



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

ESTUDIO NUMÉRICO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS
EFECTIVAS DE LOS MATERIALES HETEROGÉNEOS
DISEÑADOS PARA SU APLICACIÓN COMO ELECTRODOS
EN UNA PEMFC

Tesis que presenta

CARLOS ALBERTO PACHECO PAT

En opción al título a

DOCTOR EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México.

2021

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.

POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

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

Firma: _____



Carlos Alberto Pacheco Pat

Mérida, Yucatán, México, a 1 de julio de 2021.

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Carlos Alberto Pacheco Pat titulado **Estudio numérico de las propiedades físicas efectivas de los materiales heterogéneos diseñados para su aplicación como electrodos en una PEMFC**, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de investigación “tecnologías electroquímicas para la energía”, laboratorio UER 017 del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Beatriz Escobar Morales y co-director el Dr. Romeli Barbosa Pool (Universidad de Quintana Roo), perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 29 de Junio de 2021

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por otorgarme la beca No. 700498 para la realización de mis estudios de Doctorado.

Al CONACYT por los financiamientos otorgados a través de los proyectos SENER 254667 (LENERSE) y Problemas Nacionales 2266.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. por las instalaciones, equipos y materiales aportados durante la realización de este proyecto de investigación.

A la Universidad de Quintana Roo por las instalaciones, equipos, materiales y demás facilidades aportadas durante la estancia académica realizada, con el apoyo de las Becas para Movilidad Nacional del CICY 2018.

Al Cinvestav-Mérida por las instalaciones, equipos, materiales y demás facilidades brindadas durante la estancia académica realizada.

A mi directora de tesis la Dra. Beatriz Escobar Morales y mi co-director de tesis el Dr. Romeli Barbosa Pool, por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto y por su apoyo durante el desarrollo del mismo.

A los miembros de mi comité tutorial; al Dr. Luis Carlos Ordoñez, Dr. Juan Manuel Sierra y al Dr. Abimael Rodríguez por sus acertados comentarios y aportes en el desarrollo este proyecto de investigación.

A los técnicos, al M.C. José Martín Baas López por su apoyo técnico y la asistencia otorgada en el uso de los equipos de laboratorio. Al M.C. Enrique Escobedo Hernández por su apoyo y soporte técnico.

A mis padres y hermanos por su apoyo y cariño incondicional a lo largo de la realización de este trabajo.

A mis amigos Vladimir, David y Oscar quienes me acompañaron a lo largo de la realización de esta tesis.

ÍNDICE

Listado de Tablas	iv
Listado de Figuras	v
Resumen	viii
Abstract	ix
Introducción	1
Justificación	3
Capítulo 1 Antecedentes	4
1.1 Celdas de combustible tipo PEM	4
1.2 Capa catalítica	6
1.3 Simulación y técnicas numéricas	8
1.4 Materiales heterogéneos	10
1.5 Reconstrucción estocástica	12
1.5.1 Reconstrucción estocástica de la capa catalítica (CL)	12
1.6 Funciones de correlación microestructurales	18
1.6.1 Función de correlación de dos puntos (FS2)	19
1.6.2 Función correlación de trayectoria de línea	20
1.6.3 Función de tamaño de poro (TP)	21
1.7 Reconstrucción por recocido simulado	21
1.8 Determinación del Coeficientes Efectivo de Transporte	23
1.9 Entropía topológica	24
1.10 Transporte de masa en medios porosos	25
1.10.1 Difusión molecular	26
1.11 Difusión Knudsen	26
1.12 Transporte en la región de transición	27
Hipótesis	29
Objetivos	29

Capítulo 2 Método teórico-experimental	30
2.1 Estudio teórico	30
2.2 Binarizado digital.....	30
2.3 Funciones de correlación: dos puntos y camino lineal.	32
2.3.1 Función de correlación de dos puntos (FS2)	32
2.3.2 Función de correlación de camino lineal (FLP)	33
2.3.3 Reconstrucción por recocido simulado (SA)	33
2.3.1 Coeficiente efectivo de transporte	35
2.3.2 Entropía topológica.....	36
2.4 Estudio experimental	36
2.4.1 Formación de la microestructura	37
2.4.2 Caracterización microestructural de la capa catalítica	37
2.4.3 Caracterización de la respuesta microestructural de la CL	38
2.4.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	40
Capítulo 3 Resultados y Discusión	41
3.1 Análisis de la influencia del desorden sobre el CET	41
3.1.1 Microestructuras reconstruidas.....	43
3.1.2 Estimación del coeficiente efectivo de transporte en la fase sólida.....	46
3.2 Efecto de la entropía topológica sobre el coeficiente efectivo de transporte en composites unidireccionales.....	50
3.2.1 Proceso de reconstrucción	55
3.2.2 Entropía topológica.....	57
3.2.3 Coeficiente efectivo de transporte	58
3.3 Difusión Knudsen.....	63
3.3.1 Proceso de reconstrucción.	66
3.3.2 Coeficiente efectivo de transporte	70
Conclusiones.....	74

BIBLIOGRAFÍA	76
Anexo 1 Código simulated annealing	85
Anexo 2 Funciones de correlación	90
Anexo 3 Entropía Topológica	93

Listado de Tablas

Tabla 1.1. Estado del arte de la reconstrucción estocástica en PEMFC.....	16
Tabla 1.2. Algoritmo recocido simulado.	23
Tabla 1.3. Clasificación de diferentes modelos de flujo en diferentes regímenes de flujo basados en el número de Knudsen.	28
Tabla 3.1 Fracciones superficiales de las estructuras simuladas.	42
Tabla 3.2 Resumen de microestructuras estudiadas.....	43
Tabla 3.3 CET muestras ordenadas.....	47
Tabla 3.4.- Características de las microestructuras estudiadas.....	51
Tabla 3.5. Características de las microestructuras estudiadas, porosidad, diámetro y tamaño. .	66
Tabla 3.6 Resultados ϵ_k (%) de la fase porosa y de la fase sólida de las microestructuras estudiadas E20-E80.	70

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Campos de flujo convencionales: a) serpentin, b) canales paralelos c) interdigitado [19].....	6
Figura 1.2 Representación de la estructura de la CL comprendida por poros de carbón con micro dominios grafiticos, nanopartículas de Pt en la superficie y micro poro obstruido por una película de ionómero; b) transporte de oxígeno y protones en la CL; c) resumen de interacciones entre los materiales que constituyen la CL, características estructurales clave, y su impacto en el transporte y la reacción [27].....	8
Figura 1.3 Propiedades macroscópicas a partir del estudio microestructural [56].	11
Figura 1.4 Visualización de CL reconstruidas estocásticamente; a) Reconstrucción estocástica por Mukherjee et. al. [69] (amarillo o gris: solido); b) Reconstrucción estocástica por Kim y Pitsch [65] (azul: fase gaseosa, verde: fase electrólito, rojo: Pt/C); c) Reconstrucción estocástica por Wu y Jiang [72] (transparente: poros, verde oscuro: partículas de Pt/C, amarillo oscuro: electrólito/ionómero) [66].	14
Figura 1.5 Reconstrucciones 3D de CL con diferentes magnitudes de tamaño del aglomerado, a) d=40 nm, b) 65 nm, c) d=90 nm y d) d=120 nm [4].	15
Figura 1.6. Entropía S topológica para diferentes planos: (a) S=0; (b) S= 0.27; (c) S =1.24; (d) S=1.51; (e) S= 1.66 [87].	25
Figura 2.1 Diagrama de flujo del proceso de adquisición y binarizado de datos.	31
Figura 2.2 Código obtención y binarizado de los datos.....	32
Figura 2.3 Diagrama de flujo algoritmo general REA.	34
Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360LV.	38
Figura 2.5 Método de 4 puntas para determinar conductividad eléctrica en una capa delgada [28].	39
Figura 3.1 Función de Correlación de dos puntos (FS2) versus distancia adimensional (r/N) para algunas estructuras representativas. 4.1(a) muestra las FS2 para la fase carbón para las muestras B04, B06 y B08, donde cada curva corresponde a diferentes porosidades y 4.1(b) muestra las FS2 para la fase carbón en las muestras BSKPDH y BSINTE, cada curva corresponde a las porosidades, según el caso.....	45
Figura 3.2 Comparativa FS2 de la función objetivo versus REA de la muestra BSINTE, donde se aprecia una desviación estandar de 8.21×10^{-5}	46
Figura 3.3 Resultados numéricos del efecto del orden sobre la eficiencia al transporte de carga para microestructuras sintéticas. Inciso A) y B), fracción superficial de 30% Inciso C) y D),	

