y 300 nm [164]. En términos generales, esta técnica consiste en variar la presión relativa del gas a una temperatura constante y registrar la cantidad (volumen) del gas adsorbido en el sólido, para obtener isotermas de adsorción. Este análisis está basado en la observación de que, por debajo de sus temperaturas críticas, los gases tienden a adsorberse por fuerzas de Van der Waals, lo cual es conocida como adsorción física, a diferencia de la quimisorción en la que se produce un enlace químico entre el gas y la superficie del sólido.

Es interesante observar que el análisis del sistema poroso con porosimetría de mercurio y con adsorción de nitrógeno conlleva a diferentes procesos físicos.

Aunque ambos métodos están basados en la tensión superficial, las fuerzas capilares y en la variación de la presión del fluido, la porosimetría de mercurio se basa en la introducción del mercurio bajo presión, mientras que la adsorción de nitrógeno se basa en un proceso de adsorción física, seguido a una *detención* capilar del nitrógeno por variación de la presión relativa del gas. Sin embargo los parámetros de volumen total, la distribución de tamaños y el área específica son comparables (dependiendo del sistema poroso y del material) y se usan ampliamente para complementar el rango de tamaños.

2.2.3. Caracterización de la respuesta microestructural de la CL

Desde un punto de vista microestructural (sección 1.4.), la respuesta global de la CL de una PEMFC es condicionada directamente por los coeficientes efectivos de transporte (CET's) y el área activa del electrocatalizador (AAE). Los fenómenos de transporte que ocurren en este componente son: transporte de carga eléctrica y protónica; transporte de masa y transporte de energía térmica (figura 1.3).

Los CET's que condicionan estos fenómenos pueden ser caracterizados de forma individual mediante técnicas físicas y el AAE mediante técnicas electroquímicas. Por otro lado, el comportamiento global de la CL, el cual "acopla" todos los fenómenos de transporte, puede ser caracterizado mediante curvas de polarización electroquímica. A continuación se describen las principales técnicas empleadas en CL's de PEMFC.

Método de cuatro puntas - resistividad eléctrica

La técnica de cuatro puntas o método de Kelvin, es uno de los métodos más comunes y útiles para la medición de resistencias y resistividades. Esta técnica fue desarrollada originalmente por Lord Kelvin, más tarde perfeccionada por Frank Wenner a comienzos del siglo XX, el cual la utilizó para medir la resistividad de muestras de tierra, de hecho en geofísica se la conoce como método Wenner.

Esta técnica es especialmente eficaz en capas delgadas [165-167], aplicada a CL's de PEMFC, permite estudiar la microestructura como un medio puramente electrónico y no reactivo, de esta forma determinar la conductividad electrónica de manera "directa".

El método requiere de un sistema combinado galvanostato-voltímetro. Cuatro puntas, espaciadas en un arreglo con distancia y geometría específica, son puestas en contacto con la superficie de la CL. Mediante el galvanostato, una corriente (I) es pasada a través de las dos puntas exteriores, la tensión (E) es censada mediante el voltímetro a través de las dos puntas interiores, esta configuración disminuye el error debido a la caída de tensión en los contactos, pero hay que tener presente que la impedancia de entrada del voltímetro debe ser mucho mayor que la resistencia entre los contactos de tensión. Los factores geométricos de la muestra y el arreglo de las cuatro puntas, afectan la distribución de las líneas del potencial. En la literatura, diferentes condiciones han sido establecidas para obtener las "constantes de corrección", de acuerdo a las dimensiones y geometría del arreglo y la muestra [168]. A partir de este análisis, la resistividad de la capa delgada puede ser expresada por:

$$\rho_E = \zeta \varepsilon \frac{E}{I} \quad (2.36)$$

donde ρ_E es la resistividad electrónica promedio, ζ es una constante dependiente de la configuración y espacio de los contactos y ε es el espesor de la capa. La figura 2.3 muestra un esquema general del método de cuatro puntas,

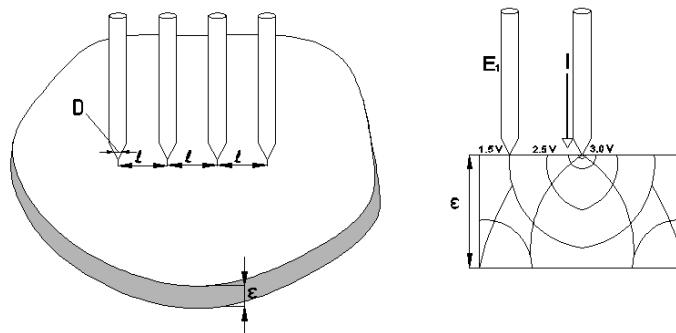


Figura 2.3 Método de cuatro puntas para determinar la conductividad eléctrica de una capa delgada.

Los diámetros promedio (D) de los contactos, y el espesor de la muestra (ϵ) deben ser mucho más pequeños que la distancia entre los contactos (L). Los valores de tensión y corriente indicados en la figura son mostrados únicamente con propósitos ilustrativos.

Electrolito interrumpido - resistividad protónica

Debido a que la CL es un elemento que conduce tanto electrones como protones, los métodos para determinar la resistividad protónica de este elemento son diferentes a los comúnmente aplicados en electrolitos puros [169]. Bajo este enfoque diferentes métodos han sido publicados [170-173], de los cuales se pueden identificar como “directos” los que separan a la CL para ser estudiados como un medio puramente protónico y no reactivo [171, 172]. Esto puede ser logrado al situar el elemento “CL” como un elemento inerte que figure una resistencia al paso de protones en una celda electroquímica. La figura 2.4 presenta un diagrama general de esta metodología.

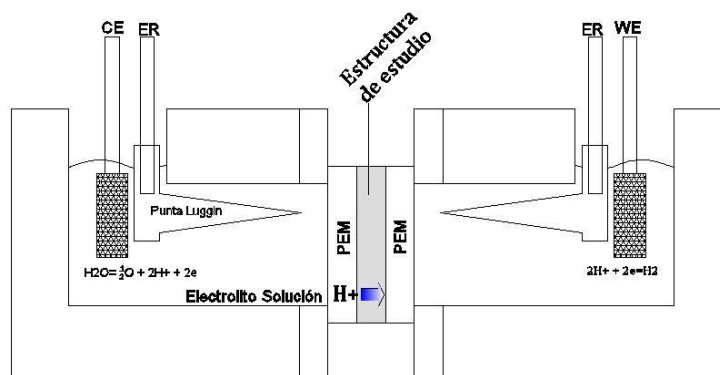


Figura 2.4. Diagrama general para determinar la resistividad protónica de la CL.

En el electrodo de trabajo (WE) y contra-electrodo (CE), se llevan a cabo las reacciones requeridas para generar el flujo de protones (H^+). La “estructura de estudio”, que en este caso es una CL, es una capa electroquímicamente inerte. Las puntas capilares de Luggin permiten la medición de la respuesta

electroquímica lo más cercano posible a la capa inerte. Esta configuración permite añadir electrodos y electrolitos con gran estabilidad en el experimento y evitar otros fenómenos tales como capacitancia y resistencia electrónica en la capa inerte. La resistividad protónica de la capa inerte es determinada mediante la ley de óhm,

$$\rho_h = \frac{A}{\varepsilon} \frac{E_i}{I_{cel}} \quad (2.37)$$

donde la corriente eléctrica (I_{cel}) es la impuesta por un galvanostato; E_i es la tensión establecida en la frontera de la capa inerte, el cual es determinada mediante los electrodos de referencia y las puntas de Luggin, A es el área transversal y ε el espesor del elemento inerte.

Voltamperometría cíclica - área activa del electrocatalizador

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica moderna de amplia aplicación para análisis cinéticos y de mecanismos de reacción que ocurren en una interfase electrificada. Esta técnica potencioestática, consiste en determinar la corriente de una celda en función del potencial aplicado. El barrido del potencial es realizado de forma cíclica, la interrelación de este potencial con la respuesta en corriente eléctrica del electrodo es denominada “voltamperograma”, el cual caracteriza al material que está dispuesto a “reaccionar”. Vale la pena recalcar: el material electrocatalítico que no genere una respuesta eléctrica en esta técnica es porque no cumple con la condición de “actividad” y por lo tanto no es estimado en el área activa del electrocatalizador (AAE).

En la CL de una PEMFC, la reacción que nos interesa es la reducción electroquímica de protones (H^+) y subsecuentemente el depósito del hidrógeno atómico en la superficie del platino (Pt), la cual es:



La densidad de carga de la absorción del hidrógeno atómico (q , en C/cm^2) debida a esta reacción es determinada mediante la integración de los picos de adsorción de hidrógeno (A_{eq}) resultantes de la curva del voltamperograma y la velocidad de barrido (v).

$$q_i(C/cm^2) = \frac{A_{eq}}{v} \quad (2.39)$$

La figura 2.5 muestra una curva de VC típica para una CL de PEMFC y la región que se integra para obtener A_{eq} .

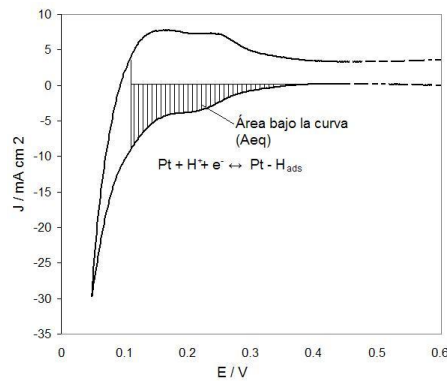


Figura 2.5. Voltamperometría cíclica y el área bajo la curva para estimar el área electroactiva.

El AAE, en este caso del Pt, es calculada mediante la densidad de carga (q), la cantidad estabilizada de la carga para reducir una monocapa de protones sobre Pt ($q_{pt} = 210\mu C/cm^2Pt$) y el contenido de Pt en el electrodo (γ), [175]:

$$AAE(cm^2PT/grPt) = \frac{q}{q_{pt} \gamma} \quad (2.40)$$

Esta técnica electroquímica es comúnmente implementada en celdas de tres electrodos (esta metodología es conocida como caracterización de media celda). Sin embargo, existe la posibilidad de “emular” estas condiciones en una celda completa (esta metodología es denominada como “in-situ”). La primera metodología, ofrece la oportunidad de usar elementos y condiciones con una gran

estabilidad, por ejemplo, el uso de electrodos de referencia estándar y electrolitos líquidos muy controlables.

La segunda metodología, caracterización in-situ, usa un compartimiento de la PEMFC como contra-electrodo y electrodo de referencia, esta es la principal desventaja de esta técnica. Este electrodo “pseudo-referencia”, en realidad se polariza ya que también es contra-electrodo, sin embargo la reacción que ocurre puede ser despreciable [175]. La caracterización in-situ, tiene la gran ventaja de implementar condiciones idénticas tanto de manufactura de la CL como de funcionamiento global en una PEMFC.

Curvas de polarización - desempeño electroquímico global

Las curvas de polarización son una forma rápida de determinar el comportamiento global de un sistema electroquímico. Consiste en polarizar al sistema mediante un barrido de potencial lineal. En PEMFC's la polarización mediante esta técnica consiste en “descargar eléctricamente” la celda desde circuito abierto hasta la corriente límite. Este comportamiento eléctrico es caracterizado por caídas de potencial que corresponden a las irreversibilidades del sistema, las cuales a su vez, en gran medida son condicionadas por el comportamiento global de la CL, sin embargo también son incluidos los fenómenos inherentes a los demás componentes de la celda. La figura 2.6 muestra una curva de polarización típica de una PEMFC.

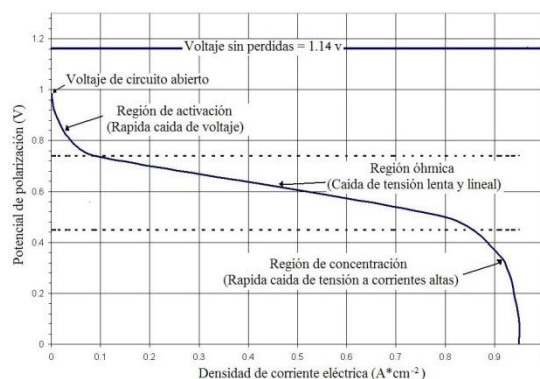


Figura 2.6 Curva típica del potencial en función de la densidad de corriente eléctrica de una PEMFC.

En la curva se observan tres regiones que son atribuidas a fenómenos específicos [175], al iniciar la reacción se tiene una caída logarítmica de potencial, esta región se conoce como zona de activación. La segunda región conocida como óhmica corresponde a una caída de potencial lenta y lineal. Por último la región de concentración donde el potencial cae rápida y logarítmicamente respecto a la corriente. Este comportamiento, que acopla todos los fenómenos de transporte que ocurren en la PEMFC, será descrito con mayor detalle en el siguiente capítulo.

Referencias

- [1]. Siegel N.P, et al. A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport. *J. Power Sources* (2004) 128: 173-184.
- [2]. Cheddie D. and Munroe N. Review and comparison of approaches to PEMFC modeling. *J. Power Sources* (2005) 147: 72-84.
- [3]. Bıyıkoglu, A. Review of PEMFC models. *Int. J. Hydrogen Energy* (2005) 30: 1181-1212.
- [4]. Ma L., et al. Review of the computational fluid dynamics modeling of fuel cells. *J. Fuel Cell Sci. and Tech.* (2005) 2: 246-257.
- [5]. Sanyal J., et al. A particle-based model for predicting the effective conductivities of composite electrodes. *J. Power Sources* (2010) 195: 6671-6679.
- [6]. Rong F., et al. Microstructure changes in the catalyst layers of PEMFCs induced by load cycling: Part I. Mechanical model. *J. Power Sources* (2008) 175: 699-711.
- [7]. Yau T.C., et al. Effects of cathode gas diffusion layer design on PEMFC water management and performance. *J. Power Sources* (2011) 196: 9437-9444.
- [8]. Pharoah J.G., et al. On effective transport coefficients in PEMFC electrodes: Anisotropy of the porous transport layers. *J. Power Sources* (2006) 161: 214-224.
- [9]. Wei Z.D., et al. Numerical analysis of Pt utilization in PEMFC CL using random cluster model. *Electrochim. Acta* (2006) 51: 3091-3096.
- [10]. Zhang J., et al. Simulation of the CL in PEMFC based on a novel two-phase lattice model. *Electrochim. Acta* (2011) 56: 6912-6918.
- [11]. García-Salaberri P.A., et al. Nonlinear orthotropic model of the inhomogeneous assembly compression of PEM fuel cell gas diffusion layers. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 11856-11870.
- [12]. St-Pierre J.. PEMFC contamination model: Foreign cation exchange with ionomer protons. *J. Power Sources* (2011) 196: 6274-6283.
- [13]. Seidenberger K., et al. Estimation of water distribution and degradation mechanisms in PEMFC gas diffusion layers using a 3D Monte Carlo model. *J. Power Sources* (2011) 196: 5317-5324.
- [14]. Steiner N.Y., et al. Model-based diagnosis for PEMFC. *Mathematics and Computers in Simulation* (2010) 81: 158-170.
- [15]. Promislow K., et al. A simple, analytic model of PEMFC anode recirculation at operating power including nitrogen crossover. *J. Power Sources* (2011) 196: 10050-10056.
- [16]. Lu L., et al. A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure PEMFC stack under bus city driving cycles. *J. Power Sources* (2007) 164: 306-314.

- [17]. Wahdame B., et al. Analysis of a PEMFC durability test under low humidity conditions and stack behaviour modelling using experimental design techniques. *J. Power Sources* (2008) 182: 429–440.
- [18]. Moreira M.V. and Silva G.E. A practical model for evaluating the performance of PEMFC. *Renewable Energy* (2009) 34: 1734-1741.
- [19]. Choi K-S, et al. Numerical studies on the geometrical characterization of serpentine flow-field for efficient PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 1613-1627.
- [20]. Shimpalee S., et al. Understanding the effect of channel tolerances on performance of PEMFCs. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 12512-12523.
- [21]. Wang C-T., et al. Novel biometric flow slab design for improvement of PEMFC performance. *Appl. Energy* (2010) 87: 1366-1375.
- [22]. Jaruwatupant N. and Khunatorn Y.. Effects of difference flow channel designs on PEMFC using 3-D Model. *Energy Procedia* (2011) 9: 326-337.
- [23]. Fontana E., et al. Study of the effects of flow channel with non-uniform cross-sectional area on PEMFC species and heat transfer. *Int. J. Heat and Mass Transfer* (2011) 54: 4462-4472.
- [24]. Liu Z., et al. Numerical simulation for rib and channel position effect on PEMFC performances. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 2802-2806.
- [25]. Lu Y. And Reddy R.G.. Performance of micro-PEM fuel cells with different flow fields. *J. Power Sources* (2010) 195: 503-508.
- [26]. Perng S.W. and Wu H-W.. Heat transfer in a PEMFC flow channel. *App. Thermal Engineering* (2009) 29: 3579-3594.
- [27]. Kuo J.K., et al. Three-dimensional numerical analysis of PEMFC with straight and wave-like gas flow fields channels. *J. Power Sources* (2008) 177: 96-103.
- [28]. Jang J-H., et al. Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEMFCs with conventional flow fields. *Int. J. Hydrogen Energy* (2008) 33: 156-164.
- [29]. Zhang G. and Kandlikar S.G.. A critical review of cooling techniques in PEMFC stacks. *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) In Press.
- [30]. Wu H-W. and Ku H-W. The optimal parameters estimation for rectangular cylinders installed transversely in the flow channel of PEMFC from a three-dimensional PEMFC model and the Taguchi method. *App. Energy* (2011) 88: 4879-4890.
- [31]. Lee K.I., et al. The development of air-breathing PEMFC with a cylindrical configuration. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 11844-11854.
- [32]. Cheng S-J., et al. Investigating the effects of operational factors on PEMFC performance based on CFD simulations using a three-level full-factorial design. *Renewable Energy* (2012) 39: 250-260.
- [33]. Li X., et al. Parameter optimization of thermal-model-oriented control law for PEMFC stack via novel genetic algorithm. *Energy Conversion and Management* (2011) 52: 3290-3300.
- [34]. Shimpalee S., et al. Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack. *Electrochim. Acta* (2009) 54: 2899-2911.
- [35]. Pandiyan S., et al. Thermal and electrical energy management in a PEMFC stack – An analytical approach. *Int. J. Heat and Mass Transfer* (2008) 51: 469-473.
- [36]. Lin P., et al. A high efficient assembly technique for large PEMFC stacks: Part I. Theory. *J. Power Sources* (2009) 194: 381-390.
- [37]. Bunmark N., et al. Assisted water management in a PEMFC with a modified flow field and its effect on performance. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 6887-6896.
- [38]. Lu Z., et al. Water management studies in PEMFC, part III: Dynamic breakthrough and intermittent drainage characteristics from GDLs with and without MPLs. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 4222-4233

- [39]. Lu Z., et al. Water management studies in PEMFC, part IV: Effects of channel surface wettability, geometry and orientation on the two-phase flow in parallel gas channels. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 9864-9875.
- [40]. Zhang L., et al. Model predictive control of water management in PEMFC. *J. Power Sources* (2008) 180: 322-329.
- [41]. Ahmed D.H., et al. Reactants flow behavior and water management for different current densities in PEMFC. *Int. J. Heat and Mass Transfer* (2008) 51: 2006-2019.
- [42]. Springer T.E. and Raistrick I. D. Electrical Impedance of a Pore Wall for the Flooded-Agglomerate Model of Porous Gas-Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136.
- [43]. Khajeh-Hosseini-Dalasm N., et al. A study of the agglomerate catalyst layer for the cathode side of a proton exchange membrane fuel cell: modeling and optimization. *Electrochimica Acta* (2012) In Press.
- [44]. Jung C.Y., et al. Numerical analysis of catalyst agglomerates and liquid water transport in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 8433-8445.
- [45]. Secanell M., et al. Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model. *Electrochimica Acta* (2007) 52: 6318-6337.
- [46]. Kamarajugadda S. and Mazumder S. Numerical investigation of the effect of cathode catalyst layer structure and composition on PEMFC performance. *J. Power Sources* 2008; 183: 629–42.
- [47]. Siegel N.P. Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry. *J. Power Sources* (2003) 115: 81–89.
- [48]. Rismanchi B. And Akbari M.H.. Performance prediction of proton exchange membrane fuel cells using a three-dimensional model. *Int. J. Hydrogen Energy* (2008) 33: 439 – 448.
- [49]. Matamoros L. and Bruggemann D. Numerical study on PEMFC's geometrical parameters under different humidifying conditions. *J. Power Sources* (2007) 172: 253–64.
- [50]. R. Madhusudana Rao, R. Rengaswamy. A dynamic spherical agglomerate model for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *Computer Aided Chemical Engineering* (2005) 20: 541-546.
- [51]. Wang G., et al. Optimization of polymer electrolyte fuel cell cathode catalyst layers via direct numerical simulation modeling. *Electrochimica Acta* (2007) 52: 6367–6377.
- [52]. Wang G., et al. Direct numerical simulation (DNS) modeling of PEFC electrodes Part I. Regular microstructure. *Electrochimica Acta* (2006) 51: 3139–3150.
- [53]. Mukherjee P.P and Wang C.Y.. Stochastic Microstructure Reconstruction and Direct Numerical Simulation of the PEFC Catalyst Layer. *J. The Electrochemical Society* (2006) 153: A840-A849.
- [54]. Mukherjee P.P. and Wang C.Y.. Direct Numerical Simulation Modeling of Bilayer Cathode Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. The Electrochemical Society* (2007) 154: B1121-B1131.
- [55]. Schulz V.P., et al. Modeling of Two-Phase Behavior in the Gas Diffusion Medium of PEFCs via Full Morphology Approach. *J. The Electrochemical Society* (2007) 154: B419-B426.
- [56]. Kopanidis A., et al. Pore scale 3D modelling of heat and mass transfer in the gas diffusion layer and cathode channel of a PEM fuel cell. *Int. J. Thermal Sciences* (2011) 50: 456-467.
- [57]. Kim S.H. and Pitsch H. Reconstruction and effective transport properties of the catalyst layer in PEM fuel cells. *J. The Electrochemical Society* (2009) 156: B673-B681.
- [58]. Torquato S. Theory of random heterogeneous materials. *Handbook of Materials Modeling, USA, Springer* (2005).
- [59]. Maxwell-Garnett J. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos Trans. Roy Soc London Ser A* (1904) 203:385–420.
- [60]. Bruggeman D., Heterogenen substanzen. *Ann Phys (Leipzig)* (1935) 24: 636–79.

- [61]. Hashin Z. and Shtrikman S. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *J. applied physics* (1962) 33: 3125-31.
- [62]. Weissberg H.L. Effective Diffusion coefficient in porous media. *J. applied physics* (1963) 34: 2636-39.
- [63]. Das P.K., et al. Effective transport coefficients in PEM fuel cell catalyst and gas diffusion layers: Beyond Bruggeman approximation. *Applied Energy* (2009) 87: 2785-2796.
- [64]. Spanne P., et al. Synchrotron computed microtomography of porous media: topology and transports. *Phys. Rev. Lett.* (1994) 73: 2001–2004.
- [65]. Baldwin C.A., et al. Determination and characterization of the structure of a pore space from 3D volume images. *J. Colloid Interf. Sci.* (1996) 181: 79–92.
- [66]. Hazlett R.D. Simulation of capillary dominated displacements in microtomographic images of reservoir rocks. *Transport Porous Media* (1995) 20: 21–35.
- [67]. Joshi, M.: A class of stochastic models for porous media. PhD thesis, University of Kansas (1974).
- [68]. Quiblier J.A. A new three-dimensional modelling technique for studying porous media. *J. Colloid Interface Sci.* (1984) 98: 84–102.
- [69]. Adler, P.M. *Porous Media: Geometry and Transports*. Butterworth/Heinemann, Boston (1992)
- [70]. Levitz P. Off-lattice reconstruction of porous media: critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport. *Adv. Colloid Interf. Sci.* (1998) 76–77: 71–106.
- [71]. Kainourgiakis M.E., et al. Structural and transport properties of alumina porous membranes from process-based and statistical reconstruction techniques. *J. Colloid Interf. Sci.* (2000) 231: 158–167.
- [72]. Hilfer R. Local porosity theory and stochastic reconstruction for porous media. In: Mecke, K., Stoyan, D. (eds.) *Statistical Physics and Spatial Statistics* (2000) 254: 203–241.
- [73]. Hazlett, R.D. Statistical characterization and stochastic modeling of pore networks in relation to fluid flow. *Math. Geol.* (1997) 29: 801-821.
- [74]. Yeong C.L.Y. and Torquato, S.: Reconstructing random media. *Phys. Rev. E* (1998) 58: 495–506.
- [75]. Torquato S. and Yeong C.L.Y. Reconstructing random media. II. Three-dimensional media from two-dimensional cuts. *Phys. Rev.* (1998) 58: 224-233.
- [76]. Manwart, C., et al. Stochastic reconstruction of sandstones. *Phys. Rev. E* (2000) 62: 893–899.
- [77]. P. Capek et al. Stochastic Reconstruction of Particulate Media Using Simulated Annealing: Improving Pore Connectivity. *Transp Porous Med.* (2009) 76:179–198.
- [78]. Patelli E. and Schuëller G. On optimization techniques to reconstruct microstructures of random heterogeneous media. *Computational Materials Science* (2009) 45: 536–549.
- [79]. Jiao Y., et al. Modeling heterogeneous materials via two-point correlation functions. II. Algorithmic details and applications. *Physical review E* (2008) 77: 031135.
- [80]. Zhao X., et al. A new stochastic method of reconstructing porous media. *Transp Porous Med.* (2007) 69:1–11.
- [81]. Barbosa R., et al. Multi-scale reconstruction algorithm for PEMFC CL. (2012) to be published.
- [82]. Barbosa R., et al. Stochastic reconstruction at two scales and experimental validation to determine the effective electrical resistivity of a PEMFC catalyst layer. *The Electrochemical Society Proceedings Series* (2011) 41: 2061-2072.
- [83]. Barbosa R., et al. Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a PEMFC catalyst layer. *J. Power Sources* (2011) 196: 1248–1257.
- [84]. Barbosa R.. Simulación directa de la capa catalítica de una celda de combustible de intercambio protónico para determinar conductividades efectivas. *Venezuela, CIMENICS'2010 Proceedings Series*, Ed. SVMNI (2010) 1:PI13-PI18.