fracción superficial de 40%. Inciso E) y F), fracción superficial de 50%. Inciso G) y H), fracción superficial de 60%. Inciso I) y J), fracción superficial de 70%. Inciso K) y L), fracción superficial de 80%. Inciso M) y N), a fracción superficial de 50%. Todas las fracciones superficiales corresponden a las fases conductoras y son representadas en color negro.....49

Figura 3.4 Esquema de la metodología.50

Figura 3.5.- Proceso de binarización mediante SVM de las muestras SEM de electrodos de una PEMFC (S13kX y S800X). La “zona de corte” es la zona seleccionada ya que es representativa de la microestructura estudiada.52

Figura 3.6 Imágenes representativas del proceso de agitación por recocido simulado , valores de TS y momentos *ISA* de las muestras D30, D70, E80, S13kX y S800X.....54

Figura 3.7 Función de correlación de dos puntos S_j durante el proceso de reconstrucción de la muestra S800X.55

Figura 3.8 Error promedio del proceso de recocido simulado (SA); a) resultado de las muestras D30 y D70; b) resultados para las muestras S13kX y S800X.56

Figura 3.9 Entropía topológica para diferentes planos de un muestra ejemplo: a) microestructura con barras alineadas; b) microestructura caracterizada mediante diagramas de Voronoi con TS= 0; c) acercamiento a la microestructura caracterizada, donde se observa el orden de las fases; d) microestructura agitada aleatoriamente; e) microestructura caracterizada mediante diagramas de Voronoi con una TS= 0.18; f) acercamiento a la microestructura caracterizada donde se observa la deformación de los polígonos.57

Figura 3.10 Comparación de TS de la fase Matriz en función de los momentos *ISA* de la reconstrucción; a) TS vs *ISA* para las muestras D y b) TS vs *ISA* de las muestras E y S.58

Figura 3.11 Promedio de la eficiencia de carga e_k (%) de la fase Matriz (j_1) vs *ISA*. a) sistemas D20-D40; b) sistemas E20-40; c) sistemas D50-D82 y d) sistema E50-E80 y S.....59

Figura 3.12 Promedio e_k de la fase Dispersión (j_0) vs *ISA*; a) sistemas D20-D50; b) sistemas E20-E40; c) sistemas D50-D82 y d) sistemas E50-E80 y S.60

Figura 3.13 Promedio de e_k (%) en función de la entropía topológica, a) e_k (%) para los sistemas D analizados en la fase matriz; b) e_k (%) para los sistemas E y S en la fase matriz; c) e_k (%) para los sistemas D en la fase de dispersión y d) e_k (%) para los sistemas E y S en la fase de dispersión.....61

Figura 3.14 Efecto de la fracción superficial sobre la respuesta de e_k (%) para todos los sistemas.62

Figura 3.15. Metodología del cálculo del coeficiente efectivo de transporte, coeficiente de difusión Knudsen y difusión efectiva en las microestructuras estudiadas.	65
Figura 3.16 Función de correlación tamaño de poro (TP) en la fase porosa de las microestructuras estudiadas (E20-E80).....	66
Figura 3.17.- Distribución de tamaño de poro de las microestructuras estudiadas E20 - E80.	67
Figura 3.18 Radio promedio de poros comparados con porosidad de las muestras E20-E80.	68
Figura 3.19 Coeficiente de difusión Knudsen DKn y Difusión efectiva ($DEff$) en relación a los radios de poro promedio.....	68
Figura 3.20 Coeficiente de difusión Knudsen y coeficiente de difusión efectiva en relación a la porosidad de las microestructuras estudiadas E20-E80.	69
Figura 3.21 Coeficiente efectivo de transporte ek (%) de la fase porosa en función de la porosidad de las microestructuras E20-E80.....	71
Figura 3.22 Coeficiente efectivo de transporte ek (%) de la fase porosa en función de la porosidad de las microestructuras de la capa catalítica E20-E80..	71
Figura 3.23 Coeficiente de difusión efectiva $DEff$ y coeficiente de difusión Knudsen (DKn) en función del coeficiente efectivo de transporte ek (%) de la fase porosa de la capa catalítica.	72

RESUMEN

En este trabajo de investigación se analizó la influencia de la entropía topológica (TS), coeficiente de difusión Knudsen (D_{Kn}) y el coeficiente de difusión efectiva (D_{Eff}) en el coeficiente efectivo de transporte (CET) de materiales bifásicos de dos dimensiones (2D). La metodología propuesta estudia un sistema de barras alineadas que evoluciona a un sistema heterogéneo estocástico. Se utilizan imágenes de capas catalíticas sintéticas generadas mediante algoritmos computacionales e imágenes experimentales del microscopio electrónico de barrido. La variación microestructural es impuesta por momentos estadísticos de reconstrucción por simulated annealing (SA). La variación microestructural es caracterizada por medio de la entropía topológica aplicada en diagramas de Voronoi de los sistemas estudiados. Los coeficientes difusivos con caracterizados mediante los diámetros de poro de los sistemas estudiados. Por su parte, el CET es determinado numéricamente por el método de volúmenes finitos y generalizado por una eficiencia de transporte de carga (ek). Los resultados obtenidos muestran que ek disminuye cuando TS aumenta. Por ejemplo, para la fracción superficial 80%, en el sistema particulado de diámetro $D=1$, $ek=50.81\pm 0.26\%$ @ $TS=0.27\pm 0.002$; cuando el sistema tiene una distribución de aglomerados similar a una imagen SEM, $ek=45.69\pm 0.60\%$ @ $TS=0.32\pm 0.002$. Por otro lado a medida que la porosidad y los diámetros de poro del material incrementan estos influyen directamente en los coeficientes difusivos y de transporte, a 20% de porosidad $D_{Kn} = 3.39\times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_{Eff}= 3.03\times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y para una porosidad de 80% $D_{Kn}=22.37\times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_{Eff}= 12.61\times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La metodología propuesta puede ser aplicada como herramienta de diseño para mejorar el ETC en materiales heterogéneos estocásticos

ABSTRACT

In this research work, the influence of topological entropy (TS), Knudsen diffusion coefficient (D_{Kn}) and effective diffusion coefficient (D_{Eff}) on the effective transport coefficient (ETC) of two-dimensional (2D) two-phase materials were analyzed. The proposed methodology studies an aligned rod system evolving to a stochastic heterogeneous system. Synthetic catalytic layer images generated by computational algorithms and experimental scanning electron microscope images are used. The microstructural variation is imposed by statistical moments of reconstruction by simulated annealing (SA). Microstructural variation is characterized through topological entropy applied on Voronoi diagrams of the studied systems. The diffusive coefficients are characterized by employing the pore diameters of the studied systems. On the other hand, the CTE is determined numerically by the finite volume method and generalized by a charge transport efficiency (ek). The results obtained show that ek decreases as TS increases. For example, for the 80% surface fraction, in the particulate system of diameter $D=1$, $ek=50.81 \pm 0.26\%$ @ $TS=0.27 \pm 0.002$; when the system has an agglomerate distribution similar to an SEM image, $ek=45.69 \pm 0.60\%$ @ $TS=0.32 \pm 0.002$. On the other hand, as the porosity and pore diameters of the material increase these directly influence the diffusive and transport coefficients, at 20% porosity $D_{Kn} = 3.39 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_{Eff} = 3.03 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and for 80% porosity $D_{Kn} = 22.37 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_{Eff} = 12.61 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The proposed methodology can be applied as a design tool to improve the ETC in stochastic heterogeneous materials.

INTRODUCCIÓN

La celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) es el tipo más común de celdas de combustible, las cuales son consideradas como una promesa en la tecnología de energía verde. Esta celda convierte directa y eficientemente la energía química almacenada en el hidrógeno a energía eléctrica, siendo el agua el principal subproducto [1]. Por lo tanto, las PEMFC muestran un gran potencial para reducir el consumo de energía, las emisiones contaminantes y la dependencia a los combustibles fósiles [1,2]. Desde las últimas dos décadas, los científicos han realizado esfuerzos considerables para mejorar y avanzar en la investigación fundamental sobre las PEMFC para lograr productos comercializables. Gran parte de los principales desafíos en las PEMFC están relacionados con el rendimiento y la eficacia de la capa catalítica (CL, Catalyst Layer).

La CL es una región pequeña y delgada donde se producen reacciones electroquímicas, así como importantes procesos de transporte, que en gran medida determinan el rendimiento general de la celda [3]. La CL de una PEMFC generalmente está compuesta por cuatro fases: aglomerados de carbón, electrólito, partículas catalíticas y poros. Los aglomerados de carbón proporcionan vías eléctricas y soportan las partículas catalíticas, típicamente platino (Pt) o aleaciones de Pt. Estos también contienen los poros primarios a través de los cuales los gases y el agua fluyen. El electrólito, generalmente el ionómero llamado Nafion, une los aglomerados de carbón, proporciona vías para la conducción protónica y difusión del oxígeno hacia la superficie del catalizador. Los poros secundarios son los espacios formados entre los aglomerados y provee rutas primarias para el oxígeno y el agua en fase líquida o gaseosa. Además, la morfología de la CL tiene influencia en el transporte de los reactantes y de los productos, que a su vez tiene un fuerte impacto en la actividad de los sitios catalíticos y en el rendimiento general de la CL [4].

Desde el punto de vista experimental, 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 escasas. A la fecha, pocos trabajos han sido enfocados a explicar científicamente la correlación “microestructura–desempeño” del electrodo. Resaltando con esto la demanda científica y tecnológica de estudios teórico–experimentales como el que se pretende desarrollar en este trabajo doctoral. Desde el punto de vista teórico,

diversos autores han implementado el modelado y simulación como herramienta de estudio y diseño de electrodos [5,6]. Dentro de esta línea de investigación la reconstrucción estocástica ha sido exitosamente empleada en la simulación del electrodo de una PEMFC [2–4,7–9]. Esta técnica de simulación permite la definición de los elementos que componen al electrodo, desde escalas milimétricas hasta escalas nanométricas, facilitando de esta forma el diseño de microestructuras y/o el estudio de teorías de funcionamiento. Comparando los métodos experimentales con los teóricos la simulación presenta algunas ventajas: (1) los costos destinados a la investigación son menores, (2) es una herramienta poderosa para el diseño de novedosos electrodos más eficientes y, (3) ofrece la posibilidad de entender con detalle los fenómenos que ocurren dentro de la microestructura.

En este trabajo se desarrolló e implementó métodos numéricos para el estudio de las microestructuras, específicamente de materiales diseñados para su empleo en electrodos de una PEMFC. El estudio numérico incluyó el desarrollo de técnicas de reconstrucción estocástica para el análisis microestructural y técnicas de simulación de fenómenos de transporte para la determinación de propiedades físicas efectivas (coeficientes efectivos de transporte). El nuevo conocimiento generado puede ser usado para explicar científicamente la correlación “microestructura–desempeño” del electrodo. Este conocimiento microestructural generado es capaz de ser implementado en estrategias de optimización tecnológica y/o estudio científico, de particular relevancia para la tecnología de celdas de combustible, se identificarán a priori los siguientes retos científicos: aumentar la densidad de potencia, reducir la cantidad de catalizador y/o establecer condiciones de operación óptimas.

JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de materiales con propiedades físicas que permitan optimizar los fenómenos de transporte en electrodos electroquímicos representa una línea de investigación con grandes perspectivas científicas y tecnológicas. De manera específica, los electrodos de una PEMFC son materiales compuestos, constituidos por partículas dispersas en una matriz aleatoria, cuatro fases pueden ser identificadas: electrocatalizador, soporte de electrocatalizador, electrólito disperso y poros. Debido a esta complejidad, la efectividad de las propiedades físicas de estos electrodos depende significativamente de su microestructura. A su vez, las propiedades físicas efectivas del electrodo condicionan la respuesta global de la PEMFC. El estudio de la microestructura de los materiales y los composites pueden ser realizados mediante técnicas experimentales y numéricas. Bajo estas premisas, el trabajo de investigación de esta tesis doctoral propone el desarrollo de nuevas metodologías teóricas, que permiten el estudio en escalas micro y nanométricas de las propiedades físicas efectivas de electrodos de una PEMFC. Consecuentemente, los resultados de este trabajo promoverían el desarrollo de celdas de combustible más eficientes.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se describen los antecedentes indispensables para el estudio teórico de la capa catalítica (CL). Se inicia desde las generalidades de la celda de combustible tipo PEM, abordando sus componentes y haciendo énfasis en la capa catalítica. Se presentan las definiciones y antecedentes de la reconstrucción estocástica de materiales porosos para el estudio de los componentes de la CL. Posteriormente se presentan los fundamentos teóricos para el cálculo de los coeficientes efectivos de transporte, la entropía topológica y la difusión en los medios porosos.

1.1 Celdas de combustible tipo PEM

Las celdas de combustible tipo PEM están constituidas principalmente por una membrana de intercambio protónico ensamblada entre dos electrodos porosos a base de carbón y utilizando platino (Pt) como catalizador. Las PEMFC son la tecnología de celda de combustible más prometedora debido a su baja temperatura de funcionamiento, mínimo ruido, por su capacidad de inicio rápido, peso ligero y alta densidad de potencia [10]. Estas celdas han sido desarrolladas para su uso como pequeños generadores de potencia distribuidos en hospitales, hoteles y edificios de oficinas debido a su diseño compacto (1kW-5 MW) [11–14]. También han sido utilizadas en dispositivos electrónicos portátiles como laptops, teléfonos celulares y grabadoras de video, debido a que son más pequeñas y ligeras que las baterías, tienen un funcionamiento más prolongado y un tiempo de respuesta más rápido en comparación con las baterías, y no necesitan recargarse de la red (20-100 mW) [15].