- [85]. Chung S-Y. and Han T-S. Reconstruction of random two-phase polycrystalline solids using low-order probability functions and evaluation of mechanical behavior. *Computational Materials Science* (2010) 49: 705-719.
- [86]. Baniassadi M., et al. Remond. New approximate solution for N-point correlation functions for heterogeneous materials. *J. the Mechanics and Physics of Solids* (2012) 60: 104-119.
- [87]. Schlüter S. and Vogel H-J. On the reconstruction of structural and functional properties in random heterogeneous media. *Advances in Water Resources* (2011) 34: 314-325.
- [88]. Rintoul M. D. and Torquato S.. Reconstruction of the Structure of Dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* (1997) 186: 467-476
- [89]. Versteeg H. K. and Malalasekera W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method Approach*, Longman Scientific & Technical, UK. (1995).
- [90]. Patankar S.V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. USA, McGraw Hill (1980).
- [91]. Wang C-Y. *Fundamental Models for Fuel Cell Engineering*. *Chem. Rev* (2004) 104: 4727-4766.
- [92]. Martins L.S., et al. The experimental validation of a simplified PEMFC simulation model for design and optimization purposes. *Applied Thermal Engineering* (2009) 29: 3036-3048.
- [93]. Min C.H., et al. Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation: Part II: Results of sensitivity analysis and validation of the model. *J. Power Sources* (2006) 160: 374-385.
- [94]. Danilov V. A. and Tade M.O. An alternative way of estimating anodic and cathodic transfer coefficients from PEMFC polarization curves. *Chemical Engineering Journal* (2010) 156: 496-499
- [95]. Taylor E.J., et al. Preparation of high platinum-utilization gas diffusion electrodes for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* (1992) 139: L45–L46.
- [96]. Ticianelli, E.A., et al. Dependence of performance of PEMFC with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes. *J. Applied Electrochemistry* (1991) 21: 597-605.
- [97]. Oberlin A., et al. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth* (1976) 32: 335-349.
- [98]. Yamabe T. Recent development of carbon nanotube. *Synthetic Metals* (1995) 70: 1511-1518
- [99]. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* (1991) 354: 56-58.
- [100]. Ensafi A.A. and Maleh H.K. A Multiwall Carbon Nanotubes Paste Electrode as a Sensor and Ferrocenemonocarboxylic Acid as a Mediator for Electrocatalytic Determination of Isoproterenol. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2010) 5: 1484 – 1495.
- [101]. Karwa M., et al. Scaled-up self-assembly of carbon nanotubes inside long stainless steel tubing *Carbon* (2006) 44: 1235- 1242
- [102]. Zhong R., et al. Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes. *Carbon* (2003) 41: 848-851
- [103]. Lin C-L., et al. Field emission properties of aligned carbon nanotubes grown on stainless steel using CH₄/CO₂ reactant gas. *Diamond Relat. Mater.* (2004) 13: 1026-1031.
- [104]. Wenzhen L., et al. Platinum nanoparticles supported on stacked-cup carbon nanofibers as electrocatalysts for PEMFC. *Carbon* (2010) 48: 995–1003.
- [105]. Shao Y.Y., et al. Understanding and approaches for the durability issues of Pt based catalysts for PEMFC. *J. Power Sources* (2007) 171: 558–66.
- [106]. Zhang W. and Silva S.R.P. Application of carbon nanotubes in polymer electrolyte based fuel cells. *Rev. Adv. Mater. Sci.* (2011) 29: 1-14.
- [107]. Shannon L. , et al. Imaging Carbon Nanotube Interactions, Diffusion, and Stability in Nanopores. *ACS Nano* (2011) 5: 5909–5919.
- [108]. Dong-Li Shi, et al. The Effect of Nanotube Waviness and Agglomeration on the Elastic Property of Carbon Nanotube-Reinforced Composites. *J. Eng. Mater. Technol* (2004) 126: 250-258.

- [109]. Paul D.R. and Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* (2008) 49: 3187–3204.
- [110]. Ma P.C., et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A* (2010) 41: 1345–1367.
- [111]. Advani S. G. Processing and properties of nanocomposites. USA. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2006)
- [112]. Kelsall R., et al. Nanoscience and Technology, John Wiley & Sons, primera edición, (2005).
- [113]. Andrew L. Dicks. The role of carbon in fuel cells *J. Power Sources* (2006) 156: 128-141.
- [114]. Escobar B., R. Barbosa, et al. Synthesis and characterization of colloidal platinum nanoparticles on carbon nanotubes support. (2012) to be published.
- [115]. Valenzuela-Muñiz A. M., Verde Y., et al. Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Spray-Pyrolysis Using a New Iron Organometallic Complex as Catalytic Agent. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2008) 8: 6456–6460.
- [116]. Ticianelli E.A., Methods to Advance Technology of PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* (1988) 135: 2209-2214.
- [117]. M.S. Wilson. Membrane CL for fuel cells. 1993 U.S. Pat. No. 5,234,777.
- [118]. Wilson M.S., et al. Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers *Electrochim. Acta* (1995) 40: 355-363.
- [119]. Litster S. and McLean G. PEM fuel cell electrodes review. *J. Power Sources* (2004) 130: 61-76.
- [120]. Gode P., et al. Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode. *Electrochimica Acta* (2003) 48: 4175-4187.
- [121]. Antolini, E., et al. Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC. *J. Power Sources* (1999) 77: 136-142.
- [122]. Jian X., et al. Influence of ionomer content on the structure and performance of PEFC membrane electrode assemblies. *Electrochimica Acta* (2010) 55: 7404-7412.
- [123]. Kim K-H., et al. The effects of Nafion ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 2119-2126.
- [124]. Li J., et al. A study on novel pulse preparation and electrocatalytic activities of Pt/C-Nafion electrodes for PEMFC. *J. Power Sources* (2009) 186: 320-327.
- [125]. Lai C-M., et al. Contribution of Nafion loading to the activity of catalysts and the performance of PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2008) 33: 4132-4137
- [126]. Lee D. and Hwang S. Effect of loading and distributions of Nafion ionomer in the catalyst layer for PEMFCs. *Int. J. Hydrogen Energy* (2008) 33: 2790-2794.
- [127]. Du S., et al. The effect of Nafion ionomer loading coated on gas diffusion electrodes with in-situ grown Pt nanowires and their durability in PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 4386-4393.
- [128]. Zhiani M., et al. Optimization of Nafion content in Nafion–polyaniline nano-composite modified cathodes for PEMFC application. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 9261-9268.
- [129]. Gharibi H., et al. Optimization of the amount of Nafion in multi-walled carbon nanotube/Nafion composites as Pt supports in gas diffusion electrodes for PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 13325-13334.
- [130]. Lee H-K., et al. A study on self-humidifying PEMFC using Pt–ZrP–Nafion composite membrane. *Electrochimica Acta* (2004) 50: 761-768.
- [131] Nores-Pondal F.J., et al. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEMFC prepared on carbon black by different methods. *Int. J. Hydrogen Energy* (2009) 34: 8193-8203.
- [132]. Esparbé I., et al. Structure and electrocatalytic performance of carbon-supported platinum nanoparticles. *J. Power Sources* (2009) 190: 201-209.

- [133]. Yoon Y.-G, et al. Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its performance. *Int. J. Hydrogen Energy* (2003) 28: 657-662.
- [134]. Fernández R., et al. PEMFC electrode preparation: Influence of the solvent composition and evaporation rate on the catalytic layer microstructure. *J. Power Sources* (2005) 151: 18-24.
- [135]. Kong C.S., et al. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* (2002) 108: 185–191.
- [136]. Zhang J.L., et al. Synthesis of mesoporous silica membranes oriented by self-assemblies of surfactants. *J. Membrane Sci.* (2003) 222: 219-224.
- [137]. Meier W. Nanostructure synthesis using surfactants and copolymers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (1999) 4: 6-14.
- [138]. Uchida M., et al. Improve preparation process of very low-platinum-loading electrodes for PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* (1998) 145: 3708-3713.
- [139]. O'Hayre R., et al, A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading, *J. Power Sources* (2002) 109: 483–493.
- [140]. Weber M.F., et al. Sputtered fuel cell electrodes, *J. Electrochem. Soc.* (1987) 134: 1416–1419.
- [141]. Hirano S. et al, High performance PEMFC with sputter-deposited Pt layer electrodes, *Electrochim. Acta* (1997) 42: 1587–1593.
- [142]. Cavarroc, M. et al. Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings. *Electrochemistry Communications* (2009) 11: 859-861.
- [143]. Alcaide F., et al. Development of a novel portable-size PEMFC short stack with electrodeposited Pt hydrogen diffusion anodes. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 5521-5527.
- [144]. Verbrugge M. Selective electrodeposition of catalyst within membrane-electrode structures, *J. Electrochem. Soc.* (1994) 141: 46–53.
- [145]. Hogarth M.P., et al. Performance of carbon-cloth bound porous-carbon electrodes containing an electrodeposited platinum catalyst towards the electrooxidation of methanol in sulphuric acid electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* (1994) 24: 85–88.
- [146]. Saminathan K., et al. Preparation and evaluation of electrodeposited platinum nanoparticles on in situ carbon nanotubes grown carbon paper for PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* (2009) 34: 3838-3844.
- [147]. Wiedemair J., et al. Novel electrode materials based on ion beam induced deposition of platinum carbon composites. *Electrochimica Acta* (2010) 55: 5725-5732
- [148]. Franks J. Ion beam technology applied to thin film deposition. *Thin Solid Films* (1981) 86: 219-226.
- [149]. Rajalakshmi N. and Dhathathreyan K.S. Catalyst layer in PEMFC electrodes- fabrication, characterization and analysis. *Chemical Engineering Journal* (2007) 29: 31-40.
- [150]. Chaparro A.M., et al. Catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells prepared by electrospray deposition on Nafion membrane. *J. Power Sources* (2011) 196: 4200-4208.
- [151]. Kadjo A.J.-J., et al. Improvement of PEMFC electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation. *J. Power Sources* (2007) 172: 613-622.
- [152]. Andrade A., et al. Fabrication of high precision PEMFC membrane electrode assemblies by Sieve printing method. *J. Fuel Cell Sci. and tech.* (2009) 6: (021305)1-(021305)3.
- [153]. Towne S., et al. Fabrication of PEMFC MEAs utilizing inkjet print technology. *J. Power Sources* (2007) 171: 575-584.
- [154]. Sengul E., Erkan S. Effects of gas diffusion layer characteristics and addition of pore-forming agents on the performance of PEMFC. *Chemical Engineering Communications* (2009) 196: 161-170.

- [155]. Tang H., et al. A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEMFC. *J. Power Sources* (2007) 170: 140-144.
- [156]. Jeon S., et al. Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) 35: 9678-9686.
- [157]. Cho H.J., et al. Development of a novel decal transfer process for fabrication of high-performance and reliable membrane electrode assemblies for PEMFCs. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) 36: 12465-12473.
- [158]. Alvarez A., et al. Composite membranes based on micro and mesostructured silica: A comparison of physicochemical and transport properties. *J. Power Sources* (2011) 196: 5394-5401.
- [159]. Nakrumpai B., et al. Optimum condition of membrane electrode assembly fabrication for PEMFC. *Korean J. Chem. Engineering* (2006) 23: 570-575.
- [160]. Therdthianwonga A., et al. Investigation of membrane electrode assembly (MEA) hot-pressing parameters for PEMFC. *Energy* (2007) 2400-2411.
- [161]. Goldstein j., Et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Third edition, Springer, (2003).
- [162]. Williams D.B. and Carter C.B., *Transmission Electron Microscopy*, vol. 1-4, Plenum Press, New York (1996).
- [163]. Cahn R.W. *The coming of material science*. Pergamon material series, UK (2003)
- [164]. Lowell S., et al. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. Particle technology series, Kluwer academic publishers, Netherlands (2004).
- [165]. Swartzendruber L.J. Four-point probe measurement of non-uniformities in semiconductor sheet resistivity. *Solid-State Electronics* (1964) 7: 413-422.
- [166]. Yarimbiyik A. E., et al. Experimental and simulation studies of resistivity in nanoscale copper films *Microelectronics Reliability* (2009) 49: 127-134.
- [167]. Mironov V.S., et al. Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. *Polymer Testing* (2007) 26: 547–555.
- [168]. Smits F. M., Measurements of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell Syst Tech. J.*, (1958) 37: 711-719.
- [169]. Lee C.H., et al. Importance of Proton Conductivity Measurement in Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005; 44: 7617-26.
- [170]. Cruz-Manzo S., et al. The Low Current Electrochemical Mechanisms of the Fuel Cell Cathode Catalyst Layer Through an Impedance Study. *J. Electrochemical Society* (2010) 157: B400-B408.
- [171]. Saab A.P., et al. Determination of Ionic and Electronic Resistivities in Carbon/Polyelectrolyte Fuel-Cell Composite Electrodes. *J. Electrochemical Society* (2002) 149: A1541-A1546.
- [172]. Boyer C., et al. Measurements of proton conductivity in the active layer of PEMFC gas diffusion electrodes. *Electrochimica Acta* (1998) 43: 3703-09.
- [173]. Slade S., et al. Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. *J. The Electrochemical Society* (2002) 149: A1556-64.
- [174]. Cooper K. R., et al. *Experimental Methods and Data Analyses for PEMFC*. Scribner Associates Inc. (2005).

Capítulo III

Métodos numéricos y experimentales desarrollados

Este capítulo expone la metodología desarrollada, presentando la estrategia global del estudio y resaltando el contenido innovador, tanto en la parte numérica, como la experimental:

1. **Estrategias:** descripción microestructural (3.1.1.), escalamiento (3.1.2.) y obtención de los coeficientes efectivos de transporte (3.1.3.).
2. **Algoritmos** desarrollados: simulación de transporte difusivo (3.1.4.), reconstrucción microestructural (3.1.5.) y caracterización estadística de la microestructura (3.1.6.).
3. La parte **experimental** incluye: manufactura de CL's (3.2.1.), caracterización microestructural mediante microscopía y procesamiento de la imagen (3.2.2.), y determinación de la resistividad eléctrica efectiva (3.2.3.).

3.1. Métodos teóricos

En este proyecto de investigación, la etapa de generación de la malla computacional, la asignación de condiciones de frontera, las condiciones iniciales, las propiedades de los materiales, y en general toda la etapa de pre-procesamiento, fue implementada en algoritmos programados en el lenguaje C++. La solución de las ecuaciones del modelo de los fenómenos conductivos (sección 2.1) igualmente fue programada en C++, sin embargo algunas condiciones fueron implementadas automáticamente en el software comercial Fluent [1]. Es importante mencionar que en los casos de solución con Fluent, la malla fue exportada mediante un algoritmo de comunicación igualmente desarrollado durante este proyecto. A continuación se describe la metodología y algoritmos desarrollados.

3.1.1. Microestructura de la CL - Relaciones de diseño

La técnica de manufactura de electrodos delgados [2], debido a su buen desempeño, es la más popular en la preparación de CL's de PEMFC's. Como ya hemos expuesto, en la literatura existen diversas variantes de esta técnica (sección 1.4. y 2.2.1.), sin embargo en todas ellas se debe de mezclar el Pt/C y el ionómero en una solución líquida mediante agitación, la mezcla resultante (tinta catalítica) es depositada sobre un sustrato. Es importante resaltar que, sin importar la composición y concentración de la tinta catalítica y/o del sustrato donde se deposita, los elementos primarios son efectivamente distribuidos al azar y que sus propiedades físicas no son modificadas.

Haciendo uso de las técnicas estadísticas de descripción estructural (sección 2.1.3.) y técnicas experimentales físicas (sección 2.2.2.), la microestructura resultante de la CL puede ser caracterizada después de la manufactura y posteriormente reconstruida estocásticamente (sección 2.1.4.).

Antes de la manufactura podemos identificar las propiedades intrínsecas de los materiales que conforman la CL, estos materiales serán denominados como elementos principales, los cuales típicamente son: platino sintetizado sobre carbón (Pt/C) y nafion®. Estos elementos describen la microestructura desde la hipótesis de que su estructura, tamaño y propiedades físicas no cambian a la hora de manufacturar el electrodo. Esta hipótesis es válida cuando el compósito es elaborado mediante técnicas puramente físicas, es decir, no existen reacciones químicas que modifiquen la composición de los elementos principales. En este trabajo estudiaremos estructuras que cumplen con esta hipótesis. Asimismo, las relaciones de diseño típicamente usadas y controladas antes de la manufactura son: (1) carga de platino (γ_{pt}) la cual tiene unidades de mg Pt/cm²; (2) carga de ionómero (β_N) que es una relación de pesos del contenido de nafion® respecto al del electrodo total y (3) porcentaje en peso del platino depositado sobre el carbón (θ_{pt}), el cual es característico de la síntesis del material electrocatalítico. Como veremos a continuación, estas relaciones de diseño y las propiedades (densidades) de los elementos inmiscuidos permiten calcular las fracciones volumétricas de cada una de las fases que constituyen la CL.

Es conocido que el volumen de la fase sólida (V_S) de cualquier mezcla es igual a la sumatoria de la masa (m) sobre la densidad (ρ) de cada uno de los elementos i que la componen, como lo describe la ecuación 3.1.

$$V_S = \sum \frac{m_i}{\rho_i} \quad (3.1)$$

La sustitución de las relaciones de diseño ($\gamma_{pt}, \beta_N, \theta_{pt}$) en la ecuación anterior proporciona el volumen ocupado por cada uno de los elementos primarios en la fase sólida de la CL. Las ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4 se utilizan para calcular el volumen ocupado por el platino (V_{Pt}), el carbón (V_C) y el nafion (V_N), respectivamente.

$$V_{Pt} = \frac{V_S}{\left[\frac{\beta_N(1+\theta_{Pt})}{\theta_{Pt} \rho_N(1-\beta_N)} + \frac{1}{\rho_{Pt}} + \frac{1}{\theta_{Pt} \rho_C} \right] \rho_{Pt}} \quad (3.2)$$

$$V_C = \left(\frac{1}{\theta_{Pt} \rho_C} \right) (V_{Pt} \rho_{Pt}) \quad (3.3)$$

$$V_N = \left(\frac{\beta_N}{(1-\beta_N)\rho_N} \right) \left(\frac{[V_{Pt} \rho_{Pt}](1+\theta_{Pt})}{\theta_{Pt}} \right) \quad (3.4)$$

donde, ρ_{Pt} , ρ_C , ρ_N son las densidades del platino, carbón y nafion®, respectivamente. Por otro lado, la ecuación 3.5 relaciona la porosidad total del electrodo ($\phi_{P,T}$) con el volumen de la fase sólida (V_S) y el volumen total del electrodo (V_T).

$$\phi_{P,T} = 1 - \frac{V_S}{V_T} = 1 - \frac{\sum \frac{m_i}{\rho_i}}{V_T} \quad (3.5)$$

Estas relaciones nos permiten definir las fracciones volumétricas de cada una de las fases existentes en un dominio que caracterice toda la CL. Sin embargo, basándonos en observaciones experimentales, la microestructura global de la CL puede ser categorizada en diferentes escalas, las cuales pueden ser relacionadas mediante estas mismas ecuaciones. A continuación se describe una estrategia de escalamiento basada en las fracciones volumétricas de la fase “vacío”.

3.1.2. Escalamiento

Debido a la naturaleza de los materiales empleados en la manufactura de la CL, existen estructuras a escalas de longitud nanométrica que influyen significativamente en el comportamiento global de las PEMFC's, i.e. los elementos primarios (Pt/C, nafion® y nanoporos). Por otro lado, estudios experimentales sostienen que la CL está formada por macroaglomerados (conformados por la mezcla de los elementos primarios) y poros (con una gran variedad en su tamaño) [3-7]. Estas características estructurales de la CL nos permiten definir ciertas

estructuras internas a diferentes escalas, las cuales utilizaremos como fundamento para plantear una estrategia de escalamiento en el estudio numérico. Como veremos más adelante esta estrategia nos permitirá reducir los requerimientos de cómputo significativamente.

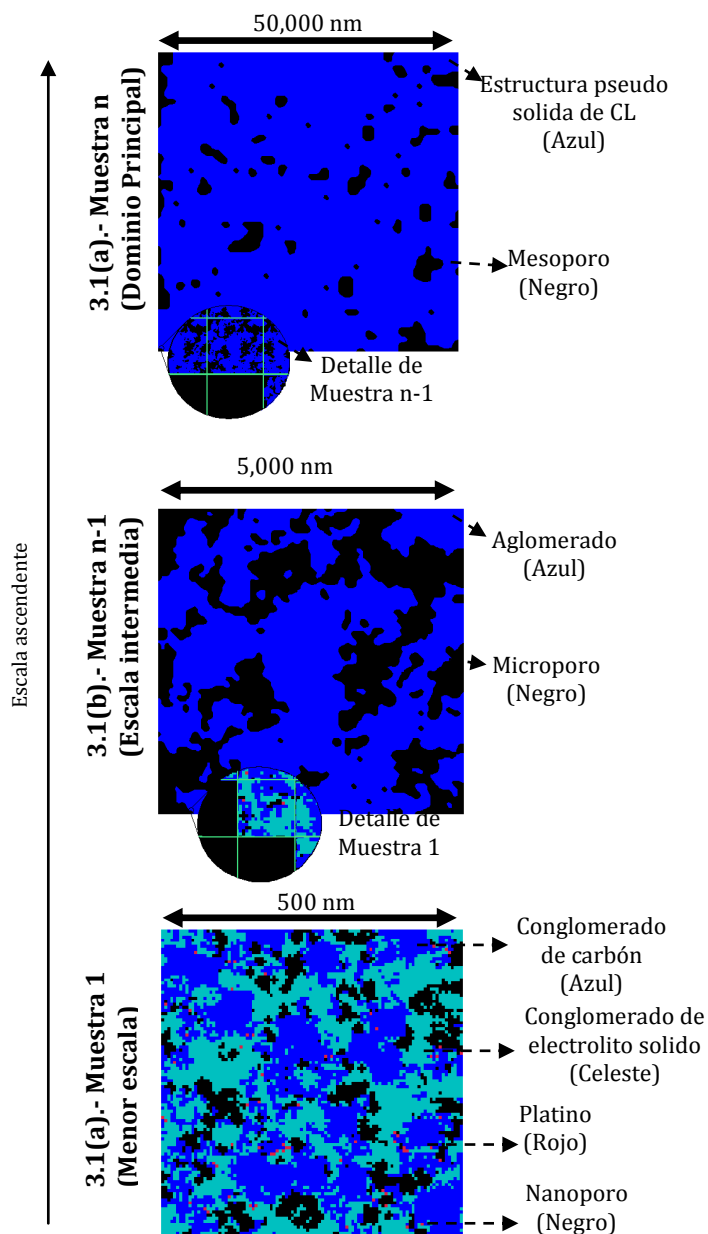


Figura 3.1 Representación gráfica del escalamiento y las estructuras teóricas usadas para simular la capa catalítica.

Una forma de explicar estos cambios estructurales a diferentes escalas, es imaginar un observador que se va acercando desde el infinito hacia el centro de la

CL. Cuando la apertura de la ventana del observador es de $\sim 50,000$ nm, observa una estructura homogénea con una dispersión de mesoporos; para una apertura de ventana de $\sim 5,000$ nm y enfocando la zona donde no hay mesoporos, la estructura es definida por macroaglomerados y microporos; por último a ~ 500 nm enfocando a un macroaglomerado el observador distinguirá una estructura formada por una distribución aleatoria de Pt/C, ionómero y quizás poros nanométricos. Esta última observación es una hipótesis, debido a que la información proporcionada por las técnicas experimentales en esta escala es limitada, sin embargo es una hipótesis más realista que la comúnmente usada en donde los macroaglomerados son esferas que en su interior contienen únicamente el Pt/C y en su exterior son recubiertas con una capa delgada de ionómero [8-10]. A los diferentes elementos internos que se distinguen en cada una de las escalas los denominaremos elementos representativos. En la figura 3.1 se representan de forma gráfica las escalas anteriormente descritas en una CL de PEMFC. la figura 3.1(a) se refiere a la escala denominada “mesoporos” con un dominio de $\sim 50,000$ nm; la figura 3.1(b) se refiere a la escala denominada “macroaglomerados y microporos” con un dominio de $\sim 5,000$ nm; la figura 3.1(c) se refiere la escala denominada “interior de un macroaglomerado”, el dominio de esta escala es ~ 500 nm y en ella se pueden definir los elementos primarios: Pt (~ 5 nm), conglomerado de carbón (~ 50 nm), ionómero y poros que cumplan con los tamaños específicos de la escala.

El número de escalamientos y el tamaño de las muestras, en búsqueda de que sean representativas de una parte del electrodo, dependen de la estructura y tamaño individual de los componentes que conforman la CL, principalmente de la distribución de los tamaños de poro, aglomerados, elemento menor (típicamente platino 2-4 nm), conglomerado de carbón (20-100 nm) y la teoría de ubicación del nafion®. La escala global, es decir la escala que simula a toda la capa catalítica, acota las propiedades de las subsecuentes muestras de escala métrica inferior con el fin de mantener la coherencia de las relaciones de diseño. En algunos

casos, donde aparecen islas en la estructura micrométrica real de la CL, es necesario añadir una escala más entre la escala micro y milimétrica.

Los cambios estructurales provocan diferentes “porosidades relativas” en cada escala. Por ejemplo, si en el electrodo la mitad de la porosidad está conformada por mesoporos que tienen un tamaño que rebasa la escala nanométrica, hay que ajustar la porosidad de las demás escalas para cumplir con la porosidad total deseada. Definiendo como porosidad relativa a la fracción volumétrica ocupada exclusivamente por la fase vacía, sin contemplar que la fase pseudo-sólida también contiene cierta porosidad.

Las fracciones volumétricas de la fase sólida en cada una de las diferentes escalas pueden ser relacionadas matemáticamente mediante la ecuación 3.6,

$$\phi_{S,T} = \prod_1^n \phi_{S,r} \quad (3.6)$$

donde $\phi_{S,T}$ es la fracción volumétrica “total” de la fase sólida de la CL y $\phi_{S,r}$ es la fracción volumétrica individual (o relativa) de la fase sólida en cada una de las escalas. Sustituyendo la ecuación 3.5 en la 3.6 podemos obtener la relación matemática que calcule la porosidad “total” de la CL con las porosidades relativas de cada una de las muestras (ecuación 3.7),

$$\phi_{P,T} = 1 - \prod_1^n (1 - \phi_{P,r}) \quad (3.7)$$

donde, $\phi_{P,T}$ representa la porosidad total de la CL y $\phi_{P,r}$ la porosidad relativa individual de cada una de las muestras.

En este proyecto se considera que la muestra de menor escala es la única que contiene los elementos principales. Las muestras de escala ascendente contendrán únicamente la muestra inferior más la porosidad específica a la escala. Esta hipótesis sujeta a que la muestra de menor escala debe cumplir con los

parámetros de diseño. Existe la posibilidad de que haya criterios de diseño de la estructura, en donde sea necesario añadir elementos sólidos en las escalas ascendentes, en ese caso es necesario reorganizar las proporciones individuales de las muestras para cumplir con las proporciones del electrodo. Un ejemplo del último caso es cuando se plantea que un electrodo este formado por aglomerados de diferentes proporciones volumétricas (la estructura y tamaño del aglomerado no afecta las relaciones volumétricas).

Como se describe a continuación, esta relación “inter-escalas” de la fase sólida y vacío, puede ser aplicada para determinar coeficientes efectivos de transporte en un dominio global de la CL pero con muestras “internas” independientes.

3.1.3. Coeficientes Efectivos de Transporte (CET's)

Los CET's son generalmente relaciones que implican propiedades no triviales de la microestructura, las cuales involucran interacciones complejas entre los elementos que componen el material. Como ya se ha expuesto en el capítulo anterior, las propiedades macroscópicas o efectivas de un MHA están en función de las propiedades individuales que lo constituyen Γ , de las fracciones volumétricas de su composición ϕ y del diseño de su estructura de alto orden Ω (sección 2.1.1., ecuación 2.1). Asimismo, las propiedades efectivas denotadas como conducción (que se pueden adaptar a la ecuación general de transporte por difusión simple, sección 2.1.5., ecuación 2.16), son definidas por una relación lineal entre un promedio de un flujo local generalizado J y el promedio del potencial local generalizado E (sección 2.1.5., ecuación 2.12).

Tomando como ejemplo de efectividad en la conducción de carga (eléctrica o protónica), a continuación se detallan las relaciones necesarias para la obtención de la efectividad en la capa catalítica, incluyendo el escalamiento, cabe mencionar que estas son las bases del estudio publicado en la revista “*Journal of Power Sources*” [11].

La ley de Ohm, establece que la corriente eléctrica (J) de un material óhmico es directamente proporcional a la diferencia del potencial aplicado ($\Delta\Phi_E$), como lo describe la ecuación 3.8,

$$J = \Gamma A \frac{\Delta\Phi_E}{L} \quad (3.8)$$

donde Γ es el coeficiente de proporcionalidad denominado conductividad, la cual es propiedad del material, A es el área y L la longitud de transporte de carga. Aplicando la ley de continuidad en un medio discretizado por volúmenes de control finitos (VCF's), la ecuación de conservación de transporte de carga en un medio no reactivo, puede ser expresada por la ecuación 3.9:

$$\nabla(\Gamma \nabla\Phi_E) = 0 \quad (3.9)$$

donde Γ es la conductividad del material y Φ_E el potencial aplicado. Resolviendo directamente la ecuación de continuidad de transporte de carga en la malla estructural es posible obtener el promedio de flujos de corriente locales generados por los potenciales de carga aplicados. Regresando a la ley de ohm (ecuación 3.8) y sustituyendo los flujos de corriente locales generados podemos despejar el cociente de la longitud y área efectiva de conducción. Este método, como veremos más adelante simplificará el escalamiento de la estructura.

La resistencia efectiva (R_{eff}) de un material heterogéneo, compuesto por una fase conductora y una ó más fases aislantes, está en función de la resistividad (ρ_π), del área efectiva (A_{eff}) y la longitud efectiva (L_{eff}) de conducción del material conductor, como lo describe la siguiente ecuación,

$$R_{eff} = \rho_\pi \frac{L_{eff}}{A_{eff}} \quad (3.10)$$

Desde otro punto de vista, la R_{eff} también puede ser calculada en función de la resistividad efectiva (ρ_{eff}), del área (A_M) y la longitud (L_M) de conducción del dominio de una muestra, como lo describe la ecuación 3.11,

$$R_{eff} = \rho_{eff} \frac{L_M}{A_M} \quad (3.11)$$

Igualando la ecuación 3.10 y 3.11 y despejando ρ_{eff} , obtenemos una ecuación que relaciona la resistividad efectiva de toda la muestra (CET de carga) con los parámetros característicos “efectivos” de la fase conductora que conforma la microestructura: resistividad de la fase conductora, y longitud y área efectiva de conducción (ecuación 3.12).

$$\rho_{eff} = \left(\rho_{\pi} \frac{L_{eff}}{A_{eff}} \right) \frac{A_M}{L_M} \quad (3.12)$$

Debido a que la resistividad efectiva que caracteriza al MHA, es una propiedad intensiva, esta puede ser extendida para encontrar la resistencia de cualquier estructura continua formada por el mismo material, es decir, la ecuación (3.12) se puede generalizar para encontrar la resistividad de un elemento formado por subdominios de escalas inferiores (ecuación 3.13).

$$\rho_{eff,T} = \rho_{\pi} \prod_1^n \frac{L_{eff,i}}{A_{eff,i}} \prod_1^n \frac{A_{M,i}}{L_{M,i}} \quad (3.13)$$

donde $\rho_{eff,T}$ es la resistividad efectiva del dominio global formado por varios subdominios i ; $L_{eff,i}$ y $A_{eff,i}$ son, respectivamente, las longitudes y áreas efectivas de conducción de los materiales intrínsecos que conforman cada uno de los subdominios; $L_{M,i}$ y $A_{M,i}$ son, respectivamente, las longitudes y áreas globales de los subdominios.

Con el propósito de estandarizar y generalizar los resultados, en este trabajo las resistividades encontradas son utilizadas para calcular una tasa de eficiencia de conducción (η_k). Es conocido que la conductividad es el valor inverso de la resistividad, por lo tanto, la conductividad efectiva de la CL es el valor inverso de la resistividad efectiva ($k_{eff,T} = 1/\rho_{eff,T}$). La η_k es calculada al comparar la conductividad efectiva con la conductividad intrínseca de la fase estudiada, como lo describe la ecuación (3.14). Sustituyendo la ecuación (3.13) en la ecuación (3.14), se obtiene una relación que proporciona la tasa de eficiencia de conducción del dominio global ($\eta_{k,T}$) formado por varios subdominios de menor escala (ecuación 3.15):

$$\eta_k = \frac{k_{eff}}{k_\pi} \quad (3.14)$$

$$\eta_{k,T} = \prod_1^n \frac{A_{eff,i}}{L_{eff,i}} \prod_1^n \frac{L_{M,i}}{A_{M,i}} \quad (3.15)$$

Por ejemplo, para un estudio donde se contemplen tres escalamientos la tasa de eficiencia de conductividad es:

$$\eta_{k,T} = \left(\frac{A_{eff,1}}{L_{eff,1}}\right) \left(\frac{A_{eff,2}}{L_{eff,2}}\right) \left(\frac{A_{eff,3}}{L_{eff,3}}\right) \left(\frac{L_{M,1}}{A_{M,1}}\right) \left(\frac{L_{M,2}}{A_{M,2}}\right) \left(\frac{L_{M,3}}{A_{M,3}}\right) \quad (3.16)$$

Aunque en este trabajo se determinará únicamente la conductividad óhmica efectiva, otras propiedades de transporte, tales como la conductividad térmica y coeficiente de difusión, por mencionar algunas, pueden ser también determinadas bajo el mismo enfoque. Con efecto de resolver directamente la ecuación de continuidad de carga en la malla estructural, para obtener el promedio de los flujos de corriente locales generados mediante la simulación de potenciales eléctricos, se aplicó la técnica de volúmenes finitos (sección 2.1.5.). A continuación se describen de manera general los algoritmos programados.

3.1.4. Algoritmo de solución numérica

Definido el modelo físico en un dominio de cómputo fraccionado por pequeños volúmenes de control (VC's), que en este caso será el MHA que caracteriza cada una de las escalas de una CL; y definido el modelo matemático que caracteriza el fenómeno de transporte, que en este caso será conducción de carga por efecto óhmico, el cual está caracterizado por una ecuación que se adapta al transporte difusivo simple (ecuación 2.16); se procede a la implementación de la técnica numérica de "volúmenes finitos", la cual consiste en: 1) integración formal de la ecuación sobre todos los VC's, 2) discretización de la ecuación, 3) solución de las ecuaciones algebraicas (sección 2.1.5.).

La figura 3.2 muestra un esquema general del dominio de cómputo estudiado. Este diagrama es importante para identificar las condiciones del fenómeno que influirán en los coeficientes de la ecuación de transporte discretizada y por consiguiente también influirán en los coeficientes de la matriz del TDMA.

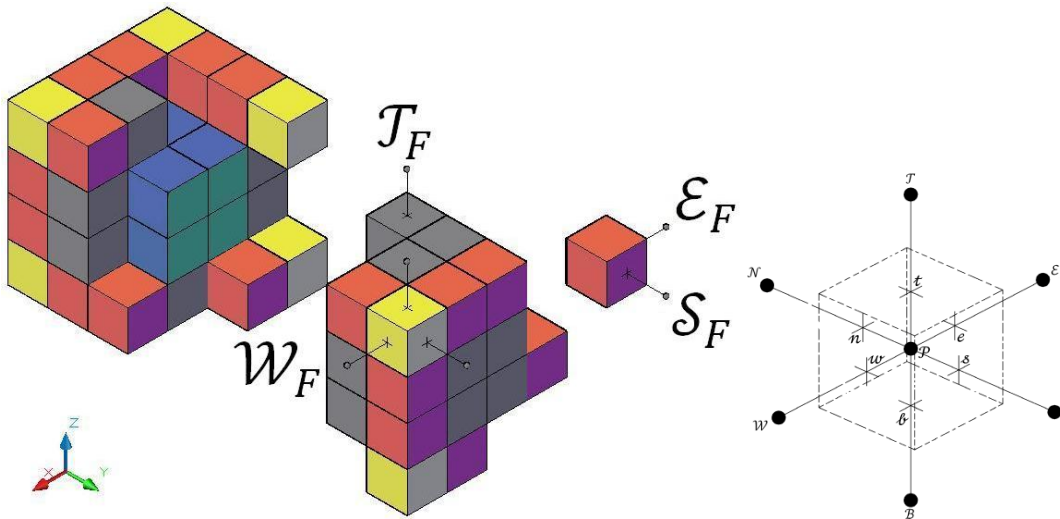


Figura 3.2 dominio de cómputo que caracteriza el modelo físico de la capa catalítica.

En este trabajo se especifican condiciones de frontera mixtas, es decir, en algunas condiciones de frontera del dominio se especificarán los potenciales (Φ_E) y en

otras los flujos (Ψ). Por lo que conviene representar a la ecuación integrada (2.17) de la siguiente forma,

$$[\Psi_e - \Psi_w] + [\Psi_n - \Psi_s] + [\Psi_t - \Psi_b] = 0 \quad (3.17)$$

donde Ψ es el flujo de carga (corriente eléctrica), el cual se adapta a la ley de ohm (ecuación 3.8), y los subíndices w , e , s , n , b y t especifican la superficie del nodo vecino (figura 2.2, ecuación 2.16). Otra observación importante es que las dimensiones de los VC's en este trabajo, son iguales en los tres ejes cartesianos, es decir $\delta_x = \delta_y = \delta_z$. Estas igualdades, como veremos adelante, simplifican la ecuación discretizada. Por otro lado, al encontrarse en el dominio dos o más materiales con diferente conductividad, y al tratarse de un estudio que condiciona el flujo en la interfaz de los volúmenes de control vecinos, es necesario calcular una conductividad media (o promedio) que caracteriza el flujo de calor desde el nodo "P" hacia el nodo vecino "m", este coeficiente medio es caracterizado por la siguiente ecuación [12],

$$\bar{\Gamma} = \frac{2\Gamma_P\Gamma_m}{\Gamma_P + \Gamma_m} \quad (3.18)$$

Los coeficientes resultantes para la solución del TDMA se desarrollaron en la dirección "x", avanzando, desde el origen, línea por línea y plano por plano hasta barrer el dominio completo. Cabe hacer la observación que los coeficientes de la matriz triangular son condicionados por la situación en las fronteras del dominio. Especificando en el límite inferior y superior del dominio, condiciones de frontera de potencial (Φ_E) y en el resto de las fronteras condiciones de flujo (Ψ), los coeficientes resultantes para el TDMA son los presentados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Coeficientes resultantes para el TDMA a partir de las condiciones de frontera especificadas.

Ubicación	a	b	c	d
$\mathcal{T}_F; \mathcal{N}_F; \mathcal{E}_F$	$\Gamma_w + \Gamma_s + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_s\Phi_s + 2\Gamma_t\Phi_t + \Gamma_b\Phi_b + \Psi_e + \Psi_n$
$\mathcal{T}_F; \mathcal{S}_F; \mathcal{E}_F$	$\Gamma_w + \Gamma_n + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_n\Phi_n + 2\Gamma_t\Phi_t + \Gamma_b\Phi_b + \Psi_e + \Psi_s$
$\mathcal{T}_F; \mathcal{S}_F; \mathcal{W}_F$	$\Gamma_n + \Gamma_e + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_n\Phi_n + 2\Gamma_t\Phi_t + \Gamma_b\Phi_b + \Psi_s + \Psi_w$

$\mathcal{J}_F; \mathcal{N}_F; \mathcal{W}_F$	$\Gamma_e + \Gamma_s + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_s \Phi_s + 2\Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_w + \Psi_n$
$\mathcal{B}_F; \mathcal{N}_F; \mathcal{E}_F$	$\Gamma_w + \Gamma_s + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b + \Psi_e + \Psi_n$
$\mathcal{B}_F; \mathcal{S}_F; \mathcal{E}_F$	$\Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b + \Psi_e + \Psi_s$
$\mathcal{B}_F; \mathcal{S}_F; \mathcal{W}_F$	$\Gamma_n + \Gamma_e + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b + \Psi_s + \Psi_w$
$\mathcal{B}_F; \mathcal{N}_F; \mathcal{W}_F$	$\Gamma_e + \Gamma_s + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b + \Psi_w + \Psi_n$
$\mathcal{W}_F; \mathcal{S}_F$	$\Gamma_n + \Gamma_e + \Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_s + \Psi_w$
$\mathcal{S}_F; \mathcal{E}_F$	$\Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_t + \Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_e + \Psi_s$
$\mathcal{E}_F; \mathcal{N}_F$	$\Gamma_w + \Gamma_s + \Gamma_t + \Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_e + \Psi_n$
$\mathcal{N}_F; \mathcal{W}_F$	$\Gamma_e + \Gamma_s + \Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_w + \Psi_n$
$\mathcal{W}_F; \mathcal{J}_F$	$\Gamma_n + \Gamma_e + \Gamma_s + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + 2\Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_w$
$\mathcal{J}_F; \mathcal{E}_F$	$\Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_s + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + 2\Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_e$
$\mathcal{E}_F; \mathcal{B}_F$	$\Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_s + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b + \Psi_e$
$\mathcal{B}_F; \mathcal{W}_F$	$\Gamma_e + \Gamma_n + \Gamma_s + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b + \Psi_w$
$\mathcal{S}_F; \mathcal{J}_F$	$\Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_n + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + 2\Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_s$
$\mathcal{J}_F; \mathcal{N}_F$	$\Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_s + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_s \Phi_s + 2\Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_n$
$\mathcal{N}_F; \mathcal{B}_F$	$\Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_s + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b + \Psi_n$
$\mathcal{B}_F; \mathcal{S}_F$	$\Gamma_n + \Gamma_w + \Gamma_e + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b + \Psi_s$
\mathcal{J}_F	$\Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_s + 2\Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + 2\Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b$
\mathcal{B}_F	$\Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_s + \Gamma_t + 2\Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + 2\Gamma_b \Phi_b$
\mathcal{E}_F	$\Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_s + \Gamma_t + \Gamma_b$	0	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_e$
\mathcal{W}_F	$\Gamma_e + \Gamma_n + \Gamma_s + \Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	0	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_w$
\mathcal{S}_F	$\Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_s$
\mathcal{N}_F	$\Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_s + \Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b + \Psi_n$
Centrales	$\Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_s + \Gamma_t + \Gamma_b$	Γ_e	Γ_w	$\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b$

Para identificar de manera “automática” los coeficientes de la matriz del TDMA, con base a las condiciones de frontera, el algoritmo desarrollado implementa subrutinas que condicionan los valores de las siguientes ecuaciones:

$$a = \Gamma_e + \Gamma_w + \Gamma_n + \Gamma_s + \Gamma_t + \Gamma_b \quad (3.19)$$

$$b = \Gamma_e \quad (3.20)$$

$$c = \Gamma_w \quad (3.21)$$

$$d = (\Gamma_n \Phi_n + \Gamma_s \Phi_s + \Gamma_t \Phi_t + \Gamma_b \Phi_b) + (\Psi_e + \Psi_w + \Psi_n + \Psi_s + \Psi_t + \Psi_b) \quad (3.22)$$

La figura 3.3 presenta el diagrama de flujo general del algoritmo desarrollado. Al inicio del algoritmo, como datos de entrada, tenemos a la matriz de nodos (Malla) del sistema que se simulará. Asimismo al inicio se debe delimitar las dimensiones de los VC’s, y especificar las condiciones de frontera y condiciones iniciales. En el cuadro interno (señalado con líneas horizontales) se muestran en forma general las condiciones necesarias para identificar la frontera del dominio.

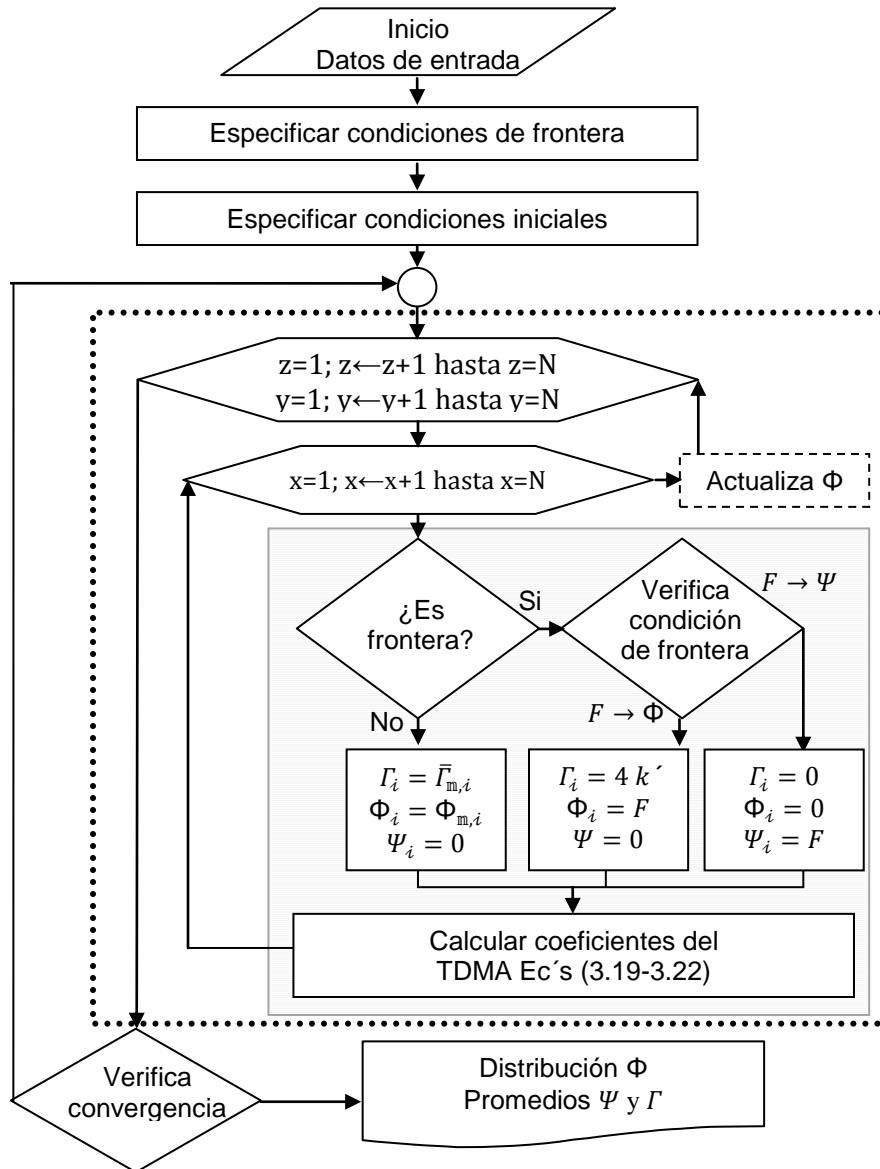


Figura 3.3 Diagrama de flujo general del algoritmo TDMA.

Un ejemplo de estas condicionantes es cuando el barrido se encuentra en la frontera del límite superior del eje “x” ($x = N$ ó “ \mathcal{E}_F ”), si la condición de frontera es de tipo “potencial” ($F \rightarrow \Phi$) la conductividad debe ser la determinada entre el nodo y la frontera ($\Gamma_e = 4 k'$, donde k' es la conductividad del nodo \mathcal{P}), el potencial Φ_e es igual al especificado como condición de frontera (F) y el flujo Ψ_e es cero. Si la condición es de tipo “flujo” ($F \rightarrow \Psi$), la conductividad entre el nodo $\mathcal{E} - \mathcal{P}$ es igualado a cero ($\Gamma_e = 0$), el valor del potencial Φ_e no es necesario especificarlo (debido a que este parámetro será eliminado, $\Gamma_e \Phi_e$) y el flujo Ψ_e es igual al

especificado como condición de frontera (F). Cuando el barrido no se encuentra en alguna frontera, la conductividad entre el nodo \mathcal{P} y el vecino \mathfrak{m} es el calculado por la ecuación 3.18 ($\Gamma_i = \bar{\Gamma}_{\mathfrak{m},i}$), el valor del potencial es supuesto como conocido mediante el arrastre del valor del respectivo vecino ($\Phi_i = \Phi_{\mathfrak{m},i}$) y el flujo igual a cero $\Psi_i = 0$. Similarmente las otras condiciones de los límites del dominio pueden ser condicionadas. De esta forma, dependiendo de la ubicación del nodo analizado y de la condición de frontera seleccionada, algunos de los términos de las ecuaciones (3.19) a (3.22) son eliminados para cotejar la tabla 3.1.

3.1.5. Algoritmo de reconstrucción estocástica (generación de la malla)

La principal aportación científica de este trabajo radica en el “análisis microestructural con escalamiento” de la capa catalítica de una PEMFC. Este análisis es cimentado en la técnica de reconstrucción estocástica annealing (REA) (sección 2.1.4). El algoritmo, programado desde sus bases más fundamentales en el lenguaje C++, genera una malla de VCF’s con una microestructura deseada. Esta malla es escrita en un archivo de texto, el cual contiene una matriz que relaciona las coordenadas de cada nodo con las propiedades intrínsecas de los materiales que componen el MHA, según se deseé en dos o tres dimensiones.

El algoritmo se puede configurar para generar y analizar diferentes estructuras de manera secuencial para n variables de entrada independientes, con un rango y un incremento específico en su valor, cada una de las diferentes estructuras son denominadas como casos y el análisis secuencial de diferentes estructuras como corridas de análisis. En el caso de una corrida de análisis, las mallas de cada caso son guardadas en archivos diferentes.

Cuando la microestructura converge, adicionalmente se pueden seleccionar tres diferentes opciones para su pos-proceso: 1) Análisis estadísticos: activación de nodos mediante el análisis de continuidad y/o condiciones de vecindad de fases, análisis de vecindad entre los nodos y análisis de longitudes y áreas mínimas,

máximas y promedio de transporte. 2) Análisis de CET's mediante la solución de la ecuación de transporte difusivo (algoritmo de la sección 3.1.4.). 3) Exportación de la malla al software CFD-Fluent. En este caso, con previa configuración, el algoritmo también es capaz de escribir en un solo paso los comandos secuenciales necesarios para abrir, simular, y generar un reporte de la simulación en una corrida de análisis del software CFD-Fluent.

La reconstrucción de las diferentes escalas perceptibles en la CL es realizada por separado. Previamente a la reconstrucción, la ecuación 3.7 condiciona la porosidad total de la CL con la porosidad relativa de cada escala y las ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4 condicionan las fracciones volumétricas del Pt, C y ionómero, respectivamente.

La microestructura de la CL puede ser generada desde dos perspectivas diferentes: 1) desarrollo de microestructuras hipotéticas, en donde el algoritmo hace uso principalmente de la información disponible antes y durante de la manufactura de la CL. 2) Reconstrucción de microestructuras reales, en donde la información después de la manufactura condiciona en alto orden la reconstrucción, esto se realiza a través de las funciones de correlación, desde este punto de vista, la información antes y durante de la manufactura solo es tomada como referencia de bajo orden. A continuación se describe el procedimiento de estas dos perspectivas.

Reconstrucción de microestructuras hipotéticas

Bajo este esquema, la reconstrucción microestructural está basada en un filtro, aplicado a cada una de las fases: la función de correlación de un punto, es decir la fracción volumétrica. En la figura 3.4 se presenta un diagrama de flujo general de este algoritmo de reconstrucción. Cuando la estructura de una muestra está compuesta por más de dos fases, las subrutinas del cuadro punteado de la figura 3.4 se repiten para cada una de ellas, de tal forma que la estructura es generada

por etapas, en donde cada etapa corresponde a la generación completa de una fase.

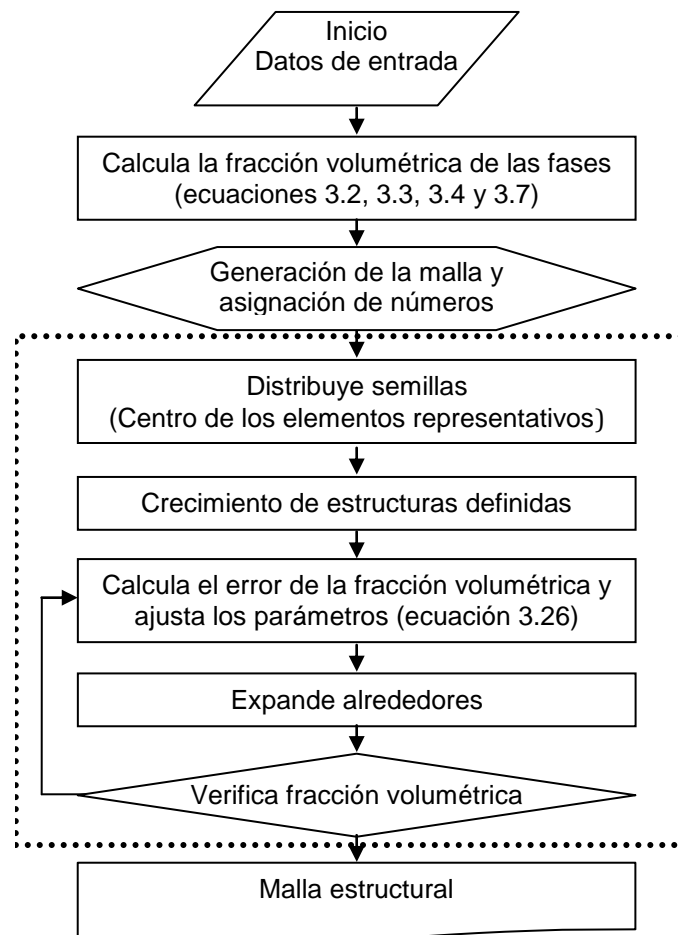


Figura 3.4 Diagrama de flujo general del algoritmo de reconstrucción de microestructuras hipotéticas.

Las variables de entrada son: (i) carga de platino (γ_{Pt}); (ii) carga de nafion® (β_N); (iii) porcentaje en peso del platino depositado sobre el carbón (θ_{Pt}); (iv) porosidad total y porosidad relativa de $n-1$ muestras; (v) dimensiones del dominio de cómputo y del volumen de control en cada una de las escalas; y (vi) tamaño promedio de los elementos representativos en cada una de las escalas.