Aunque las PEMFC han alcanzado la fase de demostración y comienzan la fase de comercialización, aún no han superado una amplia gama de desafíos que están frenando su mercantilización. En la actualidad, la investigación se centra principalmente en mejorar su rendimiento mientras se reduce el costo al disminuir la cantidad de catalizador de Pt, así como el desarrollo de materiales alternativos y baratos para las membranas y platos bipolares, realizando análisis de sistemas de estado estacionario e hibridación de sistemas con PEMFC [14].

Las celdas de combustible tienen una variedad de ventajas cuando son comparadas con fuentes convencionales de energía como motores de combustión interna, así como con otras fuentes de energía renovable. Las principales ventajas son [10]:

- Comparada con otras fuentes de energía, las celdas presentan mayor eficiencia.
- Operación silenciosa.

- Está completamente libre de contaminación durante su funcionamiento, ya que el agua es el único residuo que se genera.
- El mantenimiento que requiere es mínimo, ya que no presenta partes móviles.

A continuación, se detalla la función de cada uno de los componentes que conforman la celda de combustible.

Placas bipolares.

Las placas bipolares (BP) se encargan del transporte de los reactantes (combustible y oxidante) hacia los sitios reactivos del ensamble membrana electrodo (MEA). Las BP son de los componentes más críticos de las celdas por varias razones. Primero, las BP representan el 70% del peso de la celda de combustible y el 60% del costo total. Segundo, las BP son las entradas de la celda y juegan un rol vital en el transporte del fluido a través de las capas microporosas y también en el transporte de carga a través del medio conductor. Tercero, las BP también asisten en el manejo del agua de la celda [16,17] .

Las BP están localizadas en ambos lados de la MEA y conectan cada celda con la otra, en una configuración de *stack*. Además, los reactantes son distribuidos de forma uniforme sobre el área activa de la celda a través de los microcanales. Los microcanales deben ser diseñados de tal forma que generen una distribución uniforme de concentración, presión y velocidad para que la celda pueda ofrecer su mejor desempeño [18].

En adición, los materiales utilizados para la manufactura de BP usualmente son: platos de grafito, platos de metal como acero y aluminio, y compuestos de grafito y polímero.

Canales de flujo de gas, canales de enfriamiento.

Canales de flujo de gas (GFCs, Gas Fuel Cells) son componentes importantes en las PEMFC, suministran y distribuyen el hidrógeno y oxígeno reactante para las reacciones y eliminan el agua. Están situadas dentro de las placas bipolares [19]. Los BP pueden tener diferentes configuraciones en los campos de flujo, en la figura 1.1 se presentan algunas de las más comunes.

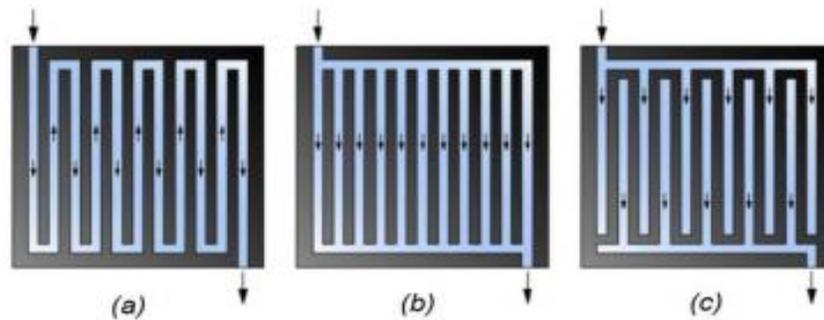


Figura 1.1 Campos de flujo convencionales: a) serpentin, b) canales paralelos c) interdigitado [19].

Capa difusora de gas.

Las capas difusoras de gas (GDL, gas diffusion layer) son medios porosos que sirven como uno de los componentes del electrodo para el ensamble MEA (Membrane Electrode Assembly) en las PEMFC. La función principal de las GDL es la permeación del gas hacia la capa catalítica (CL) y remover el agua durante el funcionamiento de la celda de combustible [20]. GDL es una capa porosa compuesta de fibras de carbón orientadas aleatoriamente que pueden estar tejidas o no [2,21]. Los grosores típicos de las GDL se encuentran entre 200 y 400 μm , con un diámetro de fibra de 7-10 μm [22]. En esencia, las GDL deberían transportar eficientemente los gases reactantes del canal de flujo hacia la capa catalítica, poseer una alta conductividad electrónica, tener una superficie con buen contacto eléctrico, así como una característica de humectación adecuada para aplicaciones de bajas temperaturas [2,23].

Membrana de intercambio protónico.

La membrana es uno de los componentes esenciales en la PEMFC, generalmente está localizada entre las capas catalíticas. La membrana permite el paso de los protones del electrodo negativo (ánodo) hacia el electrodo positivo (cátodo). Además de estas características, la membrana debe de tener una excelente estabilidad térmica, debe ser conductora de iones y tener una permeabilidad a los gases y químicos [24]. Nafión®, Aciplex®, Fermion® y Gore-Select® son las membranas que comúnmente se utilizan en las celdas PEM.

1.2 Capa catalítica

La capa catalítica es uno de los componentes principales de las celdas PEM. En este componente es donde se lleva a cabo la oxidación del hidrógeno (HOR) y la reducción del oxígeno (ORR), reacciones del ánodo y cátodo respectivamente. Es importante resaltar que en la CL existen todas las especies y ocurren todos los fenómenos de las PEMFC, usualmente la CL es muy delgada (cerca de 10 μm) [25]. En la figura 1.2 se presentan algunas características de la capa catalítica.

La capa catalítica en las PEMFC usualmente está compuesta de cuatro fases: carbón, electrólito, partículas catalíticas y poros. El carbón provee al electrón los caminos y provee soporte a las partículas catalíticas, generalmente platino (Pt) o aleaciones de Pt. Los aglomerados también contienen poros, a través de los cuales pueden fluir gases y agua líquida. El electrólito, típicamente ionómero perfluorosulfonado (PFSI), mejor conocido como Nafion, se une al carbón, y proporciona el camino para la conducción protónica y la difusión del oxígeno hacia la superficie catalítica [26]. Los poros son el espacio formado entre las aglomeraciones y representan los caminos principales para el oxígeno y agua en gas o en fase líquida. La morfología de la CL influye en el transporte de los reactantes y productos, que a su vez tiene un fuerte impacto en la actividad de los sitios catalíticos y sobre todo en el desempeño de la CL, particularmente a altas densidades de corriente en capas catalíticas con baja concentración de Pt [4].

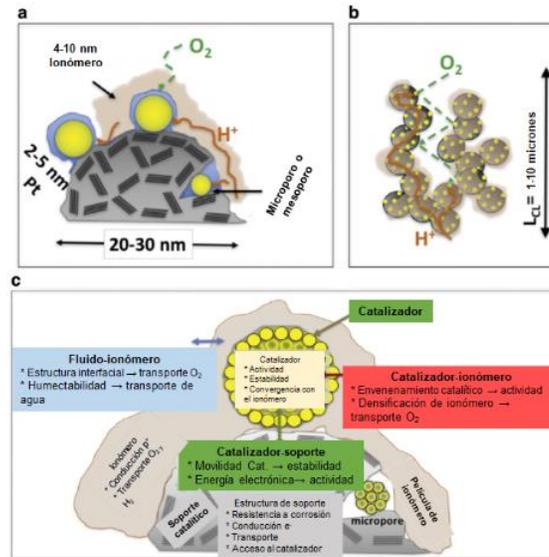


Figura 1.2 Representación de la estructura de la CL comprendida por poros de carbón con micro dominios gráfiticos, nanopartículas de Pt en la superficie y micro poro obstruido por una película de ionómero; b) transporte de oxígeno y protones en la CL; c) resumen de interacciones entre los materiales que constituyen la CL, características estructurales clave, y su impacto en el transporte y la reacción [27].