El dominio de cómputo es fraccionado en VCF's, en donde cada volumen es identificado por un número índice (N) distribuido aleatoriamente y generado

computacionalmente por un generador de números aleatorios [13]. El método de reconstrucción de cada una de las fases contempla tres etapas de formación: (1) el centro de los elementos representativos en cada una de las escalas (i.e. elementos primarios, macroaglomerados, mesoporos, islas, etc.) son distribuidos aleatoriamente; (2) alrededor de dichos centros se genera en un solo paso una geometría tridimensional específica previamente configurada (i.e. estructuras amorfas de esferas, elipses, tubos, etc.); (3) de manera aleatoria los alrededores son rellenados hasta cubrir la fracción volumétrica requerida.

Los centros de dichas estructuras serán denominados como semillas y el número de ellas, que son distribuidas o sembradas en el dominio de cómputo, es calculado mediante la ecuación 3.23,

$$VC_{NS} = \frac{VC_{\pi}}{VC_{Q,i}} \quad (3.23)$$

donde VC_{NS} es el número entero de volúmenes de control de las semillas, VC_{π} es el número de volúmenes de control totales necesarios para cumplir la fracción volumétrica del elemento representativo en todo el dominio de cómputo y $VC_{Q,i}$ el número de volúmenes de control ocupados por un solo elemento representativo. La función índice (\mathfrak{I}_{NS}) que siembra las semillas tiene la siguiente forma general:

$$\mathfrak{I}_{NS}(x) = \begin{cases} 1, & 1 \leq x \leq VC_{NS} \\ 0, & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (3.24)$$

La estructura de los elementos representativos es previamente definida y diseñada pixel por pixel por una subrutina de acuerdo a las características morfológicas conocidas del elemento, para posteriormente ser generada sistemáticamente alrededor de todas las semillas. La expansión en los alrededores de los elementos representativos es restringida únicamente con base a las fracciones volumétricas como lo describe la ecuación 3.25.

$$\sigma_{VC} = \frac{|V_R - V_A|}{V_R} \quad (3.25)$$

donde σ_{VC} es el error volumétrico que existe en la asignación, V_A el volumen asignado y V_R el volumen de referencia para la fase en cuestión. V_R es obtenido a partir de cada fase, en la escala particular denominada “interior de un macroaglomerado”, V_R es obtenido a través de las ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4 para el Pt, C, y ionómero, respectivamente. En las siguientes escalas, donde no se distinguen los elementos primarios, V_R es obtenida a partir de la ecuación 3.7. El rango de VCF’s adyacentes disponibles (RID) para la expansión es limitado por la siguiente función,

$$RID = VC_{\omega} \exp\left(\frac{\sigma_{VC}-1}{T_{RID}}\right) \quad (3.26)$$

donde VC_{ω} es el número total VCF’s en el dominio de la muestra y T_{RID} un parámetro que regula la velocidad de cambio del RID . Es importante señalar que esta es una relación empírica usada para garantizar que V_R pueda converger en V_A , y no debe ser confundida con la “temperatura” usada en el método “annealing”. La función índice (\mathfrak{I}_{RID}) para esta asignación es:

$$\mathfrak{I}_{RID}(NI_{\omega}) = \begin{cases} 1, & NI_{\omega} \leq RID \\ 0, & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (3.27)$$

donde NI_{ω} es el número índice del VCF.

Esta reconstrucción, al ser condicionada únicamente por un filtro, es rápida. Su rapidez permite implementar corridas de análisis con un gran número de variables microestructurales; por ejemplo: para 16 diferentes diseños de microestructuras y 5 diferentes semillas de aleatoriedad (es decir: 80 casos diferentes), el tiempo necesario para generar la microestructura y obtener los resultados estadísticos es

de ~ 5 horas; el tiempo necesario para simular la ecuación de transporte y generar un reporte de resultados es de ~4 horas. Es decir ~9 horas, en donde solo es requerido introducir las condiciones de diseño y de simulación.

Reconstrucción de microestructuras reales

La reconstrucción descrita en la sección anterior es potencialmente aplicable a la optimización microestructural de CL's o fenómenos aplicables a MHA hipotéticos. Sin embargo, si el objetivo es estudiar fenómenos de una microestructura "referencia", la reconstrucción debe realizarse con un mayor número de descriptores estadísticos y criterios de convergencia más estrictos. Para este propósito se desarrolló un algoritmo de cómputo basado en el método de reconstrucción estocástica "annealing" (REA, sección 2.1.4). La filosofía de este método consiste en modificar suavemente toda la microestructura, durante muchas iteraciones, de modo que se acepten soluciones que mejoren la solución actual para ir aproximándose a la mejor solución global, con la posibilidad de que se admitan soluciones no validas (soluciones en curso estadísticamente más lejanas a la referencia) y así tener la capacidad de salir de un mínimo local para encontrar el mínimo global. La posibilidad de aceptar soluciones "no validas" va disminuyendo a medida que avanza el algoritmo.

La principal diferencia del algoritmo desarrollado en este trabajo respecto a la metodología RAE comúnmente aplicada [14], es que la microestructura inicial o "sustrato" es desarrollado por una metodología similar al algoritmo desarrollado para la reconstrucción de microestructuras hipotéticas (sección anterior), en esta primera etapa, la distribución de tamaños de elementos representativos es el término de convergencia. La figura 3.5 muestra el diagrama de flujo general del algoritmo desarrollado.

En los datos de entrada se deben incluir las funciones estadísticas del sistema de referencia: función de dos puntos para las dos fases de estudio, función de

trayectoria lineal para la fase más representativa, la distribución de tamaños promedio y sus respectivos “pesos” (w_x) para la solución de la ecuación 2.10. Asimismo se debe especificar la “forma general” del elemento representativo, las fracciones volumétricas y los criterios de convergencia y movimientos de los ciclos, los cuales se describirán a continuación.

En la figura 3.5 se señalan, mediante un cuadro punteado, dos grupos de proceso: (1) primera subrutina denominada “Genera sustrato” y (2) subrutina de cambio de fase, denominada “REA”. Por otro lado, al final del algoritmo se pueden ubicar dos operaciones condicionantes: (A) condición de convergencia final y (B) condición del estado actual del ciclo. A continuación se describe el funcionamiento general del algoritmo.

Subrutina (1), el grupo superior (Genera sustrato) enmarca los procesos que generan el sustrato que será modificado. En este grupo, una subrutina crea una distribución de tamaño específica del elemento representativo, el sustrato converge cuando la distribución de tamaño es la misma que la del sistema referencia.

Subrutina (2), el segundo grupo (REA), enmarca los procesos de modificación estructural. En esta subrutina, el primer proceso se encarga de realizar una caracterización estadística con las funciones de correlación implementadas. Una vez caracterizado el sistema, el siguiente proceso consiste en identificar y cuantificar todos los nodos que serán sujetos al cambio de fase, el siguiente proceso propone el intercambio de fase de dos nodos aleatorios. La diferencia de energía de los dos momentos estadísticos (ΔE) es cuantificada mediante la actualización de la caracterización estadística. El cambio de fase es aceptado si cumple con la probabilidad marcada por el la ecuación 2.10, en caso contrario el cambio es rechazado y se propone la modificación de dos nodos diferentes. Al aceptar el cambio de fase, los “vectores de las funciones de correlación” (sección 3.6), y los contadores de ciclo (CC[1] y CC[2]) se actualizan.

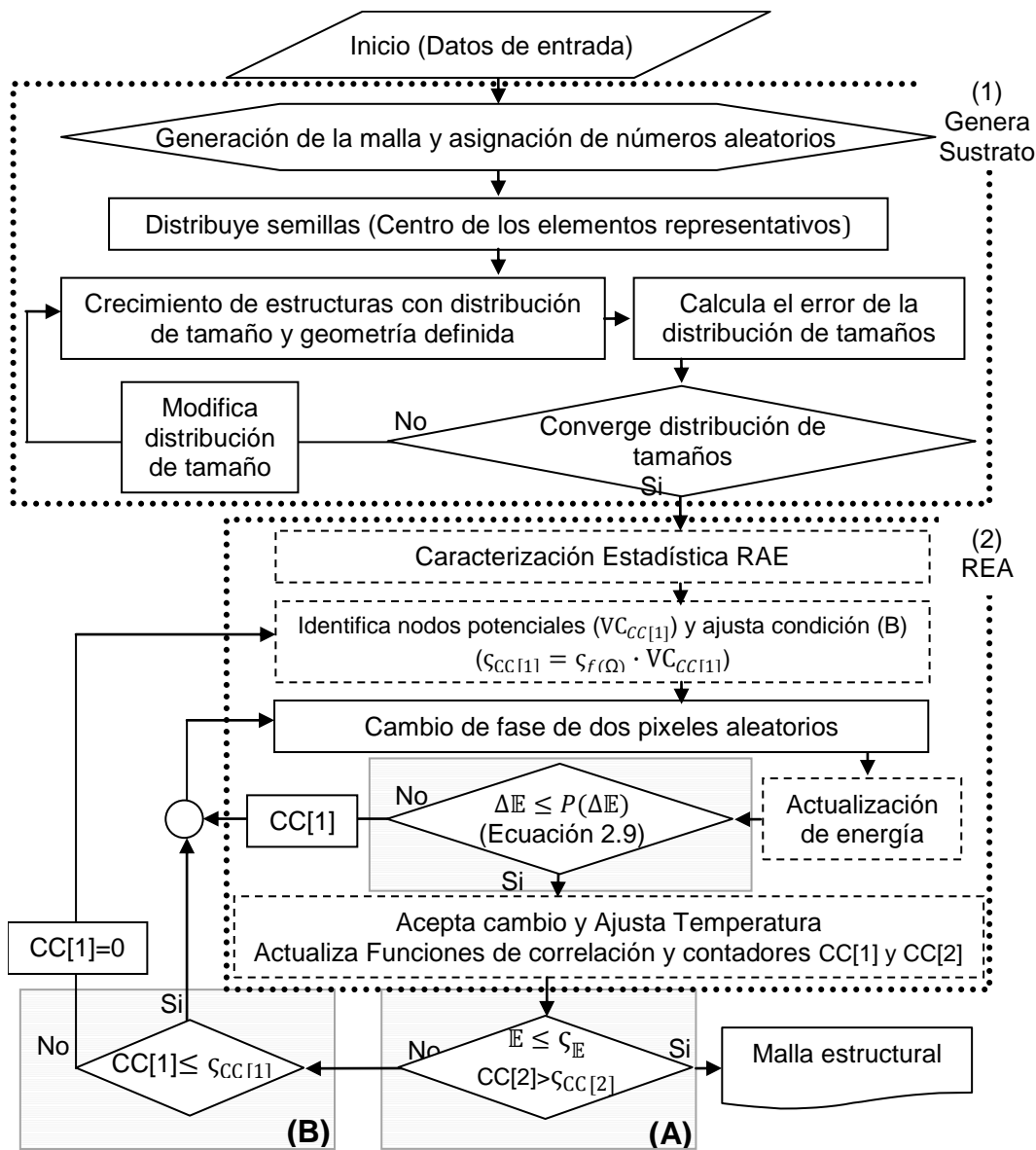


Figura 3.5 Diagrama de flujo general del algoritmo desarrollado para reconstrucción de estructuras reales.

Condición (A), la condición inmediata al cambio de fase “analiza” el estado de energía del sistema y el número total de iteraciones del algoritmo (contador CC[2]). Si la energía del sistema (E) es menor que un número de convergencia (ς_E) o el contador CC[2] es mayor a un número finito ($\varsigma_{CC[2]}$), ambos términos de

convergencia especificados al inicio del algoritmo, el algoritmo converge y la malla estructural es escrita en un archivo de texto.

Condición (B), en el caso de que el algoritmo no converja, esta condición determina a que etapa del cambio REA se regresa el análisis. Aquí podemos encontrar dos opciones: regresar inmediatamente al cambio de otros dos nodos aleatorios o identificar nuevamente los nodos potenciales. La primera opción excluye los nodos ya modificados, la segunda opción identifica los nodos ya modificados nuevamente como nodos potenciales pero con una serie estocástica diferente. Esta condición está en función del número de nodos ya evaluados (contador $CC[1]$) y un número finito de aceptación ($\zeta_{CC[1]}$). $\zeta_{CC[1]}$ a su vez es condicionado por el número de nodos potenciales identificados, de tal forma que solo una fracción finita ($\zeta_{f(\Omega)}$, la cual se especifica al inicio del algoritmo) del grupo potencial será evaluada para su posible modificación ($\zeta_{CC[1]} = \zeta_{f(\Omega)} \cdot VC_{CC[1]}$). En este trabajo, los nodos que serán sujetos al cambio de fase ($VC_{CC[1]}$) son únicamente los encontrados en las fronteras de la fase, es decir las orillas de los elementos representativos. Esta estrategia aumenta la aleatoriedad del cambio de fase y disminuye el tiempo de convergencia.

3.1.6. Caracterización estadística

En este trabajo, la caracterización estadística de las microestructuras fue realizada por la función de correlación de dos puntos, la de trayectoria lineal y la distribución de tamaño promedio (sección 2.1.3.). A continuación se describen los algoritmos desarrollados.

Función de correlación de dos puntos (FS2)

Esta función de correlación, caracteriza el número de veces que el inicio (x) y final ($x + r$) de un segmento de línea de longitud r se encuentran en la fase π

(ecuación 2.3, sección 2.1.3). La figura 3.6 muestra el diagrama de flujo general del algoritmo generado.

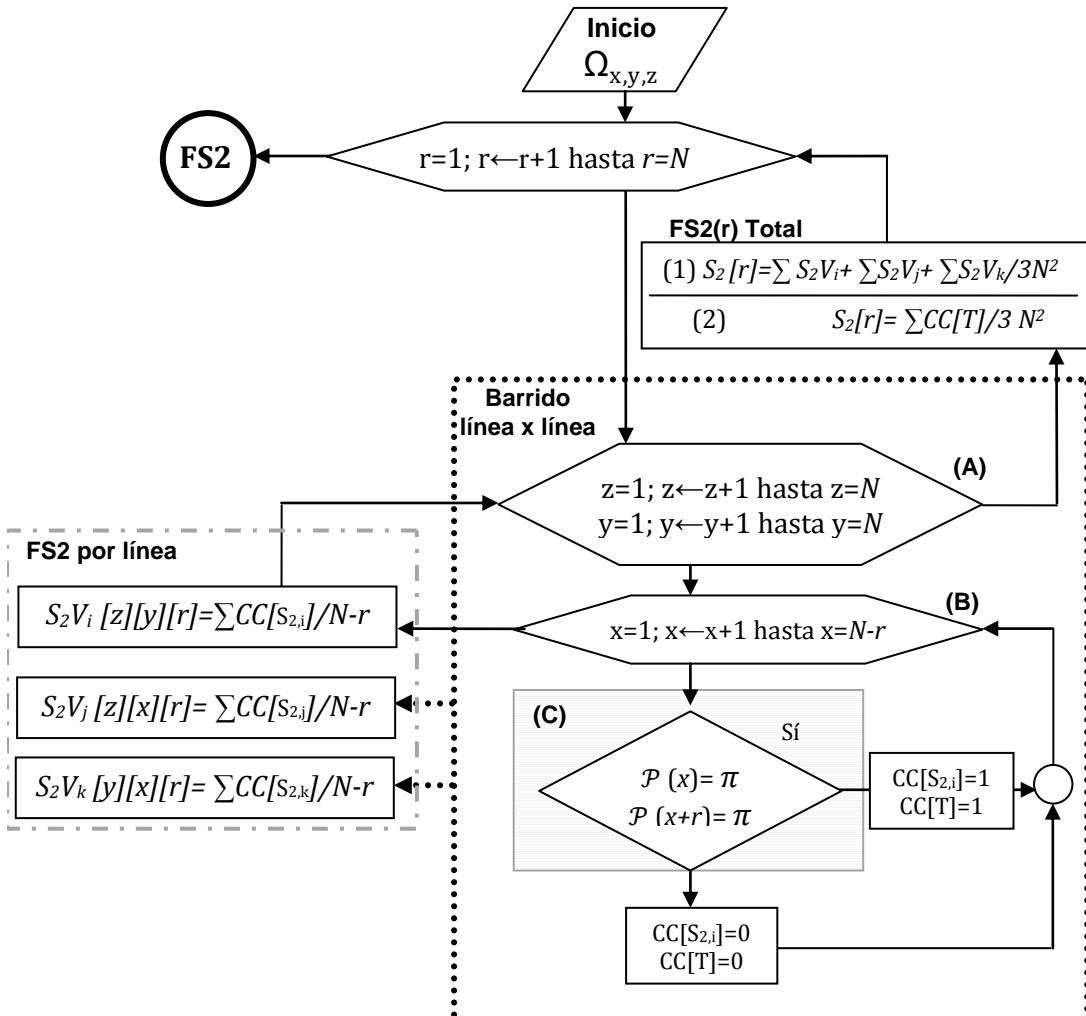


Figura 3.6 Diagrama de flujo general del algoritmo desarrollado para la función de correlación dos puntos (FS2).

Al inicio de la caracterización es indispensable que las fases π en todos los nodos (x,y,z) estén debidamente identificadas $(\Omega_{x,y,z})$. En el primer ciclo la longitud r es modificada desde 1 hasta N , en intervalos iguales a la unidad. La siguiente etapa es ingresar a la subrutina de barrido “línea por línea”, de forma ortogonal, en intervalos unitarios; se analizan las tres dimensiones del dominio de cómputo. El cuadro punteado ejemplifica la obtención de la FS2 para las líneas en el eje “x”. Dentro de esta subrutina tenemos dos ciclos: en el inciso (A) el proceso modifica

secuencialmente, nodo por nodo, el plano “z-y”, hasta completar todos los nodos “N”; el proceso del inciso (B) modifica secuencialmente el eje “x”, nodo por nodo, hasta a completar “N-r”. Cada uno de los nodos es evaluado por la condición (C): si ambos nodos (x y $x + r$) caen en la fase π , un contador ($CC[S_{2,i}]$) es igual a uno, en caso contrario $CC[S_{2,i}]$ es igual a cero. Al terminar el barrido del eje “x” la media aritmética del contador $CC[S_{2,i}]$ es almacenada en una matriz (en este caso: $S_2V_i[z][y][r]$). Este resultado corresponde a la ecuación 2.5 descrita en el capítulo anterior. De manera similar el cuadro punteado es repetido para calcular $S_2V_j[z][x][r]$ y $S_2V_k[y][x][r]$.

Al completar el análisis de los tres planos “z-y”, “z-x”, “y-x” (i.e. las tres matrices S_2V_i , S_2V_j y S_2V_k). El siguiente proceso, denominado “FS2(r) Total”, determina el valor promedio de la función de correlación de todo el sistema en función de r ($S_2[r]$), el resultado de este proceso corresponde a la ecuación 2.4 descrita en el capítulo anterior. El algoritmo de caracterización termina cuando se analizan todos los valores de r .

La estrategia de generar matrices con la información “lineal” de la función de correlación, es especialmente útil para la técnica REA. Este mecanismo permite una actualización nodal, es decir, la función global puede ser re-calculada sin estudiar todo el sistema, simplemente modificando las líneas correspondientes por el cambio del nodo modificado. La figura 3.7 presenta gráficamente la caracterización implementada. El lado derecho de la figura, inciso (A), representa la caracterización completa del sistema mediante la obtención de las matrices en cada uno de los planos. El lado izquierdo, inciso (B), representa las líneas afectadas por la modificación microestructural de dos nodos, la actualización de la caracterización completa del sistema puede ser “re-calculada”, únicamente actualizando de los valores estadísticos de estos “vectores”.

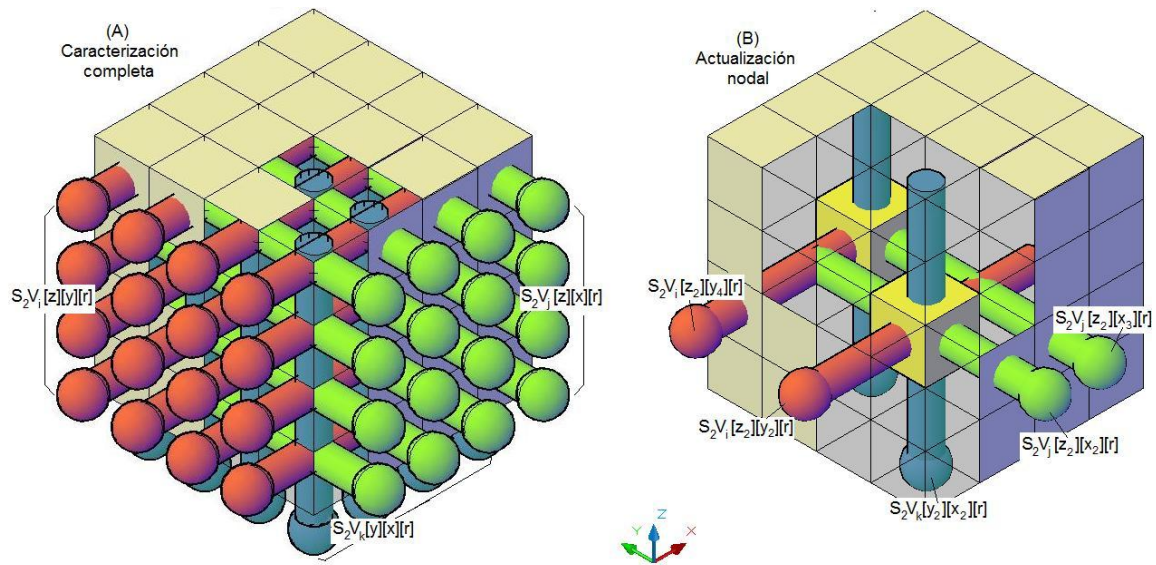


Figura 3.7 Caracterización estadística del sistema. (A) representa el almacenamiento en matrices de la información “lineal” en los tres planos cartesianos. (B) Representa las líneas afectadas en un intercambio microestructural de dos nodos.

Cabe mencionar, que la caracterización puede ser desarrollada sin la implementación de las matrices. Esto es posible mediante la evaluación de un contador total (CC[T]), como lo señala la igualdad (2) del proceso “FS2(r) Total” de la figura 3.6. El uso de un CC[T], reduce el tiempo de cómputo del algoritmo de caracterización comparado con el uso de matrices. Sin embargo, si la microestructura va a ser caracterizada secuencialmente el uso de matrices es más eficiente. Por otro lado, debido a que la información estadística es catalogada en planos, la estrategia del uso de matrices también puede ser aplicada para la reconstrucción de materiales no isotrópicos.

En este trabajo solo se analizarán materiales isotrópicos; cuando la microestructura es caracterizada una sola vez, como en el caso de reconstrucción de microestructuras hipotéticas, se usa el contador total (CC[T]), cuando la microestructura será caracterizada secuencialmente, como en el caso de reconstrucción de microestructuras reales, se usan matrices.

Función de correlación de trayectoria lineal (FLP)

Esta función de correlación, caracteriza el número de veces que el segmento de una línea de longitud r , con puntos finales en x y $x+r$, se encuentra completamente en la fase π . La figura 3.8 muestra el diagrama de flujo general del algoritmo generado para esta función de correlación.

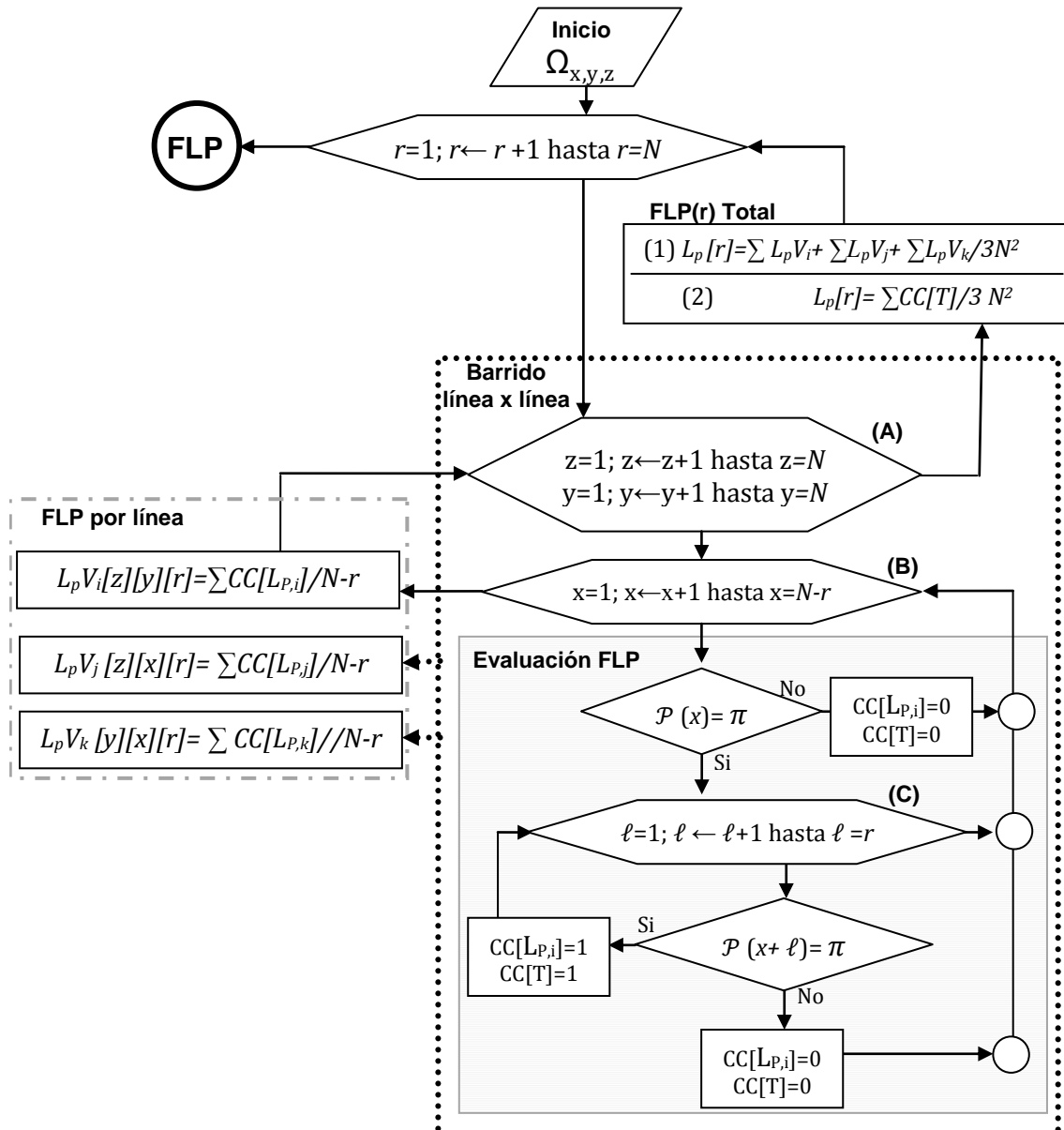


Figura 3.8 Diagrama de flujo general del algoritmo desarrollado para la función de correlación de trayectoria lineal (FLP).

La principal diferencia de la función de trayectoria lineal (FLP) con la FS2, consiste en que la evaluación debe ser realizada a lo largo del segmento de la línea y no solo al inicio y final de esta misma.

En términos generales el algoritmo de esta función es muy similar al desarrollado para la FS2: al inicio de la caracterización es indispensable que las fases π en todos los nodos (x,y,z) estén debidamente identificadas. En el primer ciclo la longitud r es modificada desde 1 hasta N , en intervalos iguales a la unidad. Línea por línea, de forma ortogonal, en intervalos unitarios, se analizan las tres dimensiones del dominio de cómputo.

Sin embargo, dentro de la subrutina “Barrido línea x línea”, en la evaluación del nodo es necesario añadir un ciclo “(C)”, en donde “ ℓ ” será modificado desde 1 hasta r , en intervalos iguales a la unidad. En este ciclo, una condición analiza nodo por nodo el segmento de la línea, si el nodo “ $x+\ell$ ” cae en la fase π el contador $CC[L_{p,i}]$ es igual a uno, en caso contrario $CC[L_{p,i}]$ es igual a cero. Encontrar un nodo que no sea de la fase π es suficiente para terminar el ciclo.

Al igual que el algoritmo de la FS2, el cuadro punteado ejemplifica la obtención de la FLP para las líneas en el eje “x”: al terminar el barrido del eje “x” la media aritmética del contador $CC[L_{p,i}]$ es almacenada en una matriz $(L_p V_i[z][y][r])$, de manera similar el cuadro punteado es repetido para calcular $L_p V_j[z][x][r]$ y $L_p V_k[y][x][r]$; al completar el análisis de los tres planos “z-y”, “z-x”, “y-x” el siguiente proceso, “FLP(r) Total”, determina el valor promedio de la función de correlación de todo el sistema en función de r ($L_p[r]$); el algoritmo de caracterización termina cuando se analizan todos los valores de r .

La estrategia y los beneficios de generar matrices con la información “lineal” de esta función, son los mismos que los expuestos en la FS2. De igual forma, la figura 3.7 representa gráficamente esta estrategia.

Distribución de tamaño promedio (FTP)

Esta caracterización estadística consiste en determinar la probabilidad de encontrar un espacio aleatorio, de estructura \mathcal{H} y dimensión r , dentro de la fase π . La figura 3.9 muestra el diagrama de flujo general del algoritmo desarrollado para esta caracterización.

Esta caracterización, comparada con las funciones anteriores, es significativamente diferente, dos son las principales diferencias: 1) aunque el barrido de análisis se desarrolla en todos los nodos del sistema, es decir “nodo por nodo”, el análisis que condiciona la probabilidad, es diferente: en la FS2 la condición es efectuada solo en dos puntos, en la FLP es a lo largo de una línea, mientras que en la FTP esta condición es realizada en las tres dimensiones (3D). 2) Al igual que las funciones anteriores, el análisis, es secuencial respecto a una “longitud característica” (r), sin embargo, en la FTP los nodos ya caracterizados son excluidos al ir variando r , en las funciones anteriores los nodos nunca son excluidos del análisis.

Al inicio de la caracterización es indispensable que las fases π en todos los nodos (x,y,z) estén debidamente identificadas. En el primer ciclo, la longitud r , mediante la resta de un valor unitario, es modificada desde un valor máximo r_{max} hasta que sea mayor a 1. El siguiente proceso es realizado en un ciclo que analiza todos los nodos posibles, el proceso del inciso (A) modifica secuencialmente, de forma ortogonal, los tres ejes (x,y,z), empezando desde r hasta $N - r$, en intervalos de r . La primera condición ubica un nodo que se encuentre en la fase π . Seguidamente un ciclo (denominado “(B) análisis” en la figura 3.9), evalúa una estructura tridimensional específica, caracterizada por la dimensión r ($\mathcal{H}_{3D}(r, \Omega)$); si los nodos analizados cumplen con la característica de “caer” en la fase π , una subrutina similar (denominada “(C) excluye”), marca los nodos oportunos y cuantifica el número de ellos en el contador CC[TP]. Este ciclo “analizar – marcar – cuantificar” está enmarcado con el cuadro punteado. Cuando el barrido 3D de

todos los nodos posibles fue efectuado, se calcula la fracción volumétrica del espacio caracterizado (en función de r) respecto al número de volúmenes totales de la fase π en el sistema ($VC_{\pi,T}$). Este resultado corresponde al determinado por la ecuación 2.8, presentada en el capítulo anterior.

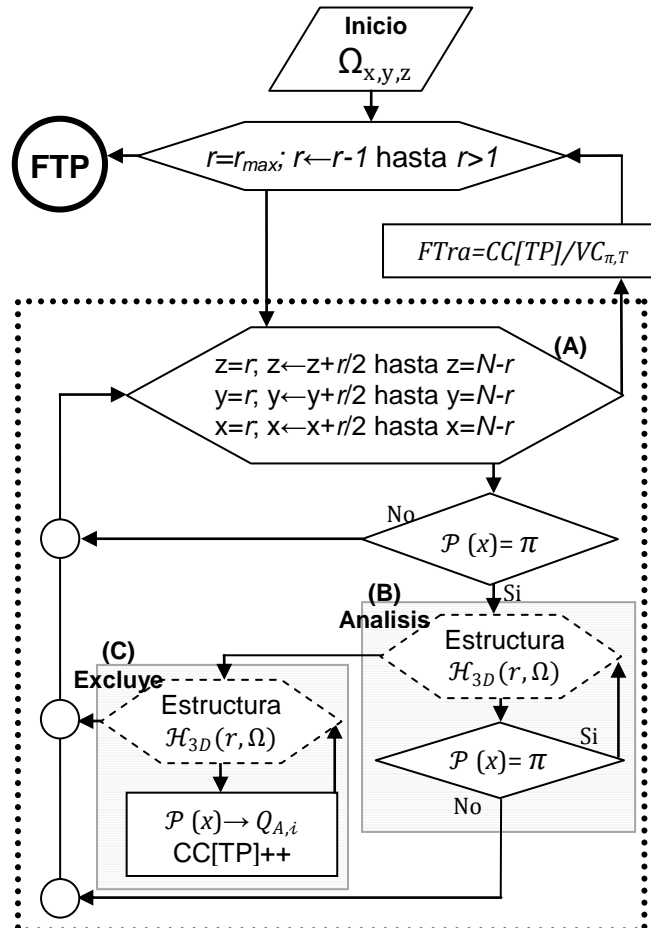


Figura 3.9 Diagrama de flujo general del algoritmo desarrollado para la caracterización de distribución de tamaño promedio (FTP).

Por otro lado, en el escalamiento, la fracción volumétrica específica de cada escala (FT_{r_a, M_n}), puede ser extendida para encontrar la distribución de tamaño de un elemento formado por sub-dominios de escalas inferiores, como lo describe la ecuación 3.28:

$$FT_{r_a, T}(F_{r_a, M_n}) = \frac{FT_{r_a, M_n}}{\phi_{P, T}} (\phi_{P, r}^n) \prod (1 - \phi_{P, r}^{n-1}) \quad (3.28)$$

donde $FT_{r_a,T}$ es la fracción volumétrica que caracteriza el volumen total ocupado por los poros de diámetro r_a sobre el volumen total ocupado por el espacio vacío en toda la CL; $\phi_{P,T}$ es la porosidad total de la CL; $\phi_{P,r}^n$ la porosidad relativa de la escala M_n y el multiplicador representa las porosidades relativas de las escalas antecedentes a la muestra n , cuando $n = 1$, $\phi_{P,r}^0 = 0$.

3.2. Métodos experimentales

Las técnicas experimentales aplicadas en este trabajo fueron enfocadas al estudio de la simulación de la eficiencia de conducción electrónica. Con este fin se manufacturaron tres CL's con diferente carga del promotor de poros mediante la técnica *Decal*. La microestructura fue caracterizada en diferentes escalas mediante SEM, la porosidad total fue determinada por intrusión de mercurio. La estrategia desarrollada para el procesamiento de la imagen SEM hace uso de imágenes en dos escalas con el objetivo de aumentar la resolución; la función de distribución de tamaño fue aplicada para descartar la duplicidad de poros. El método de cuatro puntas fue implementado para caracterizar la resistividad eléctrica total de las CL's.

3.2.1. Manufactura

En este trabajo, la técnica de manufactura implementada para la formación microestructural de las tres CL's estudiadas, es la denominada "*Decal*". Esta consiste en depositar la tinta catalítica sobre un sustrato inerte. El depósito fue realizado mediante aerografía y el sustrato fue PTFE (politetrafluoroetileno). Los componentes de la tinta catalítica son: como electrocatalizador, platino sobre Carbón Vulcan con una relación de 50% en peso; como ionómero fue utilizado nafion® en solución al 5% diluido principalmente en alcoholes alifáticos; el promotor de poros seleccionado fue carbonato de amonio el cual fue añadido a la tinta catalítica en una solución acuosa a diferentes concentraciones con el objeto de establecer tres diferentes cargas: 40, 20 y 0 % en peso sobre el total del electrodo sólido.

La tinta fue agitada mediante un baño ultrasónico por 30 minutos y depositada, sin calentamiento, mediante aerografía sobre el PTFE con nitrógeno como gas eyector, a 20 psi de presión. En este trabajo, el barrido de depósito fue realizado de manera manual aleatoriamente sobre un área mayor que el área específica de los electrodos, permitiendo con esto obtener diferentes muestras con condiciones idénticas de manufactura. Durante el proceso, el depósito fue realizado por etapas, en donde una etapa es relacionada a la formación de una capa microestructural. En cada etapa, el depósito fue calentado en un horno a 70°C por ~5 minutos, después de este proceso de “secado” el peso específico de la CL es determinado en una microbalanza para estimar la carga total del catalizador. De esta forma, el proceso de depósito concluye cuando la carga del catalizador específica es encontrada, la cual en este estudio es ~0.5 mg Pt/cm² (nominal). El proceso final consiste en la eliminación completa del carbonato de amonio, para este fin, la capa catalítica es calentada en el horno imponiendo una rampa térmica de 70 a 125 °C durante 30 minutos.

El ensamble electrodo-membrana-electrodo (MEA), que es necesario para realizar la caracterización del comportamiento global del electrodo, fue realizado mediante el prensado del ánodo y cátodo sobre la membrana nafion® 112 con una presión específica de 100 Kg/cm² y 125°C durante 5 minutos. Este “presando en caliente” del *Decal* también fue realizado entre dos placas de grafito, esta técnica permite emular las condiciones microestructurales de la MEA pero sin separar la CL del sustrato.

3.2.2. Caracterización microestructural

Tres muestras de 10 x 10 mm, de las diferentes microestructuras manufacturadas, son tomadas de diferentes partes del *Decal* prensado sobre placas de grafito, para ser analizada mediante SEM. Este análisis es realizado a diferentes ampliaciones: 100, 500, 1000, 2000, 5000, 10000 y 20000 aumentos (X). Estas ampliaciones fueron seleccionadas de manera empírica con el objeto de determinar una estrategia de escalamiento, en donde la variable que condiciona la

selección de la escala es la distribución de tamaño de poro, de tal forma que los tamaños estudiados en cada una de ellas no sean duplicados. Con este propósito, todas las imágenes resultantes fueron procesadas y analizadas mediante la función de distribución de tamaño (FTP). Las ampliaciones que cumplieron con la menor “duplicidad” de los tamaños de poro fueron 500 y 5000 X.

De la resolución de 500 X, podemos obtener muestras de $\sim 120 \mu\text{m}$. Debido a que la técnica *Decal* genera CL's muy delgadas (10-20 μm), esta escala únicamente caracteriza de manera isotrópica la macro-superficie de la CL. El resultado del análisis SEM de las muestras obtenidas en esta resolución lo denominaremos “escala superficial”. De la resolución 5000 X, podemos obtener muestras de $\sim 12 \mu\text{m}$. En esta escala se pueden definir estructuras representativas isotrópicas, con una variedad de tamaños de aglomerados y microporos, sin embargo no se pueden definir los elementos primarios (Pt, C, y ionómero) de manera separada. El resultado del análisis de esta resolución lo denominaremos como “escala microporos”. Es importante mencionar que la escala nanométrica (interior de un aglomerado), no fue experimentalmente estudiada.

Los descriptores estadísticos (funciones de correlación, sección 2.1.3.) fueron obtenidos a partir de las imágenes SEM. Para lograr este objetivo es requerida una serie de procesos en el tratamiento de la imagen: (i) transformar la imagen en una matriz que contenga la información de las fases, (ii) ajustar la imagen a la resolución en pixeles y longitud del dominio establecidos para la reconstrucción tridimensional; (iii) identificar las fases de estudio, con base a la intensidad del color de la imagen; (iv) aplicar las funciones de correlación para describir estadísticamente la microestructura. El tercer punto en esta secuencia es especialmente crítico, debido a que una errónea interpretación generaría una microestructura completamente diferente. A continuación se describe la estrategia desarrollada en este trabajo, para la selección de las fases en la imagen. Cabe mencionar que esta estrategia forma parte elemental del aporte científico de la publicación en extenso realizada en el congreso de la “*Electrochemical Society*” [15].

Procesamiento de la imagen – selección de fases

El procesamiento de la imagen es indispensable para delimitar las fases que serán caracterizadas por las funciones de correlación. Esto fue realizado en tres etapas: 1) la fracción superficial de una imagen con resolución dos veces mayor que la resolución de la escala estudiada fue empíricamente determinada a partir de la intensidad del pixel. 2) La intensidad en la resolución de la escala estudiada fue automáticamente seleccionada por la fracción superficial de la primera etapa. 3) Los poros con tamaño duplicado son eliminados de una de las escalas estudiadas. Las primeras etapas están íntimamente correlacionadas y en conjunto delimitan las fases a partir de la “matiz” de la imagen, estas dos etapas las denominaremos como proceso inicial (P1). El conjunto de las tres etapas lo denominaremos como proceso total (PT), a través del cual la imagen queda lista para ser caracterizada estadísticamente, y posteriormente reconstruida. La figura 3.10 muestra esquemáticamente P1.

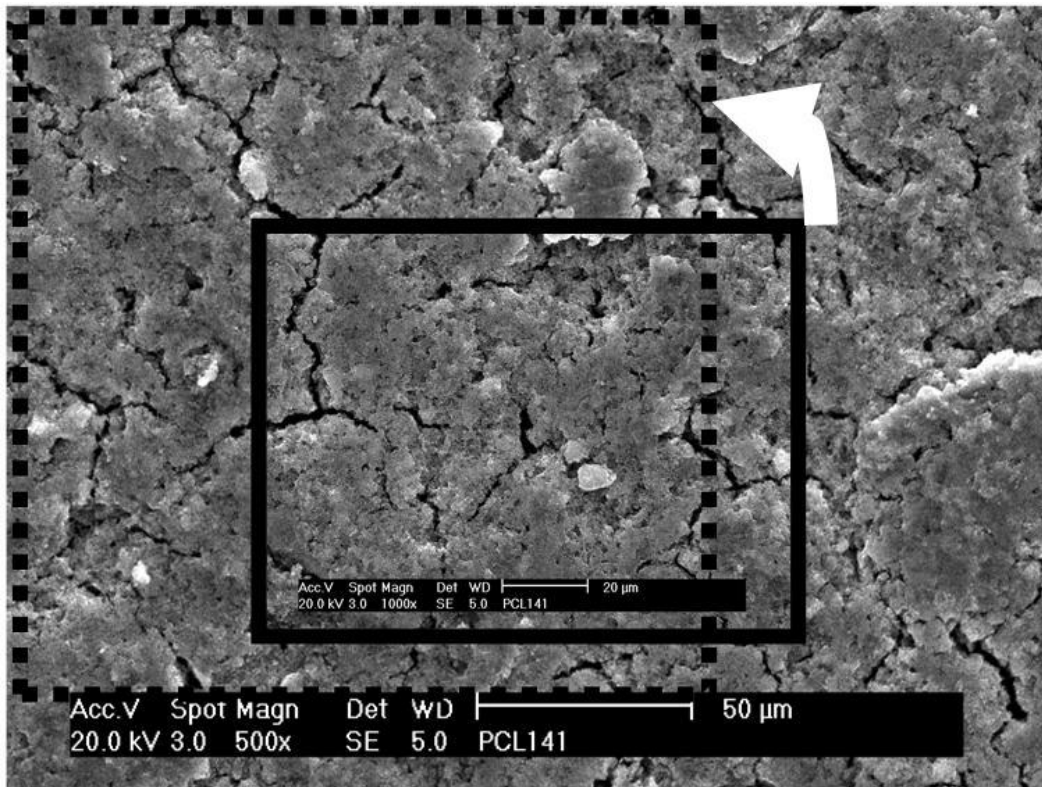


Figura 3.10. Proceso inicial (P1) para la selección de las fases a partir de la intensidad del pixel en dos etapas. El cuadro interno tiene una resolución mayor que el cuadro punteado; la

fracción superficial del cuadro interno condiciona la selección de pixeles en el cuadro punteado.

En este trabajo, la intensidad en la resolución 1000 X condiciona la fracción superficial de la resolución 500 X y la resolución 10000 X condiciona la fracción superficial de la resolución 5000 X. Esto permite el estudio de un área predeterminada con una mayor resolución. Seguido de P1 la distribución del tamaño de poro en las escalas estudiadas son ajustados para eliminar la superposición de tamaños iguales. La figura 3.11 muestra un ejemplo representativo del proceso total (PT) de la imagen. La secuencia total para la obtención de las funciones de correlación es: la imagen SEM (a) es procesada mediante P1; la imagen resultante de P1 (b), en las dos escalas determinadas para una misma microestructura, es analizada mediante la distribución de tamaño de poro; los poros con tamaños apropiados son eliminados (c); los algoritmos para la determinación de las funciones de correlación son aplicados (d).

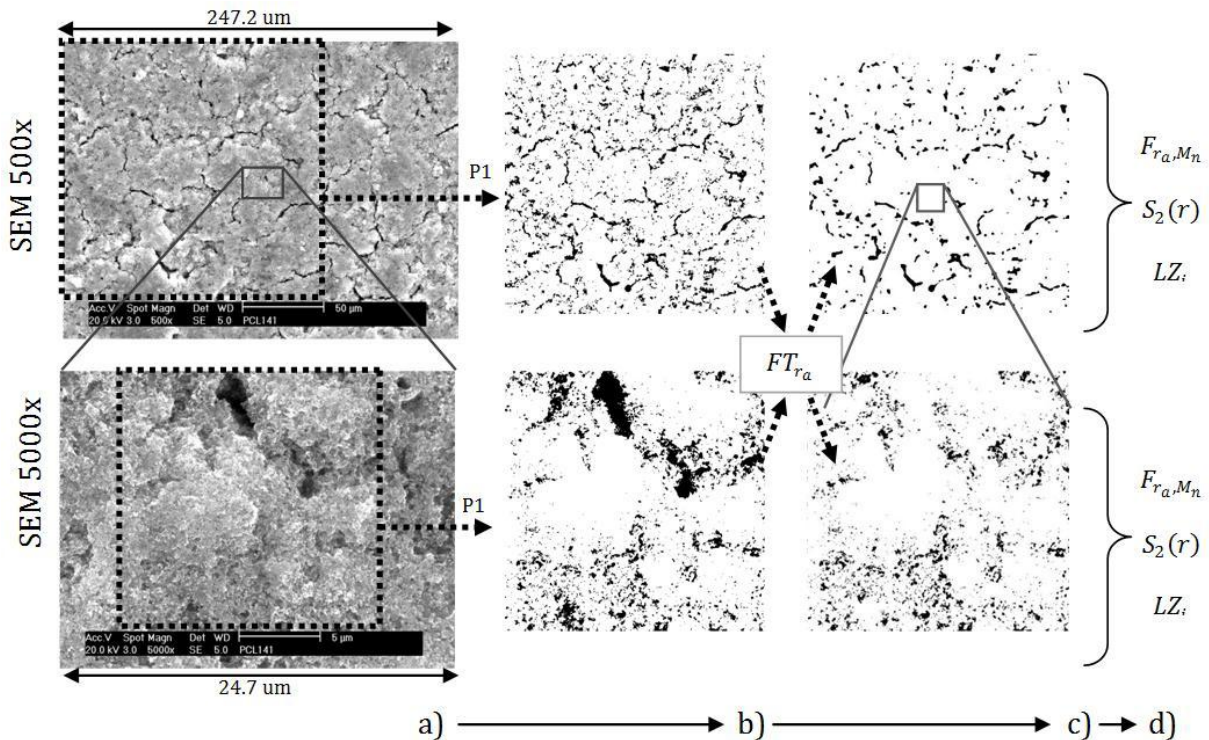


Figura 3.11. Proceso total (PT) para la selección de las fases de la microestructura que se caracterizará y posteriormente reconstruirá. a)→b) selección de la intensidad del pixel; b)→c) eliminación de poros duplicados; c)→d) caracterización estadística.

3.2.3. Caracterización de la resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica de la capa catalítica fue determinada al estudiar la microestructura como un medio puramente electrónico y no reactivo, mediante la técnica de cuatro puntas. Para este efecto, cada condición microestructural fue caracterizada mediante tres muestras independientes de 25 x 25 mm, tomadas del *Decal* prensado sobre placas de grafito. La figura 3.12 muestra el arreglo implementado.

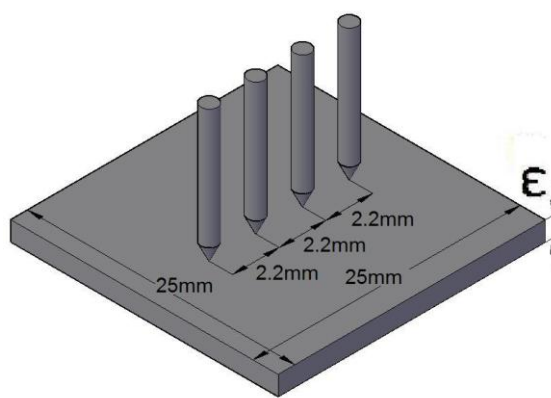


Figura 3.12 Implementación de la técnica de cuatro puntas para determinar la resistividad eléctrica de la CL.

Equidistantemente espaciadas, las cuatro puntas del arreglo lineal fueron puestas en contacto con la superficie de la CL mediante una fuerza constante de 49.03 kPa. El galvanostato impone un flujo de corriente (J) a través de las puntas exteriores, el voltímetro cuantifica el potencial (Φ_E) resultante en las puntas interiores. Mediante un análisis electrostático y de los campos de distribución del potencial (sección 2.2.4), la resistividad de la CL es determinada mediante la ecuación 2.36. En este trabajo, las cuatro puntas de platino de diámetro de 0.52 mm, con terminación cónica, son espaciadas por 2.2 mm.

Referencias

- [1]. Fluent. Tutorial Guide. Fluent Inc. (2007).
- [2]. Wilson M.S., et al. Membrane CL for fuel cells. 1993 U.S. Pat. No. 5,234,777.
- [3]. Jian X., et al. Influence of ionomer content on the structure and performance of PEFC membrane electrode assemblies. *Electrochimica Acta* (2010) 55: 7404-7412.

- [4]. Gode P., et al. Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode. *Electrochimica Acta* (2003) 48: 4175-4187.
- [5]. Uchida M., et al. Effects of Microstructure of Carbon Support in the CL on the Performance of PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* (1996) 1: 143: 7-11.
- [6]. Yoon Y.-G, et al. Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its performance. *Int. J. Hydrogen Energy* (2003) 28: 657-662.
- [7]. Kong C.S., et al. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* (2002) 108: 185–191.
- [8]. Wang Q., et al. Structure and performance of different types of agglomerates in cathode catalyst layers of PEM fuel cells. *J. Electroanalytical Chem.* (2004) 573: 61–69.
- [9]. Broka K. and Ekdunge P. Modelling the PEMFC cathode. *J. Applied electrochemistry* (1997) 27: 281-289.
- [10]. Yan Q. and Wu J.. Modeling of single catalyst particle in cathode of PEMFC. *Energy Conversion and Management* (2008) 49: 2425–33.
- [11]. Barbosa R., et al. Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a PEMFC catalyst layer. *J. Power Sources* (2011) 196: 1248–1257.
- [12]. Patankar S.V. Numerical heat transfer and fluid flow. USA, McGraw Hill (1980).
- [13]. Matsumoto M. and Nishimura T. Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator. *ACMTrans. Modell. Comput. Simul.* (1998) 8: 3–30.
- [14]. Torquato S. Theory of random heterogeneous materials. *Handbook of Materials Modeling*, USA, Springer (2005).
- [15]. Barbosa R., et al. Stochastic reconstruction at two scales and experimental validation to determine the effective electrical resistivity of a PEMFC catalyst layer. *The Electrochemical Society Proceedings Series* (2011) 41: 2061-2072.

Capítulo IV

Aplicación de los métodos desarrollados y discusión de los datos obtenidos

Este capítulo expone algunos resultados obtenidos al aplicar las técnicas desarrolladas en el proyecto doctoral. Los resultados se encuentran divididos en dos secciones: 4.1.) Estudio teórico de la eficiencia del transporte de carga, y 4.2.) Manufactura, caracterización y simulación de capas catalíticas.

4.1. Cálculo de las características del transporte de carga de diferentes estructuras generadas

Los resultados presentados en esta sección son extraídos del artículo “*Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a PEMFC catalyst layer*” [1]. Se aplicó el método de reconstrucción estocástica para generar microestructuras hipotéticas con base a las relaciones volumétricas y la técnica de escalamiento. Las estructuras son caracterizadas estadísticamente mediante funciones de correlación de dos puntos y la distribución de tamaño de

poro. Para determinar las conductividades efectivas eléctricas y protónicas de diferentes estructuras, se resuelve la ecuación de continuidad de transporte de carga directamente en la malla tridimensional de volúmenes de control finitos (VCF's). La reconstrucción estocástica, la caracterización estadística y la determinación de la conductividad eléctrica y protónica de una muestra cúbica de una CL de dimensión igual a 45 μm por lado, representada por más de 3.3×10^{12} VCF's es realizada en tiempos significativamente menores que a través de métodos sin escalamiento. Estos resultados teóricos fueron orientados a determinar la tasa de eficiencia de conducción eléctrica y protónica de una CL con diferentes condiciones estructurales: (1) carga de ionómero en el electrodo (β_N), en un rango de 20 a 80 %_{wt}; (2) porosidad de la CL en un rango de 20 a 50 % y (3) distribución de tamaño de poro. Todas las estructuras generadas tienen la siguiente configuración: Pt/C al 20%_{wt}; 0.5 mg Pt/cm²; diámetro promedio de la partícula de Pt, del conglomerado de carbón (ER_C), del macroaglomerado (ER_M) y del mesoporo (ER_P) igual a 3, 50, 500 y 600 nm, respectivamente. Las densidades de los materiales que conforman la estructura sólida del electrodo: Pt, C y nafion® son de 21450, 1800 y 2000 mg/cm³, respectivamente. Cada una de las estructuras resultantes es generada 10 veces por diferentes series aleatorias y los valores resultantes son promediados.