Las propiedades físicas y electroquímicas (coeficientes efectivos de transporte y sitios catalíticos activos) de la CL dependen a gran escala de la microestructura. Desde la perspectiva estructural, existen dos aspectos importantes: 1) la trayectoria del transporte de masa, electrones y protones debe ser continua y con la menor tortuosidad posible. 2) el electrocatalizador debe estar en contacto directo con el conductor eléctrico y el conductor protónico, esta unión de materiales es indispensable para que la capa catalítica funcione eficientemente [28].

1.3 Simulación y técnicas numéricas

Las celdas de combustible son dispositivos complejos y su funcionamiento es asociado con distintos fenómenos que ocurren simultáneamente: fenómenos mecánicos, físicos y electroquímicos. Una comprensión clara de estos fenómenos permitirá una mejoría en el funcionamiento, así como en el aumento de la eficiencia en las celdas de combustible, y por lo tanto disminuir los costos de manufactura. En términos generales, la simulación es la acción de estudiar mediante un modelo numérico y bajo ciertas hipótesis, un sistema y sus fenómenos. Por otro lado, un modelo numérico es una representación matemática de un fenómeno físico. Dentro de esta generalidad se incluyen un conjunto de ecuaciones diferenciales, condiciones iniciales y de frontera, las cuales definen los procesos de transporte. Este proceso de solución de ecuaciones, implica el uso de métodos aproximados iterativos que son implementados en

algoritmos de cómputo (reconstrucción estocástica, coeficiente de correlación de dos puntos, de trayectoria lineal, tamaño de poro) [24,28].

En las PEMFC los modelos pueden ser delimitados, enfocándose en diferentes fenómenos físicos y/o diferentes componentes de la celda [29]. La simulación de PEMFC presenta ventajas sobre las técnicas experimentales, algunas de ellas son: 1) los costos destinados a investigación son menores, 2) es una herramienta poderosa para el diseño de dispositivos eficientes, 3) ofrece la posibilidad de entender con detalle los fenómenos de transporte que ocurren dentro de la celda. Los modelos numéricos pueden ser clasificados por el método que utilizan, dimensión o el objetivo del modelado; entre los cuales están los modelos analíticos, que a su vez se pueden clasificar de una, dos o tres dimensiones. También son conocidos los modelos semiempíricos que se suelen dividir en modelos dinámicos y modelo de dos fases. Por último, los modelos teóricos [24,29–33], estos son subcategorizados con base a la estrategia de solución en multidominio o dominio único.

Además, el estudio de las PEMFC a través de la simulación presenta varias ventajas científicas debido a que diversos procesos pueden ser estudiados con gran detalle. Sin embargo, la validación de los resultados no ha sido establecida, y existen varios 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 CL, procesos transitorios y la degradación por diferentes fenómenos [28]. En el último lustro se han publicado trabajos sobre la simulación de PEMFC que muestran las principales tendencias. Se pueden clasificar de acuerdo a las siguientes líneas de investigación:

- **Degradación.** Estudios enfocados en entender el deterioro de los componentes de las PEMFC, las membranas, capas catalíticas, platos bipolares, canales de flujo y capas difusoras de gas, con base a su influencia en la durabilidad, eficiencia y rentabilidad de las celdas de combustible [34–39].
- **Diseño de campos de flujo.** Son estudios centrados en analizar numéricamente la influencia de la geometría de los canales de flujo en la eficiencia de las celdas [32,40–46].
- **Manejo de agua dentro de la celda.** A través de estrategias de simulación, estudian la distribución y manejo de agua en los componentes de la celda, así como el efecto que tienen en el desempeño de la celda [47–51].
- **Estudio de la capa catalítica.** Estrategias de simulación para determinar la influencia de diferentes características microestructurales en capas porosas y su impacto sobre los coeficientes efectivos de transporte [3,4,7,9,28,52,53].

La CL es uno de los componentes más críticos e importantes en el funcionamiento de las PEMFC. Cuando se estudian los fenómenos de transporte en celda completa, la CL puede ser analizada desde diferentes enfoques. Cuando la simulación es la predicción del desempeño de los campos de flujo, es común resumir la CL a un elemento monofásico [28]. Para detallar el funcionamiento de la CL se debe tomar un enfoque de aproximación matemática basado en la hipótesis de que la CL es un medio heterogéneo compuesto de aglomerados [54,55], en este caso la aproximación de Bruggeman es la más popular. No obstante, la mejor forma de detallar la estructura, así como el funcionamiento de la CL es con la “reconstrucción estocástica”. Esta técnica permite el análisis de los procesos internos de la CL y también ofrece la optimización de los fenómenos mediante la definición de la microestructura, es decir, puede ser implementada para revelar el comportamiento de la CL y/o para diseñar nuevas micro-estructuras con mejores coeficientes de transporte [28,52].

1.4 Materiales heterogéneos

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, una fase se refiere a un dominio identificable con propiedades particulares al resto de las otras fases que componen el medio (es decir, huecos, gases, líquidos, sólidos o estructuras representativas). Cuando las fases que componen al material heterogéneo no están ordenadas estos materiales suelen llamarse “Materiales Heterogéneos Aleatorios” (MHA) [28].

La heterogeneidad surge del hecho de que una CL está constituida por diferentes fases, siendo una fase un dominio identificable con sus propias propiedades particulares que la diferencian de las otras fases que constituyen la CL [52].

Las propiedades macroscópicas que caracterizan un MHA son fuertemente afectadas por las características intrínsecas de las fases, las fracciones volumétricas de su composición y la estructura de los elementos. Por esta razón, es necesario definir un Coeficiente Efectivo de Transporte (CET) de un MHA como el coeficiente de proporcionalidad que caracteriza el dominio del material. Contar con el valor correcto del CET es indispensable para dimensionar dispositivos o procesos. Para un MHA formado por M fases, su CET general K_e es:

$$K_e = f(K_1, K_2, \dots, K_M; \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n; \Omega) \quad (1-1)$$

Donde el subíndice de las variables indica la fase en cuestión, K es la constante de proporcionalidad de la fase, ϕ la fracción volumétrica de la fase y Ω la información microestructural del medio [28,52,56]. Generalmente la información microestructural de un MHA no es una relación simple. La figura 1.3 esquematiza la relación que existe entre la microestructura de un MHA con el CET [28,56].

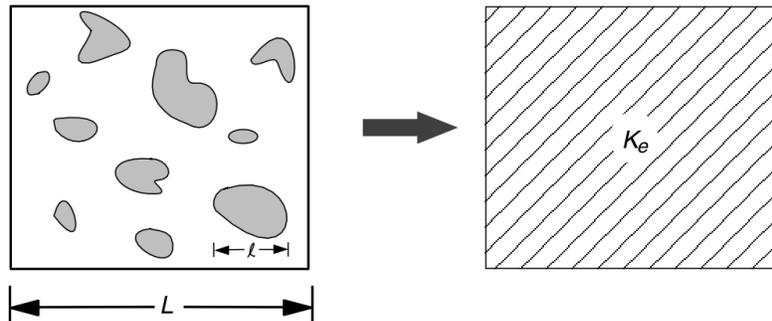


Figura 1.3 Propiedades macroscópicas a partir del estudio microestructural [56].

El valor correcto de CET es indispensable para una simulación numérica adecuada de los sistemas compuestos por uno o más componentes con características de medios heterogéneos.

Un valor incorrecto del CET alterará los resultados y, en consecuencia, proporcionará una interpretación incorrecta de los fenómenos de transporte [52].

Existen diferentes relaciones matemáticas para determinar los CET's. Garnett desarrolló una relación para determinar propiedades ópticas de dispersiones de esferas uniformes diluidas y posteriormente, Bruggeman extendió el modelo a sistemas con dispersiones aleatorias de partículas esféricas con un mayor rango de tamaño [57,58]. Sin embargo, la mejor metodología para estudiar detalladamente y con mejor incertidumbre la relación "microestructura – CET", es mediante la representación del material en 3D [28].

En la actualidad ya existen técnicas que proporcionan una digitalización en 3D de una muestra (microtomografía de rayos X o microtomografías de resonancia magnética [59–61]), las cuales aún presentan una resolución limitada, la tecnología es costosa y los procesos son complicados. En varios casos, la única técnica posible de aplicar para la caracterización de una microestructura es la fotomicrografía, es decir obtener imágenes superficiales en 2D. En esta técnica, se utilizan recursos computacionales para interpretar la información disponible en 2D y/o de la fenomenología de formación del material, para su reconstrucción en 3D.

1.5 Reconstrucción estocástica

Generalmente la reconstrucción de microestructuras en 3D de MHA, a partir de fotomicrografías en 2D, es un trabajo que se ha venido desarrollando en las últimas décadas. Dicho método es comúnmente referido como “reconstrucción estocástica” [28]. Uno de los primeros procedimientos desarrollados está basado en la aplicación de filtros Gaussianos [62]. Este método de filtros Gaussianos es capaz de generar microestructuras aleatorias usando información estadística de bajo orden obtenida de imágenes en 2D. Para este método son utilizados los siguientes pasos principales: 1) generación de los campos Gaussianos, 2) transferencia del campo Gaussiano por un filtro lineal, 3) transferencia por un filtro no lineal [62,63]. En 1992 Adler et. al.[61], implementaron la transformada de Fourier en el segundo paso y condiciones de frontera periódicas para refinar y hacer este método más eficiente. La desventaja que presenta este método de filtros Gaussianos es que 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 [28].

Un método más flexible es el denominado Reconstrucción Estocástica Annealing (REA), el cuál fue desarrollado por Hazlett [64]. Este método es más eficiente que el de filtros Gaussianos debido a que permite incluir una variedad de funciones estadísticas, 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 [65].

1.5.1 Reconstrucción estocástica de la capa catalítica (CL)

Para ayudar a que ocurra la reacción electroquímica, la CL en celdas PEM se define como un medio poroso trifásico compuesto de: 1) ionómero (comúnmente Nafion) para preparar un camino en la conducción de protones; 2) partículas de Pt soportadas en carbón para acelerar la reacción electroquímica y también para proporcionar conducción de electrones; y 3) poros para que los reactivos se dispersen y los productos se drenen [66].

En la literatura, han sido reportados algunos trabajos de reconstrucción estocástica de CL. Estos se realizan a través de técnicas como: el método de campo Gaussiano aleatorio propuesto por Want et. al. [67], el método de recocido basado en esferas de Kim y Pitsch [65], el método de

esferas aleatorias de carbón [68] y el método de reconstrucción basado en el procedimiento de síntesis específico empleado en la fabricación de una CL.

En 2009 Mukherjee et. al. [69], emplearon el método de campos Gaussianos para la reconstrucción de una CL. En su investigación la CL fue definida como una estructura de dos fases (poros y sólidos) que está compuesta del espacio vacío y de la matriz sólida. La idea básica adoptada del proceso de reconstrucción estocástica fue que una estructura porosa y compleja puede ser delineada por una función de fase binaria, considerando el valor cero como el espacio de un poro y el valor unitario como la matriz sólida [70]. La información estadística de bajo orden y la función de auto correlación de dos puntos fue utilizada satisfactoriamente para cuantificar la aleatoriedad intrínseca de la función de cada fase [70]. La técnica de construcción utilizada para realizar la estructura 3D de la CL comenzó con el uso de la distribución Gaussiana y fue filtrada con la función de correlación de dos puntos y posteriormente se encontró el umbral de porosidad. La función de correlación fue empleada sobre una imagen 2D correspondiente a una micrografía TEM (Transmission Electron Microscopy) de la CL. La porosidad se evaluó utilizando los datos de carga másica de los componentes de la CL que se emplearon durante la fabricación [71]. En la figura 1.4 (a) se muestra la reconstrucción de la microestructura típica de una CL, recubierta por una membrana con una porosidad nominal del 60% y un espesor de 10 μm . La distribución a través del plano de la fracción del promedio del volumen del poro entre el volumen del electrolito indica el perfil de tortuosidad local en todo el espesor del electrodo. Debido al uso de distribución Gaussiana solo se utilizan funciones de correlación de dos puntos para caracterizar medios porosos aleatorios.

Hacia una mejora de la reconstrucción de la CL, Kim y Pitsch [65] presentaron un método de annealing basado en esferas. La microestructura de la CL depende de la preparación de la tinta catalítica y los procesos de recubrimiento.

Wu y Jiang [72], mostraron una CL reconstruida con un annealing basado en esferas no uniformes [73]. En este método, definieron la CL como una estructura que comprende tres fases de la fase electrónica mixta (es decir, la fase Pt/C), la fase electrolítica y la fase porosa. También, asumieron que la CL es un medio poroso estadísticamente homogéneo e isotrópico. Reconstruyeron una parte de la CL con un volumen de $200 \times 200 \times 200 \text{ nm}^3$ con 1,000,000 elementos cúbicos equivalentes, partículas esféricas de Pt/C fueron colocadas al azar dentro del volumen definido, con límites periódicos para satisfacer una fracción de volumen específica del 35%. Los radios de las esferas se ajustaron a una curva de distribución de tamaño de partícula especificada previamente a través de un generador de números aleatorios con un diseño especial. La

distribución Gaussiana fue seleccionada para realizar la distribución de partícula mencionada. Los tamaños de las partículas estuvieron en un rango de 10-30 nm, el tamaño promedio de la partícula principal fue de casi 20 nm. Finalmente añadieron la fase del ionómero a la configuración de reconstrucción de la CL y determinaron la importancia estructural y las propiedades de transporte de los electrodos reconstruidos.

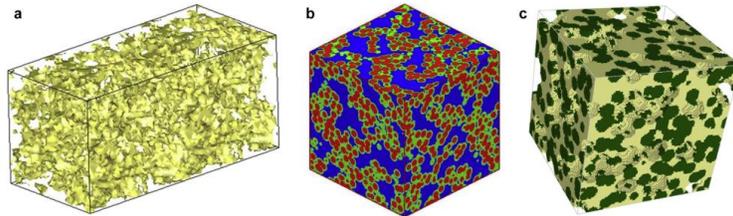


Figura 1.4 Visualización de CL reconstruidas estocásticamente; a) Reconstrucción estocástica por Mukherjee et. al. [69] (amarillo o gris: solido); b) Reconstrucción estocástica por Kim y Pitsch [65] (azul: fase gaseosa, verde: fase electrólito, rojo: Pt/C); c) Reconstrucción estocástica por Wu y Jiang [72] (transparente: poros, verde oscuro: partículas de Pt/C, amarillo oscuro: electrólito/ionómero) [66].