Cada una de las CL's es estudiada mediante tres escalas:

- a) Interior de un macroaglomerado (M_3), la secuencia de reconstrucción de las fases en el dominio de cómputo es: i) generación de conglomerados de carbón, ii) depósito de platino sobre el carbón, iii) el resto es nafion®.
- b) Macroaglomerados y microporos (M_2), la secuencia de reconstrucción es: i) generación de macroaglomerados, ii) el resto es vacío.

- c) Mesoporos (M_1), la secuencia de reconstrucción es: i) generación de mesoporos, ii) el resto es estructura pseudo-sólida.

La tabla 4.1 resume las dimensiones del dominio de cómputo (N_x , N_y y N_z) y VCF's (δ_x , δ_y y δ_z) para cada una de las escalas (M). Los órdenes de magnitud, de los valores seleccionados, están basados en los diámetros promedio de los elementos representativos y la descripción del escalamiento mencionado en la sección 3.1.2.

Tabla 4.1 Dimensiones de dominio de cómputo y volumen de control en las escalas estudiadas.

Muestra	$N_x = N_y = N_z(\text{nm})$	$\delta_x = \delta_y = \delta_z(\text{nm})$
M_3	300	3
M_2	5,000	50
M_1	45,000	300

La distribución de tamaño de poro es controlada, indirectamente, al definir la porosidad relativa de la escala denominada “mesoporos” ($\phi_{P,r}^{M_1}$) como un porcentaje de la porosidad total (ecuación 4.1),

$$\phi_{\emptyset} = \frac{\phi_{P,r}^{M_1}}{\phi_{P,T}} \quad (4.1)$$

donde ϕ_{\emptyset} es el porcentaje de la porosidad total que es asignado a $\phi_{P,r}^{M_1}$ y $\phi_{P,T}$ la porosidad total del electrodo. Desde un punto de vista físico, ϕ_{\emptyset} es directamente proporcional a la distribución del tamaño de poro debido a que determina el volumen ocupado por los mesoporos. Cabe mencionar que la porosidad relativa de la escala M_2 es condicionada por la ecuación 3.7. La tabla 4.2 especifica las porosidades relativas utilizadas en este trabajo, en donde D1, D2, D3 y D4 se refieren a una ϕ_{\emptyset} igual a 0.15, 0.20, 0.25 y 0.30, respectivamente.

Tabla 4.2 Porosidades de las estructuras simuladas.

$\phi_{P,T}(\%)$	$\phi_{\phi}(\%)$	$\phi_{P,r}^{M_1}(\%)$	$\phi_{P,r}^{M_2}(\%)$
0.50	D1	7.50	45.95
0.50	D2	10.00	44.44
0.50	D3	12.50	42.86
0.50	D4	15.00	41.18
0.40	D1	6.00	36.17
0.40	D2	8.00	34.78
0.40	D3	10.00	33.33
0.40	D4	12.00	31.82
0.30	D1	4.50	26.70
0.30	D2	6.00	25.53
0.30	D3	7.50	24.32
0.30	D4	9.00	23.08
0.20	D1	3.00	17.53
0.20	D2	4.00	16.67
0.20	D3	5.00	15.79
0.20	D4	6.00	14.89

La metodología planteada propone el estudio de las siguientes CL's: 4 porosidades, 4 distribuciones de tamaño de poro y 13 diferentes cargas de ionómero (de 20 a 80 en pasos de 5%). Contemplando que cada una de las estructuras será generada por 10 diferentes series aleatorias tenemos que el total de estructuras analizadas es de 2080. Al usar una única computadora personal de 3 Gb en memoria RAM, y 2.4 GHz de velocidad de procesador, el tiempo para la obtención de resultados es, gracias al escalamiento, de ~100 horas, sin contemplar el tiempo invertido en el planteamiento del problema y el análisis de resultados. El escalamiento no solo reduce el tiempo del procesamiento, también permite el estudio detallado de la CL a los niveles nanométricos. Por otro lado, el dominio de cómputo de la muestra cúbica que simula la CL (M_1) es de 45,000 nm, mientras que el volumen de control de la escala que detalla el interior de un macroaglomerado (M_3) de 3 nm. En ausencia de la técnica de escalamiento el dominio de cómputo tendría que ser generado por 3.375×10^{12} volúmenes de control, este número excesivo de volúmenes de control es imposible de resolver en una computadora con las características antes mencionadas.

4.1.1. Microestructuras reconstruidas

A continuación se presentan las características microestructurales de las CL's reconstruidas. La figura 4.1 muestra la función de correlación de dos puntos (FS2) obtenida para algunas estructuras representativas de cada una de las escalas de longitud estudiadas. Los resultados son graficados versus la distancia adimensional r/N , donde r es la distancia entre los dos puntos y N dimensión del dominio de cómputo. En la figura 4.1(a) se muestra la FS2 obtenida al analizar la fase "carbón" en la escala M_3 , cada una de las curvas pertenece a diferente carga de ionómero (β_N). En las figuras 4.1(b) y 4.1(c) la FS2 es aplicada a la fase "pseudo-sólida" de la escala M_2 y M_1 , respectivamente, en estas dos últimas figuras, cada una de las curvas pertenece a diferentes porosidades relativas. Cuando $r = 0$, FS2 representa la fracción volumétrica de la fase caracterizada. Todas las funciones de correlación decaen exponencialmente hasta el cuadrado de la fracción volumétrica, a partir del cual su valor es independiente de r .

La figura 4.2 muestra algunas imágenes representativas de las escalas reconstruidas correspondientes a la FS2 mostrada en la figura 4.1. Las figuras 4.2(a) y 4.2(b) corresponden a la escala M_3 , para una β_N de 20 y 60%_{wt}, respectivamente, el color azul corresponde a la fase carbón y el negro al ionómero. Las figuras 4.2(c) y 4.2(d) corresponden a la escala M_2 , para $\phi_{P,r}^{M_2}$ a 20 y 50 %, respectivamente, el color azul representa a los aglomerados y el negro a la fase vacío. Por último, las figuras 4.2(e) y 4.2(f) corresponden a la escala M_1 , para $\phi_{P,r}^{M_1}$ a 3 y 15%, respectivamente, el color azul representa a la fase pseudo-sólida y el negro a la fase vacío. En general las estructuras reconstruidas en cada condición mostrada son isotrópicas en los tres planos. Por otro lado, en cada escala es evidente el efecto de los valores extremos: carga de ionómero en la escala M_3 "4.2(a) y 4.2(b)", y porosidad relativa en M_2 "4.2(c) y 4.2(d)" y M_1 "4.2(e) y 4.2(f)".

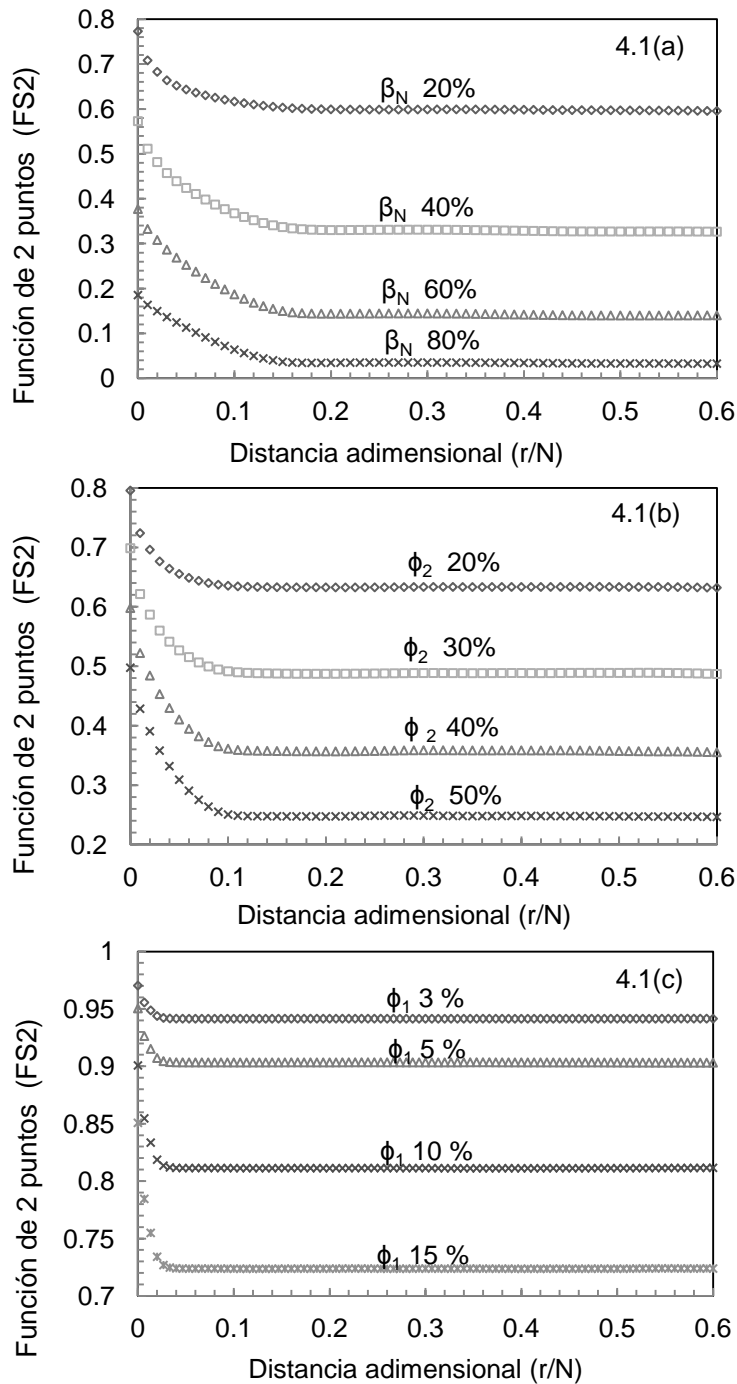


Figura 4.1 Función de correlación de dos puntos (FS2) versus la distancia adimensional (r/N) para algunas estructuras representativas en cada escala estudiada. (4.1a) muestra la FS2 para la fase carbón en la escala M_3 , donde cada curva corresponde a diferente carga de ionómero (β_N); (4.1b) muestra la FS2 para los macroaglomerados en la escala M_2 ; y (4.1c) muestra la FS2 para la fase pseudo-sólida en la escala M_1 . En (4.1b) y (4.1c) cada curva corresponde a diferentes porosidades (ϕ_i).

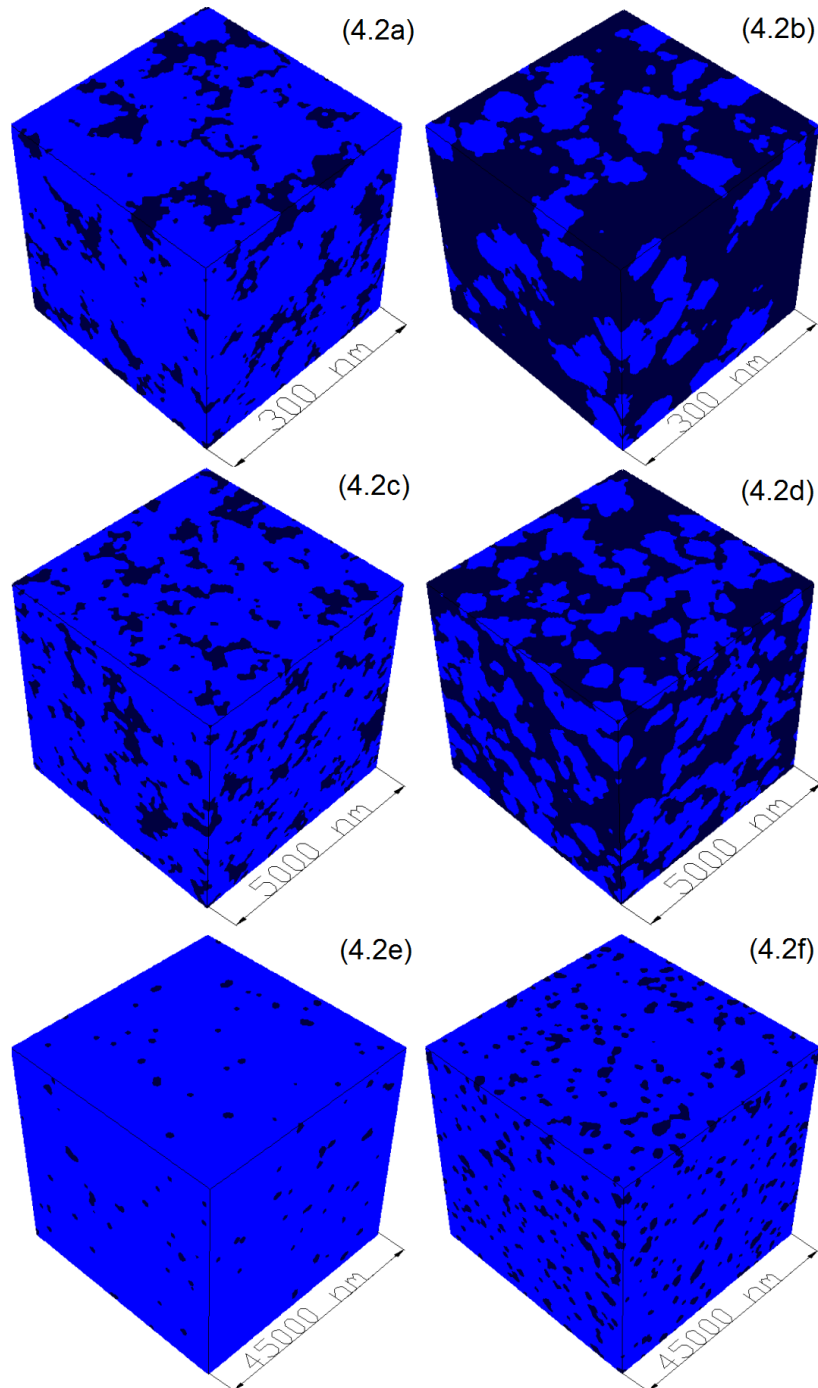


Figura 4.2 Imágenes de la estructura de algunas muestras reconstruidas. (4.2a) y (4.2b) representa la escala M_3 , con β_N igual a 20 y 60 % respectivamente, el color azul corresponde a la fase carbón y el negro al ionómero. (4.2c) y (4.2d) corresponde a la escala M_2 , con $\phi_{P,r}^{M_2}$ igual a 20 y 50 % respectivamente, el color azul representa a los aglomerados y el negro a la fase vacío. (4.2e) y (4.2f) muestra la escala M_1 con $\phi_{P,r}^{M_1}$ igual a 3 y 15 % respectivamente, aquí el color azul representa a la fase pseudo-sólida y el negro a la fase vacío.

La distribución de tamaño de poro en toda la CL, es obtenida mediante la ecuación 3.28. Las expresiones resultantes en este trabajo, donde únicamente dos escalas contienen la fase vacía, son:

$$FT_{r_a}(F_{r_a, M_1}) = \frac{F_{r_a, M_1}}{\phi_{P, T}} (\phi_{P, r}^{M_1}) \quad (4.2)$$

$$FT_{r_a}(F_{r_a, M_2}) = \frac{F_{r_a, M_2}}{\phi_{P, T}} (\phi_{P, r}^{M_2})(1 - \phi_{P, r}^{M_1}) \quad (4.3)$$

La figura 4.3 muestra las distribuciones de tamaño de poro que fueron estudiadas en este trabajo.

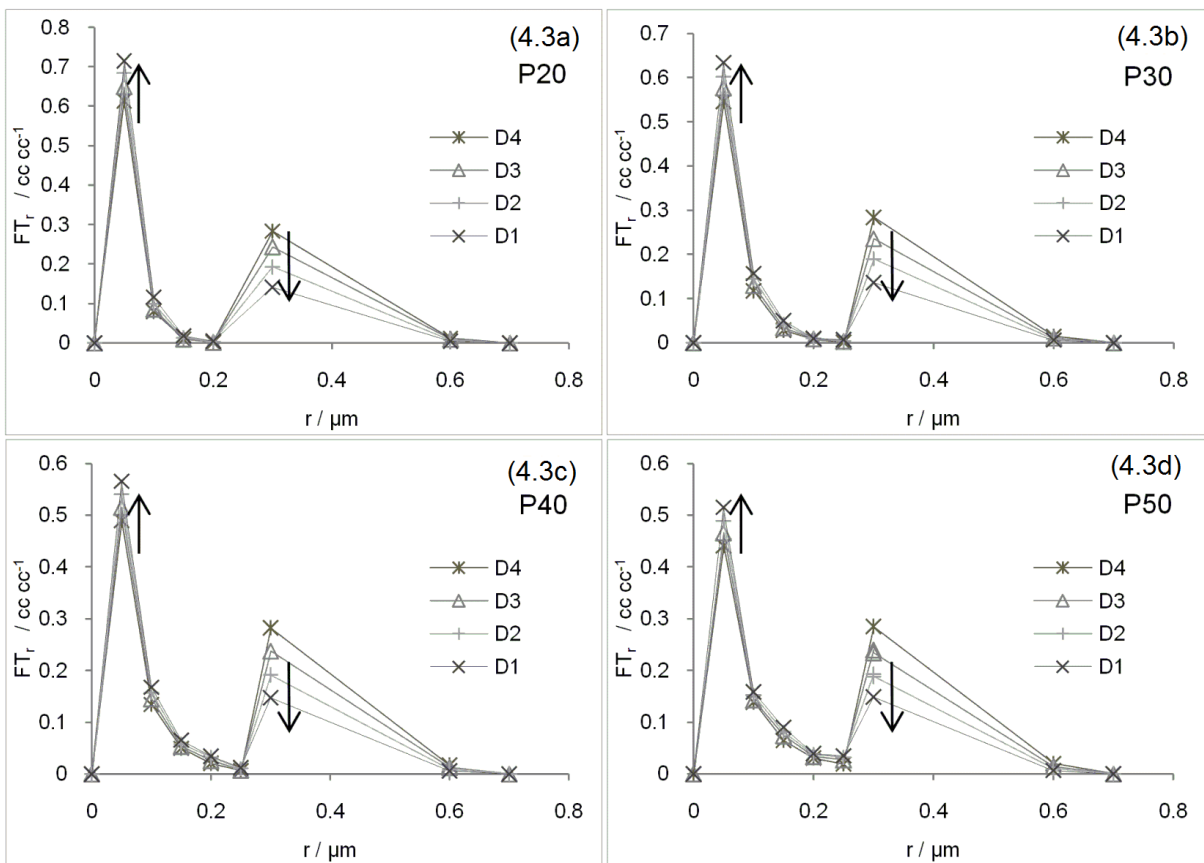


Figura 4.3. Distribución de tamaño de poro de las capas catalíticas reconstruidas. 4.3a, 4.3b, 4.3c y 4.3d corresponden, respectivamente, a 20, 30, 40, y 50 % de porosidad total de la CL ($\phi_{P,T}$). Las flechas indican como ϕ_{\emptyset} es modificada.

Las figuras 4.3(a), 4.3(b), 4.3(c) y 4.3(d) corresponden, respectivamente, a 20, 30, 40, y 50 % de porosidad total de la CL. En estas graficas se puede observar la variación del tamaño de poro al estandarizar ϕ_ϕ . En general se aprecia que al disminuir el valor de ϕ_ϕ la frecuencia del poro de radio ~50 nm aumenta (pico izquierdo), mientras que la frecuencia del poro de radio ~300 nm disminuye (pico derecho). Por ejemplo, en la figura 3.3(a), cuando $\phi_\phi = 0.30$ (D4), $FT_{r_{50}} = 0.61$ y $FT_{r_{300}} = 0.28$ y cuando $\phi_\phi = 0.15$ (D1), $FT_{r_{50}} = 0.71$ y $FT_{r_{300}} = 0.14$. Las flechas en las figuras indican dicho comportamiento. Estos resultados son los esperados debido a que ϕ_ϕ es directamente proporcional a la porosidad relativa de la muestra de escala mayor, por lo tanto, al disminuir su valor es de esperarse que el volumen de los poros de mayor tamaño también disminuya. Estos resultados confirman que la distribución de tamaño de poro de la CL es modificada mediante el control de ϕ_ϕ . Los dos picos resultantes (en 0.05 y 0.3 μm), son inducidos por el tamaño de partícula del carbón y del mesoporo los cuales son un dato de entrada en el algoritmo de reconstrucción.

4.1.2. Estimación de la conducción electrónica y protónica de una CL

Una vez generada la malla microestructural de las CL's, se estudia la respuesta al transporte de carga. La figura 4.4 muestra las condiciones de frontera (en 2D) usadas en la simulación en todos los casos de estudio a diferentes escalas. Debido a que las estructuras son homogéneas, el lado del dominio cúbico que será asignado como "entrada de flujo de corriente" es indistinto, sin embargo la salida debe ser el lado opuesto. En el lado designado como entrada, un potencial de 1.1 V es especificado exclusivamente en las caras de los VCF's de la fase de estudio, mientras que en las caras de los VCF's de la fase aislante la condición de frontera es un flujo nulo de corriente. Asimismo en la salida se especifica 1 V solo para las caras de la fase de estudio, por lo tanto el gradiente de potencial es de 0.1 V. En el resto de los lados del dominio cúbico se especifica una condición de frontera de flujo de corriente nulo. Debe mencionarse que estos valores han sido propuestos únicamente con el propósito de determinar la eficiencia de conducción

y no representan la distribución de voltaje real. Asimismo, como la resistividad del material no afecta los resultados de la tasa de eficiencia de conducción (ecuación 3.15), la fase de estudio es especificada con una conductividad alta (1000 S/m) y la fase aislante con una conductividad muy baja (0.0001 S/m).

Los resultados de cada una de las escalas son relacionados mediante la ecuación 3.15. Dependiendo de la escala, la fase en estudio es diferente: en la escala M_1 la fase en estudio es la pseudo-sólida, en la escala M_2 son los aglomerados y en ambas escalas M_1 y M_2 , la fase aislante corresponde a la fase vacío. Para determinar la eficiencia de conducción iónica, la fase bajo estudio en la escala M_3 es el ionómero y la fase aislante corresponde al carbón y platino. Para determinar la eficiencia de conducción electrónica, la fase en estudio en la escala M_3 corresponde al carbón y platino, mientras que la fase aislante es el ionómero.

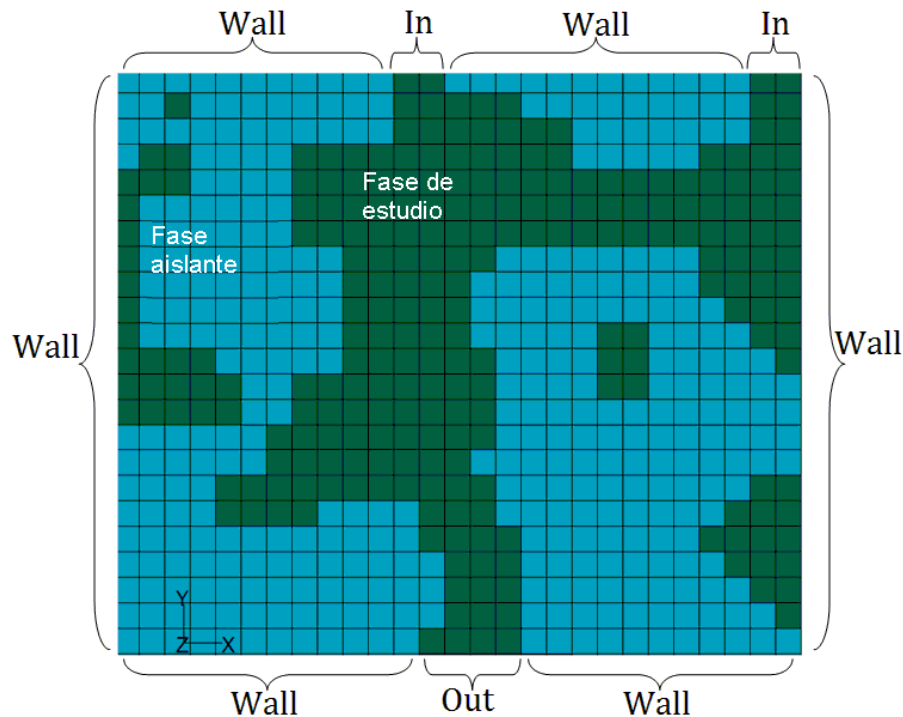


Figura 4.4. Condiciones de frontera para la simulación del transporte de carga en las muestras de diferente escala de longitud de todas las estructuras reconstruidas. In= 1.1 V; Out = 1.0 V; Wall = 0.0 A.

La figura 4.5 muestra la distribución de potencial en volts en la fase de conducción electrónica para las CL's reconstruidas correspondientes a la figura 4.2. La

distribución de potencial es obtenida por las condiciones de frontera mencionados anteriormente y los flujos de corriente son usados exclusivamente para calcular la tasa de eficiencia de conducción. Los dominios de cómputo de las figuras 4.5(a)-4.5(f) están limitadas por una línea roja imaginaria y la distribución de potencial es graficado exclusivamente en la fase de conducción electrónica.

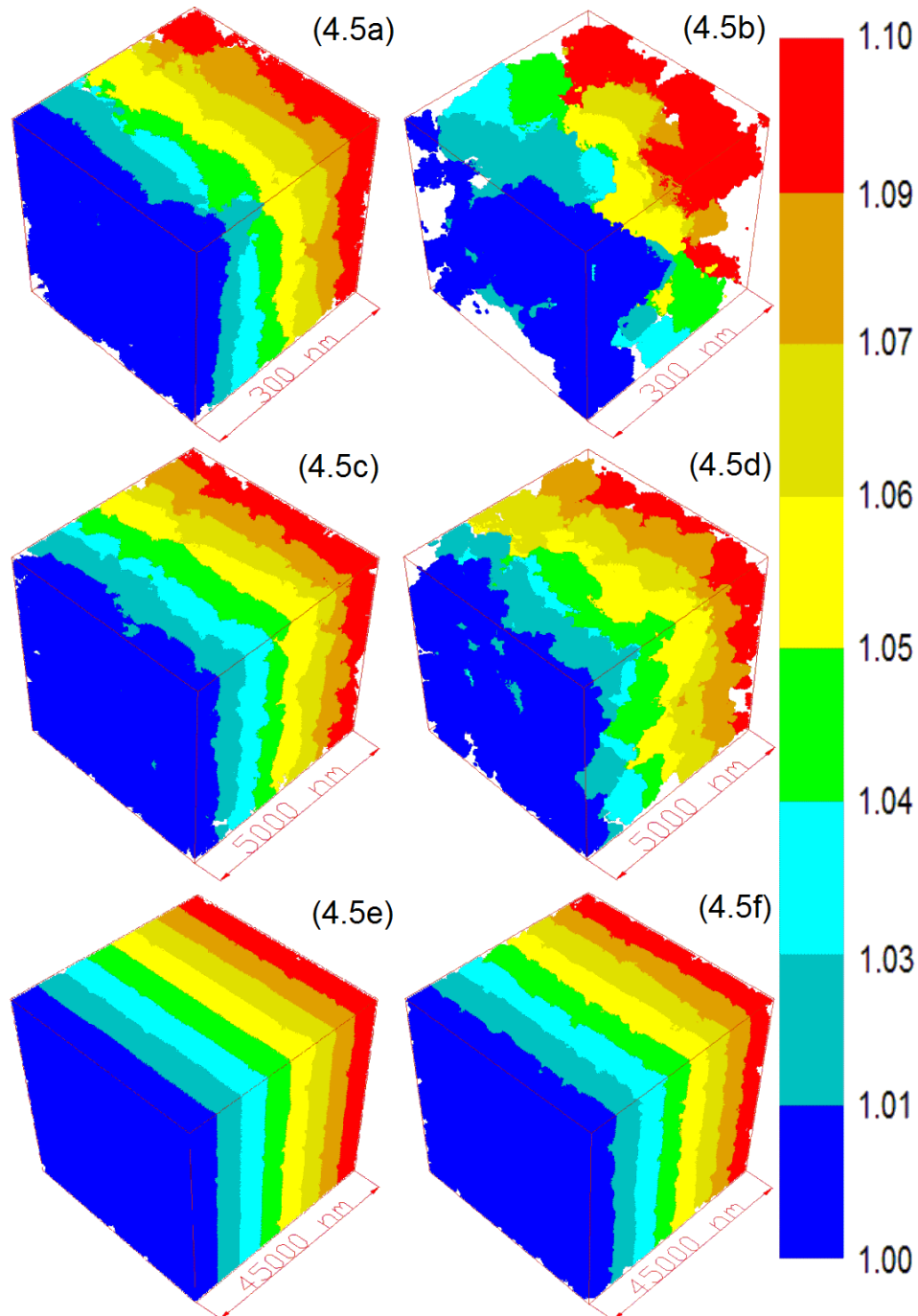


Figura 4.5. Distribución de potencial eléctrico (Volts) en la fase de conducción electrónica para algunas de las estructuras

reconstruidas. (4.5a) y (4.5b) muestra la distribución de potencial de la escala M_3 , con β_N igual a 20 y 60 % respectivamente. (4.5c) y (4.5d) muestra la distribución de potencial de la escala M_2 , con $\phi_{p,r}^{M_2}$ igual a 20 y 50 % respectivamente. (4.5e) y (4.5f) muestra la distribución de potencial de la escala M_1 , con $\phi_{p,r}^{M_1}$ igual a 3 y 15 % respectivamente.

La figura 4.6 grafica los resultados obtenidos de la tasa de eficiencia de conducción protónica (4.6a) y electrónica (4.6b) versus diferente carga de ionómero, en las CL's reconstruidas con 30% de porosidad total. Cada una de las curvas pertenece a diferentes distribuciones de tamaño de poro. Se observa que la tasa de eficiencia de conducción protónica aumenta, mientras que la electrónica disminuye, ambas de manera exponencial, al aumentar β_N . Este comportamiento es el esperado debido a que al aumentar β_N en realidad se está aumentando la fracción volumétrica de la fase nafion® y disminuyendo de manera inversamente proporcional la fase de conducción electrónica. Asimismo, es relevante resaltar que la distribución de tamaño de poro no afecta la tasa de efectividad de conducción protónica o electrónica para un mismo contenido de β_N .

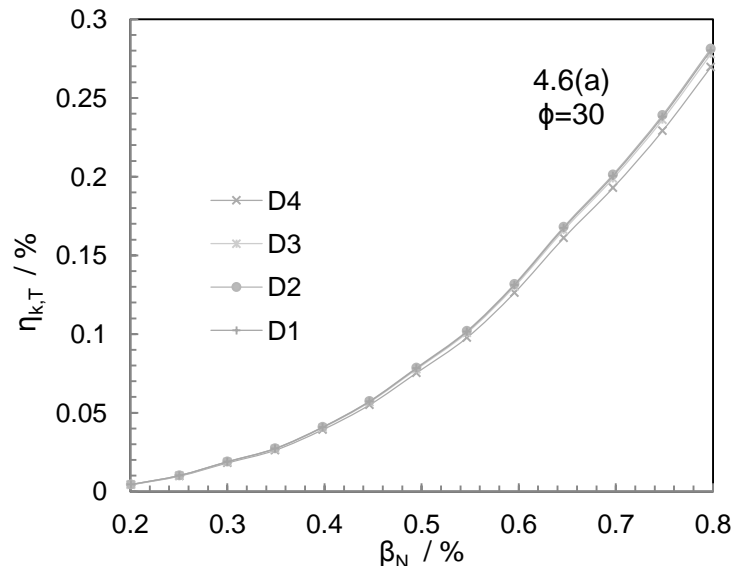


Figura 4.6 a. Efecto de la carga del ionómero (β_N) sobre la tasa de eficiencia de conducción protónica para diferentes distribuciones de tamaño de poro, porosidad total de 30%.

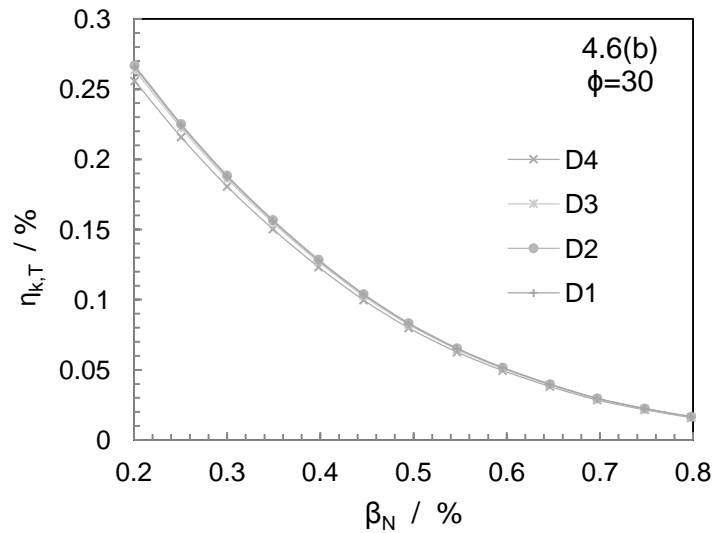


Figura 4.6b. Efecto de la carga del ionómero (β_N) sobre la tasa de eficiencia de conducción electrónica para diferentes distribuciones de tamaño de poro, porosidad total de 30%.

En la figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos de la tasa de eficiencia de conducción protónica (4.7a) y electrónica (4.7b) versus diferente porosidad total, en las CL's reconstruidas con 35% de carga de ionómero. Cada una de las curvas representa una diferente distribución de tamaño de poro. Se observa que ambas tasas de eficiencia de conducción (electrónica y protónica) disminuyen de manera casi lineal al aumentar la porosidad de la CL. Esta tendencia es ocasionada por la disminución de la proporción volumétrica de los elementos sólidos (electrónicos y protónicos) al aumentar la porosidad, lo cual afecta la conductividad efectiva del material heterogéneo. La pendiente de disminución de la tasa de eficiencia electrónica es mayor que la protónica. Como veremos más adelante esta velocidad de decaimiento es dependiente de β_N . En estas graficas también se observa que la distribución de tamaño de poro no afecta la tasa de efectividad de conducción protónica o electrónica para una misma β_N .

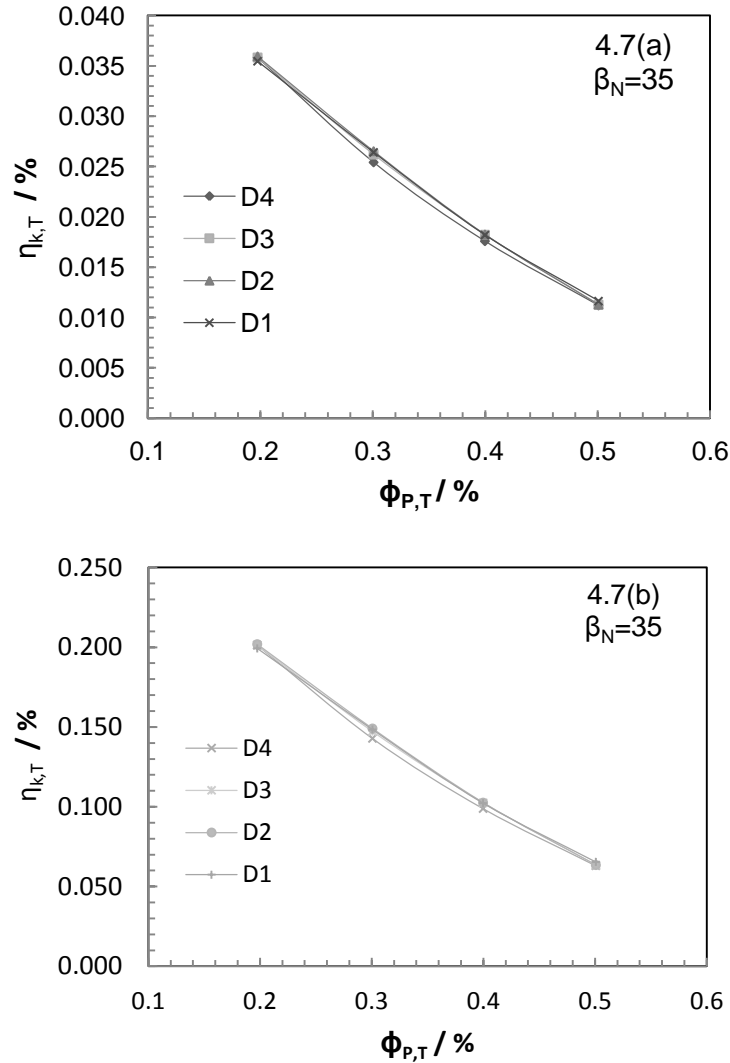


Figura 4.7. Efecto de la porosidad total del electrodo ($\phi_{P,T}$) sobre la tasa de eficiencia de conducción protónica (4.7a) y electrónica (4.7b) para diferentes distribuciones de tamaño de poro, carga de ionómero igual a 35%.

En la figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos de la tasa de eficiencia de conducción protónica (arriba) y electrónica (abajo) versus carga de ionómero para diferentes valores de porosidad. Como la distribución de tamaño de poro no afecta estos resultados, los valores de tasa de eficiencia de conducción, dependientes de la distribución de poro fueron promediados para ser incluidos en este análisis. Además de observar las mismas tendencias discutidas anteriormente, también se observa que la velocidad de decaimiento de la tasa de eficiencia de conducción

protónica se incrementa, mientras que la tasa de eficiencia de conducción electrónica disminuye al aumentar β_N .

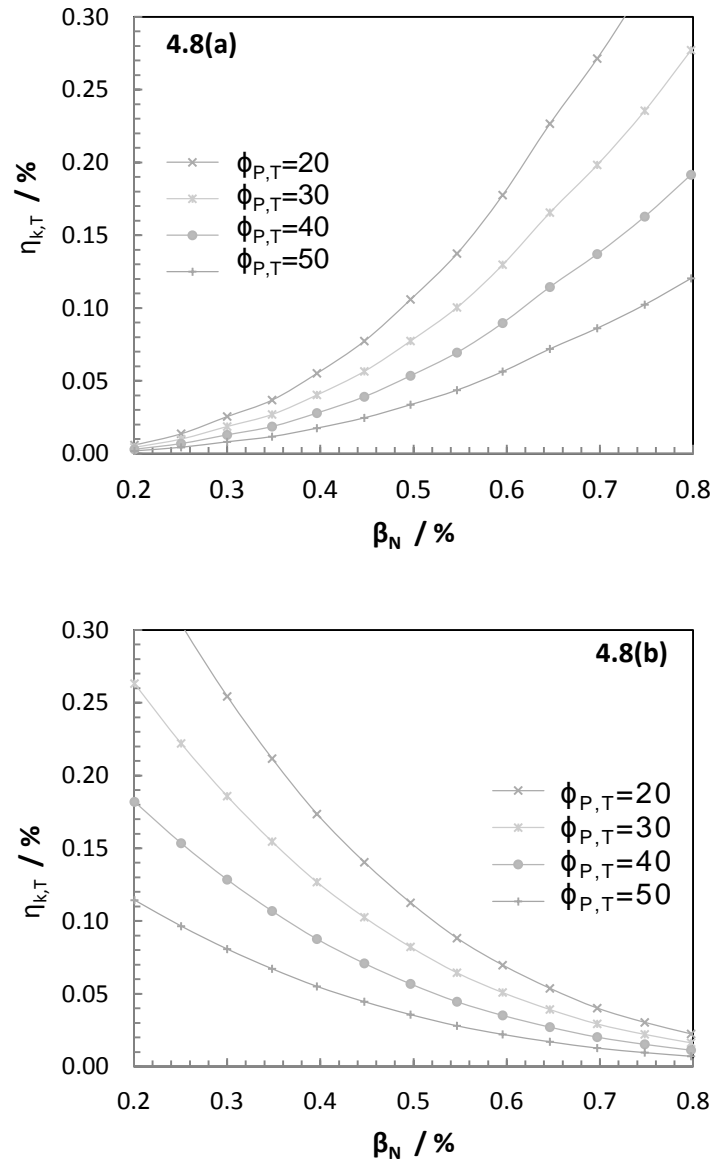


Figura 4.8. Efecto de la carga de ionómero (β_N) sobre la tasa de eficiencia de conducción protonica (4.8a) y electronica (4.8b) para diferentes porosidades globales del electrodo ($\phi_{P,T}$). el efecto de la distribución de tamaño de poro es promediado.

El enfoque del escalamiento puede ser aplicado para la determinación de cualquier parámetro efectivo de transporte, y las relaciones matemáticas pueden

ser sistemáticamente aplicadas para determinar el coeficiente efectivo de fenómenos conductivos como conductividad térmica, constante dieléctrica, permeabilidad magnética, coeficiente de difusión, etc. El escalamiento reduce significativamente los requerimientos de cómputo necesarios para el detallamiento de los componentes nanoestructurados. Aunque el objetivo principal de este trabajo no es presentar los resultados para la optimización de CL's, las técnicas presentadas pueden ser aplicadas para estudiar microestructuras ya existentes o bien proponer CL más eficientes.

4.2. Manufactura, caracterización y simulación de capas catalíticas

En esta sección se presentan los resultados experimentales y teóricos obtenidos en el estudio de tres CL's con diferente microestructura (sección 3.2.). La parte teórica fue enfocada al estudio de la eficiencia de conducción electrónica a través de simulación estocástica con escalamiento. La parte experimental incluye la manufactura por la técnica "*Decal*"; la caracterización microestructural mediante SEM y su respectivo procesamiento para delimitar las fases de estudio; y por último, la caracterización de la respuesta eléctrica, exclusivamente de la CL, mediante la técnica de cuatro puntas.

Este estudio fue desarrollado en el "*Istituto di Tecnologia Avanzate per L'Energia – Nicola Giordano*", en una estancia de investigación en colaboración con la Dra. Enza Passalacqua y el Dr. Ruben Ornelas. Parte de esta metodología fue publicada en el artículo "*Stochastic reconstruction at two scales and experimental validation to determine the effective electrical resistivity of a PEMFC catalyst layer*" [2].

4.2.1. Manufactura y caracterización microestructural

Tres CL's con diferente carga de formador de poros (PFL) fueron estudiadas: (i) PCL40 con 40.0%wt de PFL, (ii) PCL20 con 20.0%wt de PFL y (iii) PCL00 con 0.0%wt de PFL. Los electrodos fueron manufacturados por el proceso "*Decal*" (sección 3.2.1.). La tinta catalítica, hecha con platino sobre carbón Vulcan al 50%wt, nafion® solución al 5% y carbonato de amonio en agua, fueron mezclados en ultrasónico por 30 minutos. Luego, la tinta fue depositada en un sustrato inerte (politetrafluoroetileno, PTFE). El *Decal* fue calentado en el horno a 70°C por ~5 minutos. El proceso de spray y calentamiento fue repetido hasta que la carga del catalizador fue la deseada, en este estudio la carga nominal fue de ~0.5 mg Pt/cm². Para la caracterización de la respuesta eléctrica y la caracterización microestructural las CL's fueron prensadas en caliente a 100 kg/cm² y 125°C por 5 minutos entre dos placas de grafito. Esta técnica permite emular las condiciones microestructurales de un ensamble membrana-electrodo sin separar la CL del sustrato del *Decal* (PTFE), es decir permite caracterizar la CL sin la membrana.

Diferentes zonas en tres diferentes muestras de 10 x 10 mm, de cada uno de los electrodos manufacturados fueron analizadas mediante SEM. La figura 4.9 muestra algunas micrografías representativas de los tres electrodos manufacturados; las series horizontales corresponden a la resolución estudiada y las columnas a las imágenes de las diferentes muestras.

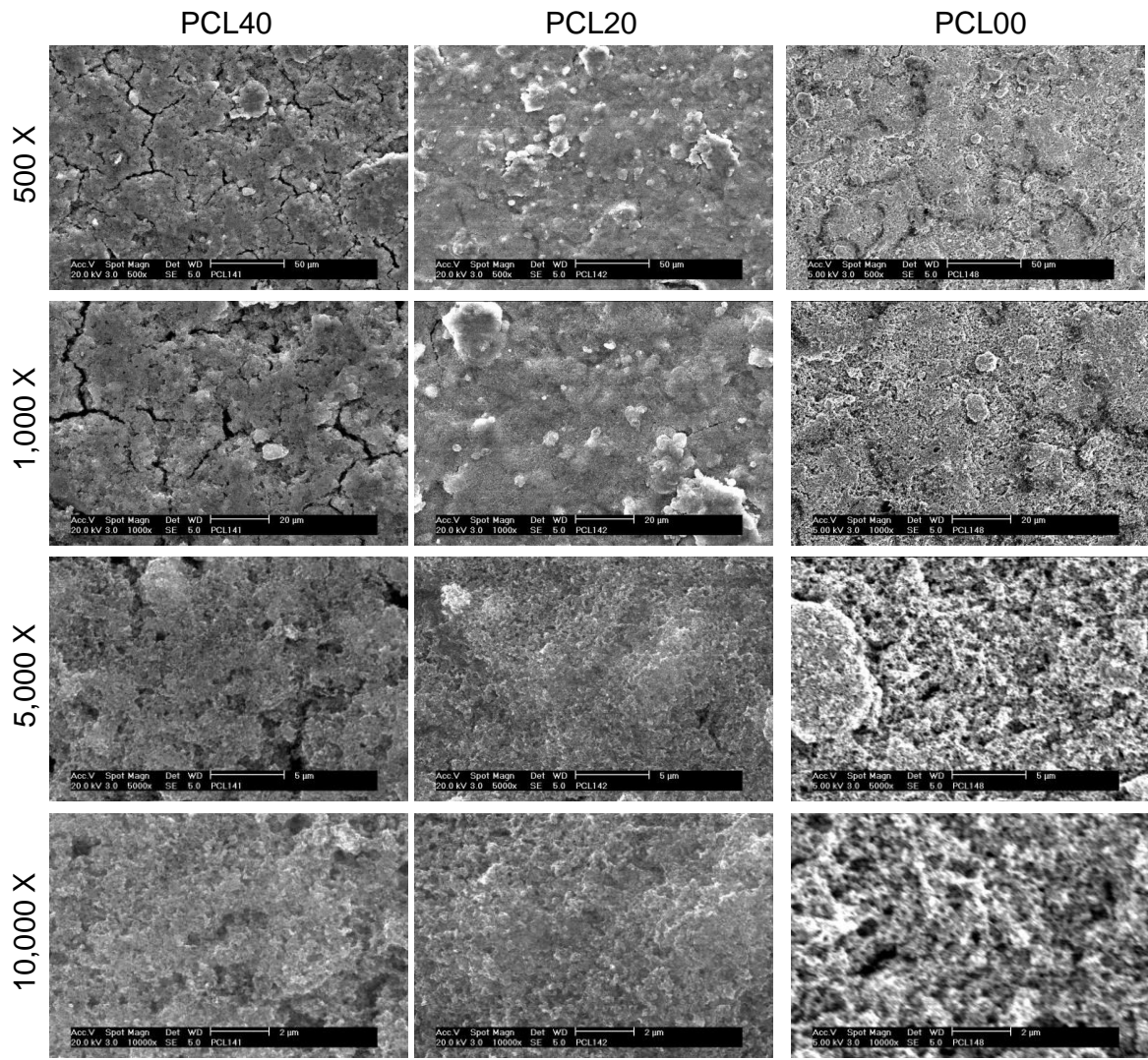


Figura 4.9 Micrografías SEM representativas de los electrodos manufacturados.

La estructura correspondiente a la resolución 1000 X y 10000 X son usadas para el procesamiento inicial de la imagen (P1, sección 3.2.2.). La resolución 500 X y 5000 X, son las imágenes reconstruidas y correlacionadas para el estudio numérico del transporte de carga en dos escalas. La figura 4.10 muestra de manera grafica el escalamiento de la CL.

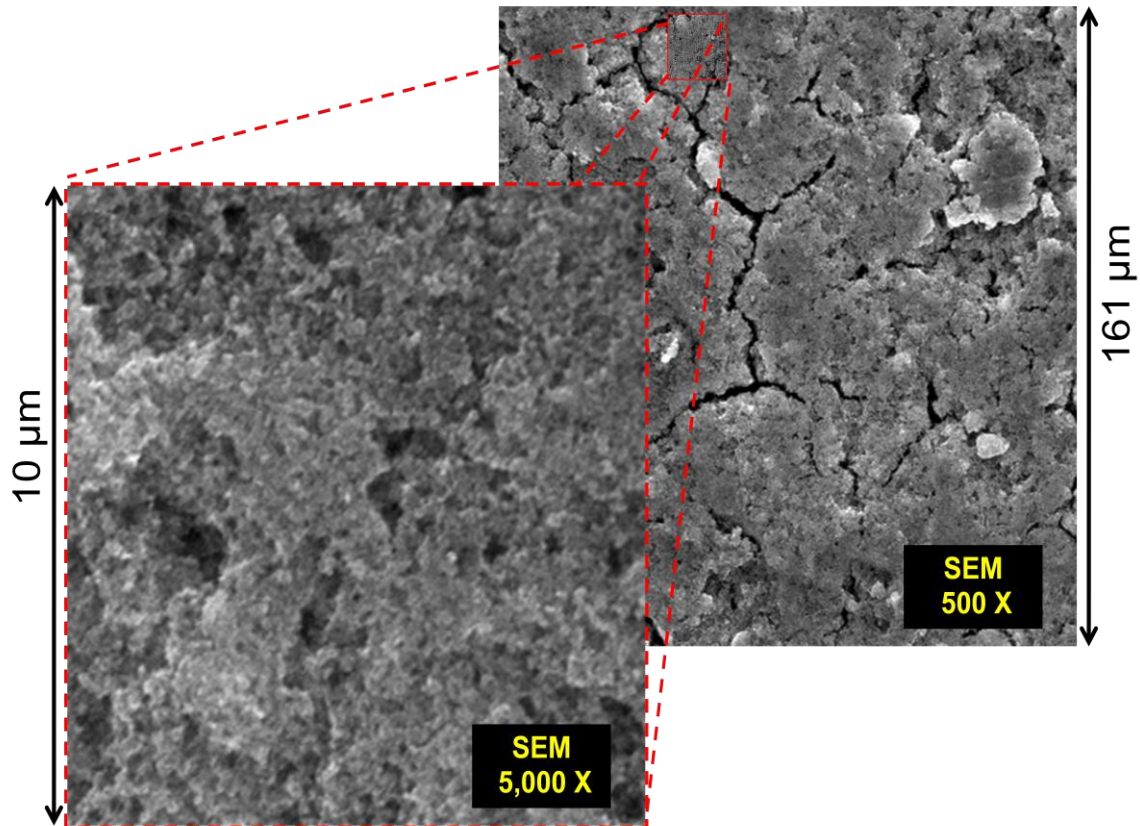


Figura 4.10 Representación grafica del escalamiento implementado mediante la microscopia de la CL a 500 y 5000 aumentos.

Con base a las dimensiones y la resolución en pixeles de la imagen se delimitan las dimensiones del dominio de cómputo (N_x , N_y y N_z) y de los VCF's (δ_x , δ_y y δ_z) usados en el procedimiento de reconstrucción y simulación, estas condiciones de simulación son resumidas en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Dimensiones de dominio de cómputo (N_x , N_y y N_z) y volumen de control (δ_x , δ_y y δ_z) en las dos escalas estudiadas.

Sample	N_x; N_y; N_z (μm)	δ_x; δ_y; δ_z (μm)
500 X	161; 161; 10	0.5; 0.5; 0.5
5000 X	10; 10; 10	0.1; 0.1; 0.1

Para seleccionar la fase “vacío” (poros), las micrografías fueron procesadas mediante la metodología expuesta en la sección 3.2.2. La figura 4.11 muestra la representación grafica del escalamiento con las imágenes procesadas.

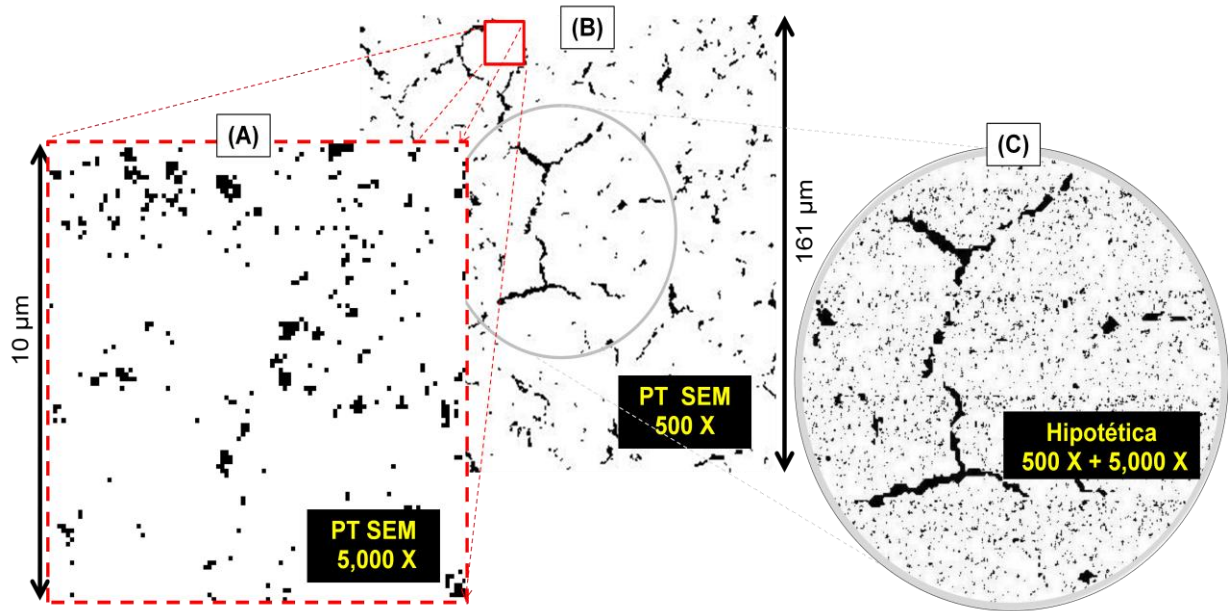


Figura 4.11 Representación grafica del escalamiento después del procesamiento de las imágenes.