Kang et. al. [4], presentaron un método de reconstrucción estocástica para la CL de las PEMFC enfocado a una reconstrucción personalizada, donde la CL presenta una baja carga de Pt y la microestructura puede influenciar substancialmente el desempeño de la celda. Utilizaron el método de annealing simulado basado en esferas para generar las microestructuras de la CL con propiedades estructurales específicas y controlables para los aglomerados, ionómero y Pt. Las estructuras de aglomerados se controlaron empleando una correlación de dos puntos, función utilizada en annealing simulado. Encontraron que el método desarrollado puede controlar la microestructura de la CL especificando varias propiedades estructurales de interés, lo que permitió investigar el rendimiento de la estructura, y la relación en las simulaciones de poro. Su nuevo desarrollo está enfocado en generar estructuras de ionómero más realistas, controlando la distribución del Pt y su utilización, considerando la heterogeneidad en los parámetros estructurales. Concluyeron que la microestructura puede influir sustancialmente en el desempeño de la celda. La figura 1.5 presenta estructuras 3D de cuatro muestras de CL de $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ con diferentes magnitudes de tamaño del aglomerado.

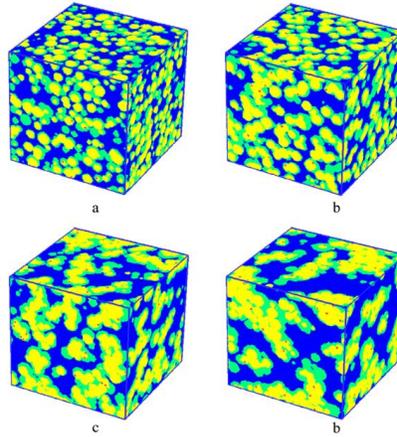


Figura 1.5 Reconstrucciones 3D de CL con diferentes magnitudes de tamaño del aglomerado, a) $d=40$ nm, b) 65 nm, c) $d=90$ nm y d) $d=120$ nm [4].

En investigaciones recientes realizadas por Salomov et. al. [74], el procedimiento de reconstrucción de la microestructura de la CL se presentó para un parámetro de porosidad dado de 0.5-0.6 considerando la aglomeración de las partículas de carbón. Con el algoritmo inicial colocaron aleatoriamente esferas de radio fijo en un dominio computacional, el número de esferas fue definido con base al valor de porosidad. El dominio computacional adoptado para su simulación fue un cubo con tres bordes iguales de longitud L . Sin embargo, encontraron que la simulación a escala de poros con un flujo monofásico en la CL reconstruida refleja un valor de permeabilidad de $1.074 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ lo cual es tres órdenes de magnitud más pequeño que el valor real ($1 \times 10^{-13} \text{ m}^2$). Concluyeron que tal inconsistencia se debe al supuesto de que las partículas de soporte de carbón se encuentran distribuidas homogéneamente en la CL. Una exploración más precisa denotó que las partículas de carbón estaban asociadas en grupos de alguna manera caracterizados. Por lo tanto, modificaron su algoritmo de reconstrucción con las siguientes suposiciones:

- a) Un grupo de partículas de soporte de carbón tienen una forma elipsoidal y contienen partículas esféricas.
- b) Los grupos tienen formas irregulares creadas por la generación aleatoria de los semi ejes A y B elipsoidales, mientras que el tercer semi eje C se calcula de tal manera que el promedio del volumen del grupo permanezca constante.
- c) Las partículas esféricas de carbón llenan grupos al azar.
- d) La orientación del elipsoide aleatorio es lograda por la rotación aleatoria en los tres ejes de coordenadas.

Basado en estas suposiciones, presentaron un algoritmo de reconstrucción para una CL conformado por los siguientes pasos:

- 1.- Las coordenadas de los centros del elipsoide son generados aleatoriamente.
- 2.- Las coordenadas de los centros de las esferas de carbón se generan aleatoriamente. Se utiliza la teoría de percolación.
- 3.- Se repiten los pasos por cada número de grupos.

Basado en el grado de agrupamiento, la reconstrucción de la CL a través de los pasos anteriores condujo a un modelo morfológico que ciertamente coincide con los datos de permeabilidad experimental. Sin embargo, se observó sobreestimaciones de los agrupamientos que fueron mitigados por la redistribución del catalizador de Pt dentro de la CL. En la tabla 1.1 se presenta una recopilación de trabajos enfocados en la reconstrucción estocástica de microestructuras aplicadas en simulaciones a escala de poros de celdas de combustible tipo PEM.

Tabla 1.1. Estado del arte de la reconstrucción estocástica en PEMFC.

Autor	Parte reconstruida	Método de reconstrucción estocástica	Detalles	Año
Mukherjee et. al. [69]	Papel carbón GDL y capa catalítica	✓	Método de campos aleatorios Gaussianos. Estudian la influencia de la estructura del poro y el transporte de agua en la capa catalítica y en la GDL.	2009
Kim et. al. [65]	Capa catalítica	✓	Método Annealing para optimizar el problema de reconstrucción. Utilizan el método de Boltzman para evaluar la difusividad efectiva en la capa catalítica reconstruida.	2009
Barbosa et. al. [75]	Capa catalítica	✓	Reconstrucción estocástica annealing, funciones de correlación (dos puntos, trayectoria línea). Resuelve por volúmenes de control finito.	2011
Barbosa et. al. [3]	Capa catalítica	✓	Crea las estructuras mediante códigos, va cambiando el rango del ionómero de 20-80%, porosidad de la CL 20-50. Reconstrucción estocástica annealing, funciones de correlación (S2F, LPF), función tamaño de poro. Resuelve por volúmenes de control finito.	2011

Zamel et. al.[76]	GDL de papel de carbón, capa micro porosa y capa catalítica	✓	Utilizan reconstrucción estocástica para generar modelos tridimensionales reconstruidos de una capa micro porosa, para conocer la influencia de la porosidad y determinar el coeficiente de difusión y la conductividad térmica. Generan imágenes 2D a partir de un algoritmo y utilizan la función de distribución de tamaño poro.	2012
Wu and Jiang [72]	GDL papel carbón y capa catalítica	✓	Modelo de Boltzman para calcular los coeficientes efectivos de transporte (conductividad eléctrica, térmica y la difusividad de las especies en las GDL y CL reconstruidas). Modelo de recosido simulado. Función de correlación de dos puntos.	2014
Salomov et. al. [74]	GDL papel carbón y capa catalítica	✓	Algoritmo basado en agrupamiento de partículas de carbón. Simulación en escala de poros de microestructuras en tres dimensiones, simulación de flujo de fluidos para calcular la permeabilidad por el método de Boltzman. Técnicas CFD. Reconstrucción a partir de imágenes 2D SEM.	2014
Chen et. al. [77]	CL sin Pt	✓	Investigan el coeficiente efectivo de transporte del oxígeno dentro de la CL. Usando el modelo de Boltzman para simulación a escala de poro.	2015
Gao et. al. [78]	Capa catalítica	✓	Modelado de diferentes estructuras geométricas de los aglomerados de la CL, reconstrucción estocástica y simulación del impacto en la reducción de oxígeno en las CL con diferente morfología. Se asume la misma carga catalítica para todos los casos.	2016
Barbosa et. al. [7]	Capa catalítica	✓	Código que reconstruye la CL en 3 escalas (M3: interior de los macro-aglomerados; M2: estructuras compuestas de macro aglomerados y microporos; M1 cuenta los mesoporos) para determinar la importancia en el estudio.	2016

Barman y Bolin [79]	Materiales porosos	✓	Reconstrucción estocástica para materiales porosos, cálculo de la difusión a través del material reconstruido para caracterizar la geometría y la estructura del poro.	2017
Hinebaugh et. al. [80]	GDL	✓	Desarrollaron un algoritmo de modelado estocástico que cuenta la distribución de poro, mide el diámetro de la fibra del papel o tela de carbón y la fracción de los componentes	2017
Shakerinejad et. al. [81]	GDL	✓	Uso del método de Boltzman para estudiar el transporte agua líquida en la GDL. La capa difusora es reconstruida mediante métodos estocásticos, realizan diferentes simulaciones en la microestructura reconstruida.	2018
Gao et. al.	GDL de tela y papel carbón	✓	Simulación de transporte de especies en papel y tela de carbón empleada para difusores de gas, la microestructura es reconstruida a través de métodos estocásticos y microtomografías de rayos X, utilizan el método de Boltzman para simular el flujo de fluidos. Comparan la permeabilidad de ambos materiales.	2018

En este trabajo, se estudiarán las principales propiedades físicas efectivas de electrodos de carbón (basados en biomasa) para una PEMFC, empleando algoritmos de reconstrucción estadística (funciones de correlación: dos puntos, trayectoria lineal y tamaño de poro), métodos numéricos de simulación (volúmenes de control finitos).