Las microestructuras del lado izquierdo (4.11A) y del centro (4.11B), son resultado del “procesamiento de la imagen” correspondientes a las micrografías SEM mostradas en la figura 4.10. La imagen hipotética, enmarcada por el círculo derecho (4.11C) ejemplifica la suma de las dos muestras únicamente para visualizar el enlace de las escalas. La figura 4.12 muestra las imágenes originales y procesadas de algunas de las CL’s estudiadas. (4.12a) y (4.12b) corresponden a PCL40, (4.12c) y (4.12d) a PCL20 y (4.12e) y (4.12f) a PCL00. En el lado izquierdo de la figura se presenta la resolución a 500 X y en el lado derecho la resolución a 5000 X.

La resolución 5000 X caracteriza la escala de “microporos”. La información estadística de esta escala fue usada para la reconstrucción isotrópica en 3D. Por otro lado, la microestructura en la resolución de 500 X contiene elementos de dimensiones mayores que el propio espesor de la CL. Esta escala fue reconstruida en dos etapas: (i) los elementos representativos con dimensiones mayores a 1/3 del espesor de la CL son considerados como grietas no isotrópicas, por lo tanto estas estructuras son primeramente reconstruidas isotrópicamente en 2D mediante el método de reconstrucción estocástica *annealing* (REA, sección 3.1.5.)

y posteriormente extruidas hasta el espesor de la CL. (ii) los elementos representativos con dimensiones iguales o menores a $1/3$ del espesor de la CL son directamente reconstruidos isotrópicamente en 3D mediante el método REA.

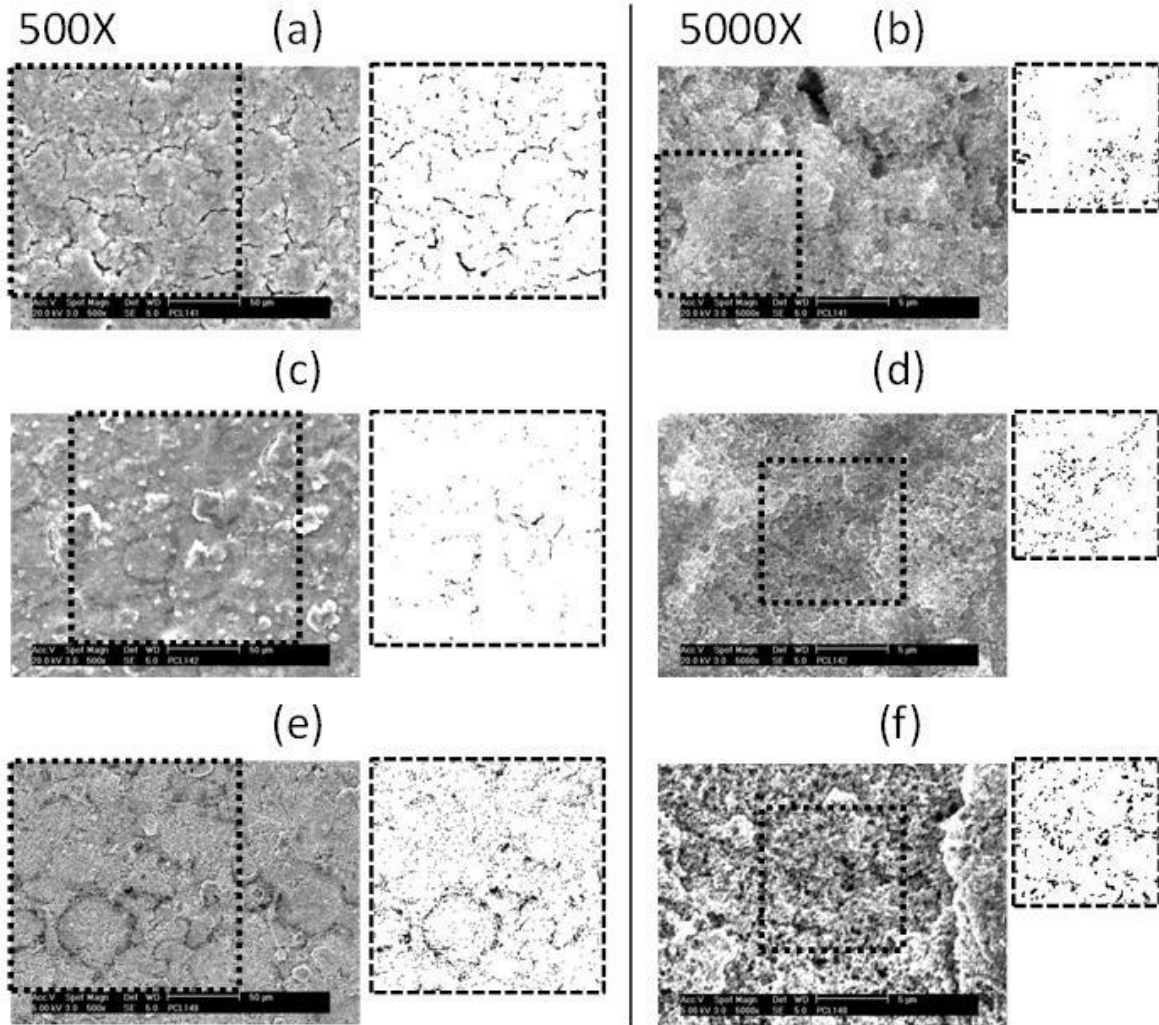


Figura 4.12 Imágenes originales y procesadas de algunas CL's estudiadas.

Las imágenes procesadas son estadísticamente caracterizadas, la figura 4.13 muestra las funciones de correlación de dos puntos (FS2) y de trayectoria lineal (FLP) resultantes de todas las micrografías realizadas. Estos valores representan el promedio de las muestras estudiadas y son graficadas versus la distancia adimensional r/N , donde r es la distancia entre los dos puntos y N la dimensión del dominio de computo. Cada curva corresponde a diferente carga de promotor de poros (PCL) y es calculada para la fase pseudo-sólida. (4.13a) y (4.13b)

corresponden a la resolución 500 X con los elementos de dimensión menor a 1/3 del espesor de la CL. (4.13c) y (4.13d) corresponden a la resolución de 500 X con elementos de dimensión mayor a 1/3 del espesor de la CL. (4.13e) y (4.13f) corresponden a la resolución de 5000 X. El lado izquierdo de la figura presenta las FS2's y el lado derecho las FLP's.

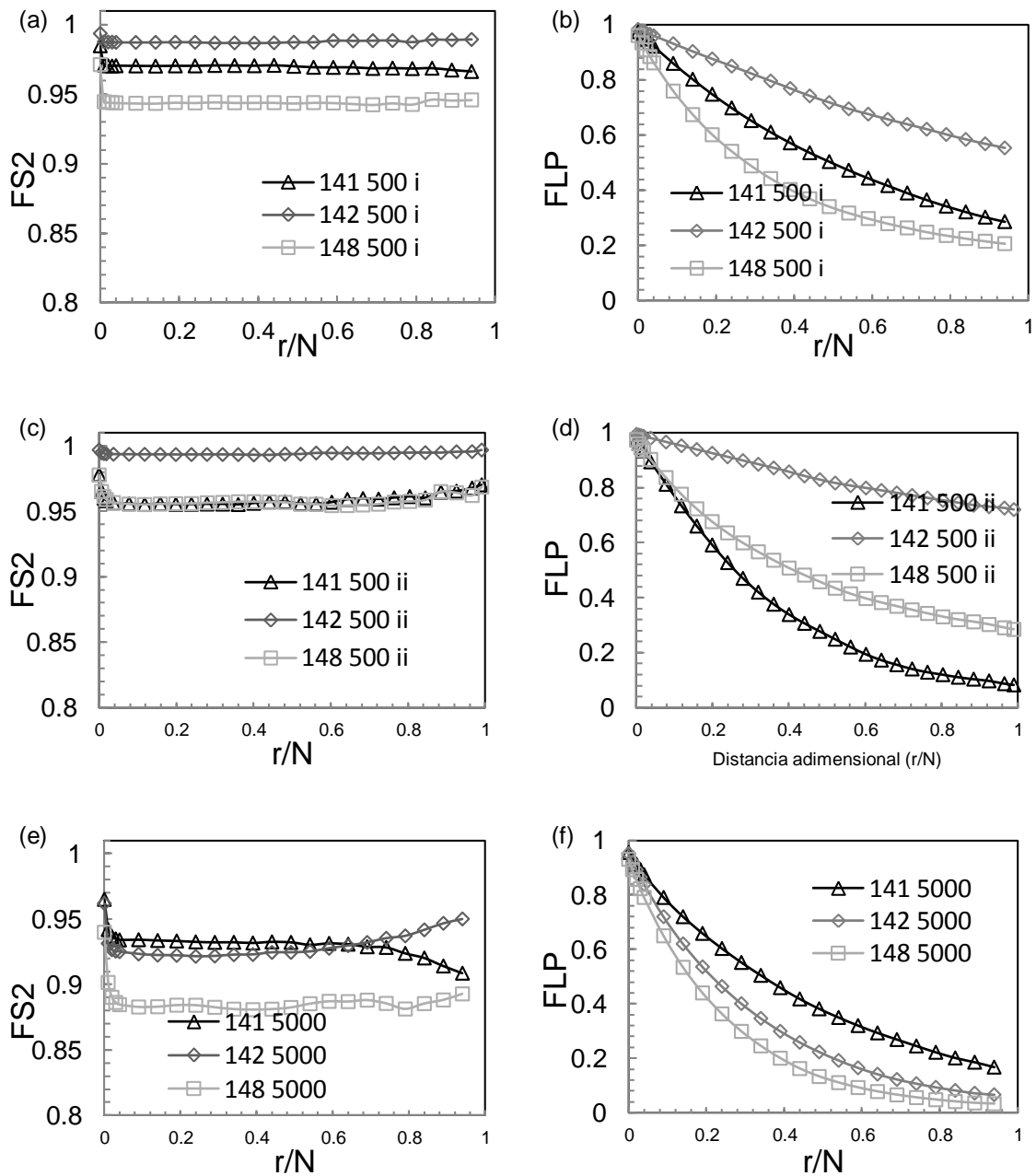


Figura 4.13. Funciones de correlación de dos puntos (FS2) y de trayectoria lineal (FLP). Valores promedio de todas las muestras estudiadas.

Estas funciones de correlación estadísticas son usadas como sistemas de referencia para su reconstrucción. Cada una de las muestras fue simulada mediante cinco diferentes series aleatorias. La figura 4.14 muestra algunas imágenes representativas de las muestras reconstruidas. (4.14a) y (4.14d) corresponden a PCL40, (4.14b) y (4.14e) a PCL20 y (4.14c) y (4.14f) a PCL00. El color blanco representa la fase pseudo-sólida y el color negro a la fase vacío. La parte superior de la figura corresponde a la resolución 5000 X, las tres muestras muestran una estructura isotrópica en los tres planos. La parte inferior de la figura presenta la resolución de 500 X, en estas imágenes existen dos elementos representativos: (i) elementos con dimensiones mayores a $1/3$ del espesor de la CL (grietas no isotrópicas) y (ii) elementos con dimensiones menores a $1/3$ del espesor de la CL (estructura isotrópica).

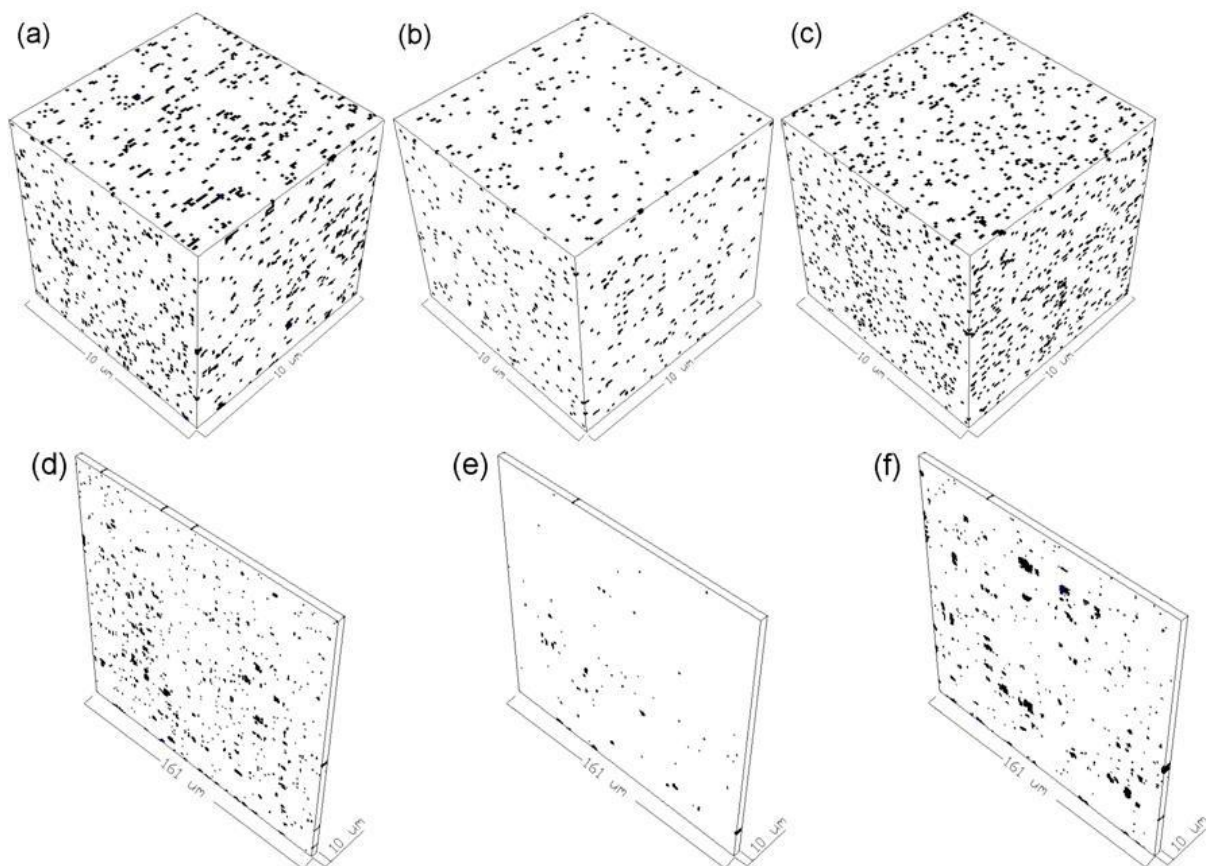


Figura 4.14. Imágenes de algunas muestras reconstruidas. (a) y (d) corresponden a PCL40, (b) y (e) corresponden a PCL20 y (c) y (f) a PCL00. El color blanco representa la fase pseudo-sólida y el color negro la fase vacío.

4.2.2. Transporte de carga teórica y experimental

La eficiencia al transporte de carga en las microestructuras reconstruidas fue determinada mediante la estrategia expuesta en la sección 3.1.3. Las condiciones de frontera para esta simulación son similares a la metodología desarrollada en la sección anterior (figura 4.4). La fase de estudio es especificada con una conductividad alta (1000 S/m) y la fase aislante con una conductividad muy baja (0.0001 S/m). Un potencial de 1.1 V es especificado exclusivamente en las caras de los VCF de la fase de estudio, mientras que en las caras de los VCF's de la fase aislante, la condición de frontera es un flujo nulo de corriente. Asimismo en la salida se especifica 1 V solo para las caras de la fase de estudio, por lo tanto el gradiente de potencial es de 0.1 V. En el resto de los lados del dominio cúbico se especifica una condición de frontera de flujo de corriente nulo. En las microestructuras de escala 5000 X, cualquier lado del dominio cúbico puede ser asignado como "entrada", la salida debe ser el lado opuesto. Sin embargo, siguiendo con la fenomenología real del transporte de carga en la CL, y debido a que la microestructura en escala 500X no es isotrópica, es importante asignar la "entrada" y "salida" del flujo de corriente en los lados que caracterizan la superficie de la CL. La eficiencia de conducción eléctrica obtenida mediante la simulación en ambas escalas, 500 X ($\eta_{k,500}$) y 5000 X ($\eta_{k,5000}$), pueden ser generalizadas mediante la ecuación 3.15, en una sola "eficiencia micrométrica" (η_{micro}),

$$\eta_{micro} = \eta_{k,500} \eta_{k,5000} \quad (4.4)$$

Por otro lado, la resistividad total de las CL's manufacturadas fue determinada experimentalmente mediante el método de 4 puntas. El dispositivo fue construido con cuatro puntas cónicas de cable de platino de diámetro de 0.52 mm, la distancia entre cada punta es de 2.2 mm y una fuerza constante de 49.03 kPa fue siempre usada sobre la muestra. La respuesta del potencial en las puntas internas fue caracterizado para dos flujos de corriente impuestos en las puntas exteriores:

1 y 3 mA. La figura 4.15 grafica el comportamiento del potencial contra la corriente de las microestructuras estudiadas.

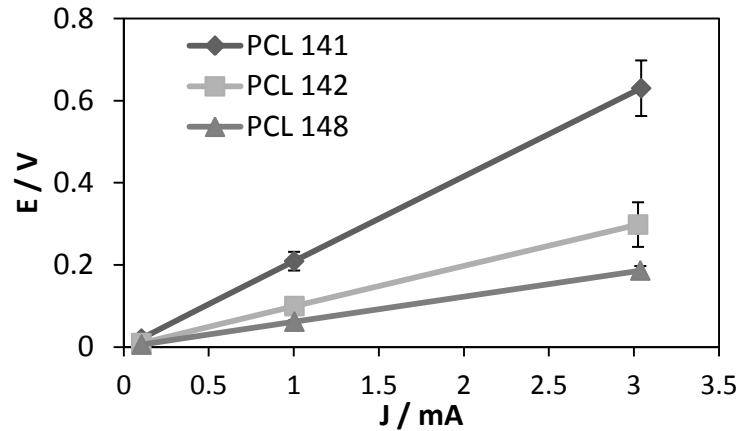


Figura 4.15 Comportamiento del potencial contra la corriente de las CL's.

El comportamiento lineal del potencial respecto a la corriente corresponde a la respuesta de un material óhmico. Con base en las condiciones impuestas, la geometría de la muestra y la respuesta caracterizada, la conductividad eléctrica efectiva puede ser determinada mediante el inverso de la ecuación 2.35,

$$\Gamma_e = \frac{I}{\Phi_E \zeta \varepsilon} \quad (4.5)$$

donde Γ_e es la conductividad electrónica promedio, Φ_E es el potencial determinado experimentalmente, I es la corriente impuesta, ζ es una constante dependiente de la configuración experimental y ε el espesor de la CL. Las condiciones geométricas implementadas en este trabajo establecen una constante $\zeta = 30$.

En la tabla 4.4 se presentan los principales resultados experimentales obtenidos: carga real de platino (γ_{Pt}), porosidad total ($\phi_{P,T}$), espesor de la CL (ε), conductividad electrónica (Γ_{eff}) y eficiencia de conducción electrónica (η_k). η_k fue determinada mediante la ecuación 3.14, considerando la conductividad eléctrica del carbón vulcan (~400S/m) [3].

Tabla 4.4 Resultados experimentales.

Nombre de electrodo	PFL (%)	γ_{Pt} (mg/cm ²)	$\emptyset_{P,T}$ (%)	ε (μm)	Γ_{eff} (S/m)	η_k
PCL40	40.0	0.47	13.42	9.59 \pm 0.27	40	0.10
PCL20	20.0	0.57	19.93	14.83 \pm 0.36	58	0.14
PCL00	00.0	0.47	14.59	9.64 \pm 0.52	140	0.35

Mediante la ecuación 3.15, de forma similar a la ecuación 4.4, la eficiencia de conducción eléctrica de la estructura nanométrica (η_{nano}) puede ser estimada mediante la siguiente relación,

$$\eta_{\text{nano}} = \eta_k \frac{1}{\eta_{\text{micro}}} \quad (4.6)$$

Esta relación permite separar el efecto microestructural de las diferentes escalas representativas de la CL, y de esta forma “correlacionar” los resultados de la simulación de las dos escalas reconstruidas ($\eta_{k,500}$; $\eta_{k,5000}$) con los resultados experimentales de resistividad eléctrica obtenida mediante la “técnica de cuatro puntas” (η_k). La tabla 4.5 resume las eficiencias de conducción eléctrica en las escalas teóricamente estudiadas ($\eta_{k,500}$ y $\eta_{k,5000}$), la eficiencia micrométrica generalizada (η_{micro}) y la eficiencia nanométrica estimada (η_{nano}).

Tabla 4.5. Eficiencia de conducción eléctrica.

Muestra	$\eta_{k,500}$	$\eta_{k,5000}$	η_{micro}	η_{nano}
PCL40	0.90	0.93	0.84	0.12
PCL20	0.97	0.92	0.89	0.16
PCL00	0.88	0.87	0.77	0.45

En la escala micrométrica, la CL PCL20 presenta una eficiencia a la conducción eléctrica más grande que las otras dos CL’s manufacturadas. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que la CL PCL00 tiene la eficiencia de conducción global mayor. Esto sugiere que la escala nanométrica tiene una influencia significativa en el desempeño eléctrico global. En este trabajo, la eficiencia de conducción se incrementa mientras la carga del promotor de poro

disminuye. Por otro lado, en los resultados se puede apreciar que la muestra sin promotor de poro (PCL00) es particularmente diferente a las otras dos CL's.

Es interesante observar que η_{nano} es más significativa que η_{micro} . Sin embargo un trabajo más extenso, el donde se incluya la microestructura nanométrica y la resistividad local de cada una de las escalas representativas, es requerido para determinar con mayor certeza esta influencia y entender la fenomenología.

Referencias

- [1]. Barbosa R., et al. Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a PEMFC catalyst layer. *J. Power Sources* (2011) 196: 1248–1257.
- [2]. Barbosa R., et al. Stochastic reconstruction at two scales and experimental validation to determine the effective electrical resistivity of a PEMFC catalyst layer. *The Electrochemical Society Proceedings Series* (2011) 41: 2061-2072.
- [3] Emre Yarimbiyik et. al. *Microelectronics Reliability* 2009 49:127–134.

Conclusiones

- En este trabajo doctoral se desarrollaron herramientas de cálculo que permiten estimar coeficientes efectivos de transporte (CET's) de la capa catalítica (CL) de celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC's), potenciando con ello el desarrollo de microestructuras más eficientes y por lo consiguiente celdas con mejor desempeño. De igual manera, el desarrollo de dichas herramientas tuvo como sustento el conocimiento científico y tecnológico que relaciona factores “manufactura-microestructura-desempeño” de electrodos porosos.
- Las técnicas numéricas desarrolladas permiten el estudio de la microestructura de materiales heterogéneos aleatorios (MHA's), en diferentes escalas de longitud (desde ordenes nanométricos hasta milimétricos), sin el requerimiento de grandes recursos computacionales. En este trabajo, una computadora personal de 3 Gb en memoria RAM y 2.4 GHz de velocidad de procesador, fue eficientemente utilizada para estudiar un dominio de cómputo, que en ausencia del escalamiento, tendría que ser generado por 3.38×10^{12} volúmenes de control (VC's). El límite máximo para la reconstrucción de una escala individual, determinado en la misma computadora, fue de $\sim 27 \times 10^6$ VC's, cabe mencionar que este límite es condicionado por la arquitectura del algoritmo de reconstrucción y simulación.
- El impacto de las herramientas y metodología desarrolladas puede ser aplicada en diferentes estrategias de optimización tecnológica y/o estudio científico. De particular relevancia, para la tecnología de celdas de combustible, se identifican *a priori* las siguientes:

- 1) correlacionar estadísticamente la microestructura formada bajo diferentes técnicas de manufactura, con el objetivo de determinar la importancia de cada uno de los parámetros y permitir la formación de microestructuras controladas.
 - 2) sustentar científicamente la correlación “microestructura-desempeño”. En PEMFC’s, esta estrategia puede ser aplicada para estudiar la fenomenología a niveles nanométricos y validar hipótesis del funcionamiento de materiales nanoestructurados, estas hipótesis son comúnmente usadas debido a la limitación de las técnicas experimentales a estas resoluciones.
 - 3) diseño de microestructuras novedosas con mejor desempeño y/o métodos de funcionamiento optimizados. Bajo esta estrategia, en PEMFC’s, no solo se pueden optimizar estructuras para aumentar la potencia eléctrica global mediante el aumento de los coeficientes efectivos de transporte y/o la actividad catalítica, también se pueden optar por estrategias para reducir la cantidad de catalizador y/o establecer condiciones de operación que permitan un funcionamiento “optimo”.
- Aunque el trabajo fue enfocado a PEMFC’s, el alcance de la metodología puede ser extendida a sistemas que incluyan MHA’s en su funcionamiento, por ejemplo: otros sistemas electroquímicos como baterías y electrolizadores, compósitos para edificación sustentable, estudio de rocas y suelos, materiales porosos fotovoltaicos, fototérmicos, etc.
 - La metodología desarrollada pueden ser aplicada para la determinación de diferentes CET’s, por ejemplo: conductividad térmica, eléctrica, constante dieléctrica, permeabilidad magnética, coeficiente de difusión, modulo

elástico, viscosidad, tiempo de supervivencia química, permeabilidad de fluido, etc. Asimismo, al contar con la definición microestructural, diferentes estimaciones estadísticas y/o físicas pueden ser implementadas para determinar condiciones o niveles de “actividad”, por ejemplo: tortuosidad, área de contacto entre las fases y distribución o perfiles de potenciales físicos.

- La metodología numérica desarrollada se implementó para reconstruir CL's hipotéticas con diferente microestructura y determinar la influencia de la fracción volumétrica de la fase protónica, de la fase vacío y la distribución de tamaños de poro, sobre los CET's eléctricos y protónicos de una CL. Las observaciones principales en este estudio son: 1) la distribución de tamaño de poro no afecta la conductividad de la CL; 2) la fracción volumétrica de fase vacío (porosidad total) afecta linealmente tanto a la conductividad protónica como a la electrónica; 3) la rapidez del cambio en la conductividad protónica y electrónica debida al incremento de la porosidad total es dependiente de la concentración de las otras fases internas de la CL (ionómero, carbón, platino).
- Capas catalíticas con diferente microestructura fueron manufacturadas mediante la técnica *Decal*, las microestructuras resultantes fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Una nueva técnica de procesamiento de imágenes que delimita la fase porosa, fue propuesta con el objetivo de aumentar la resolución de la imagen y no permitir la duplicidad de poros con el mismo tamaño durante el cambio de escala. El trabajo experimental permitió obtener la información estadística requerida para su reconstrucción estocástica y su posterior simulación. Los resultados de la simulación de transporte de carga fueron correlacionados con los resultados experimentales de resistividad eléctrica obtenida mediante la técnica de cuatro puntas.

**Estudio teórico-experimental de la capa catalítica y
su influencia en los fenómenos de transporte en una PEMFC**

Gliserio Romeli Barbosa Pool

Universidad Nacional Autónoma de México

Centro de Investigación en Energía

Temixco, Morelos

2012