1.6 Funciones de correlación microestructurales

Una imagen de una microestructura se puede caracterizar cuantitativamente a través de algunas funciones estadísticas que esencialmente capturan el grado de correlación espacial entre diferentes ubicaciones en un sentido probabilístico de cada fase del material. La mayoría de las microestructuras no pueden ser caracterizadas con una sola función estadística, ya que cada función cuantifica una correlación espacial diferente del material. En la literatura, las funciones de correlación de n-puntos son los descriptores estadísticos de microestructuras que han sido eficientemente usados [28,82].

Cuando la microestructura heterogénea es generada mediante un proceso estocástico, la información promedio de una colección de diferentes estructuras (Ω), generadas mediante un proceso estocástico es caracterizada estadísticamente por una variable aleatoria $\xi(x, t; \omega)$ donde, x es un punto en el espacio, t es el tiempo y ω representa una estructura perteneciente a Ω . Para estructuras estáticas o que pueden ser aproximadas a estáticas, la función de la estructura es $\xi(x, \omega)$, debido a que la variable aleatoria es independiente al tiempo [28,56].

Situando gráficamente la realización de ω en un espacio Euclidiano de n dimensiones (\mathcal{R}^n), la variable $\xi(x, \omega)$ es la función índice $\mathfrak{I}_\pi(x)$ para la fase π , como se observa en la ecuación 1-2:

$$\mathfrak{I}_\pi(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } x \in \pi \\ 0, & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (1-2)$$

Donde x representa un punto en el espacio. La función índice describe mediante una matriz los puntos en el espacio que pertenece a la fase π . Para un punto x fijo, la función índice $\mathfrak{I}_\pi(x)$ tiene solo dos posibles valores. Dependiendo del contexto físico, la fase π puede ser caracterizada como: sólido, fluido o vacío. A partir de esta observación se pueden obtener funciones estadísticas que describan a un medio aleatorio particular [28].

1.6.1 Función de correlación de dos puntos (FS2)

La función de correlación es un gran descriptor estadístico por la simplicidad de su aplicación en programas de cómputo, es uno de los descriptores de mayor uso. La función puede ser obtenida al lanzar un segmento de línea de longitud r con una orientación específica y contar el número de veces que el inicio (x) y final ($x + r$) de la línea se encuentran en la fase π [28], como se muestra en la ecuación 1-3:

$$S_\pi^{(2)}(r) = \langle \mathfrak{I}_\pi(x)\mathfrak{I}_\pi(x + r) \rangle \quad (1-3)$$

Donde $\langle \ \rangle$ 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 , pertenece a la fase π como lo describe la ecuación 1-2. Esta función proporciona información sobre las distribuciones de pares con respecto a la fase π dentro de la imagen de la microestructura. Esta definición puede ser generalizada para funciones de orden superior como funciones de correlación de 3 o 4 puntos

[82]. Adoptando coordenadas ortogonales, la FS2 aplicada para caracterizar una estructura tridimensional, es la siguiente:

$$S_{\pi}(r) = \frac{1}{3N^3} \left[\sum_{j,k=1}^N S_{2,i}(r) + \sum_{k,i=1}^N S_{2,k}(r) + \sum_{i,j=1}^N S_{2,k}(r) \right] \quad (1-4)$$

Donde N es la longitud del dominio de cómputo (cúbico) $S_{2,i}(r)$ es la FS2, aplicada a lo largo de la dirección i (ecuación 1-5);

$$S_{\pi}^{(2)}(r) = \frac{1}{N-r} \sum_{i=0}^{N-r} I_{\pi}(i,j,k) * I_{\pi}(i+r,j,k) \quad (1-5)$$

Entonces, $S_{2,j}$ y $S_{2,k}$ pueden ser definidos. Cuando el medio es isotrópico, la FS2 decae de manera exponencial al ir aumentando r desde θ_{π} cuando $r = 0$, hasta $(\theta_{\pi})^2$, donde θ representa la fracción volumétrica de la fase evaluada π [28,82].

1.6.2 Función correlación de trayectoria de línea

La función de correlación de trayectoria de línea (FLP) es una de las funciones que cuantifica la cantidad de agrupamiento a lo largo de líneas rectas dentro de una microestructura. FLP es una cantidad de dos puntos y, desde un punto de vista probabilístico, proporciona la probabilidad de proyectar una línea en la imagen de la microestructura y generar la línea completa de la fase. Esta función contiene información de conectividad, a lo largo de la trayectoria lineal aportando con esto información de relevancia del sistema. En un material heterogéneo aleatorio 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 ($L_p(0) = (S_2) = \theta_1$) [28,83].

$$L_{p,\pi}(x,r) = \left\langle \sum_0^r \mathfrak{F}_{\pi}(x+i) \right\rangle \quad (1-6)$$

Para evaluar $L_{p,\pi}(x,r)$ en un sistema digitalizado, se toman valores enteros de r en direcciones ortogonales, para medios isotrópicos. El procedimiento se reduce simplemente a identificar la longitud de las cuerdas de la fase correspondiente.

1.6.3 Función de tamaño de poro (TP)

La función de densidad de probabilidad de poro $P_{\pi}(\delta)$ (también conocida como la función de distribución de tamaño de poro) surgió para caracterizar el espacio vacío o de “poro” en un medio poroso. Para simplificar, definiremos $P(\delta)$ para la fase 1, manteniendo en mente que está igualmente definido para la fase 2. La cantidad de $P(\delta)$ d δ es definida como la probabilidad de que un punto elegido al azar en $\mathcal{V}_1(\omega)$ se encuentre a una distancia entre δ y $\delta + d\delta$ desde el punto más cercano en la interfaz poro-sólido.

1.7 Reconstrucción por recocido simulado

La reconstrucción por recocido simulado (SA, Simulated Annealing) o reconstrucción estocástica annealing (REA) es una técnica de búsqueda aleatoria dirigida, la cual surge en el año de 1983 con la publicación del trabajo de Kirkpatrick et. al. [84]. El método genera un sistema que contiene las mismas propiedades estadísticas que el sistema de referencia.

A partir de una ejecución inicial aleatoria, la estructura es modificada hasta encontrar una realización en donde las funciones de correlación correspondan a las funciones del sistema de referencia. Esto se consigue al encontrar un estado de mínima energía mediante el intercambio de fases del sistema digitalizado. La energía es definida en términos de la diferencia cuadrada entre las funciones de correlación del sistema y las funciones de correlación del sistema generado. Mientras se realiza el proceso de reconstrucción, la función de correlación del sistema generado es comparada con una función de referencia [28,56]. Donde se puede definir una energía ficticia como se describe en la ecuación 1-7:

$$\mathbb{E} = \sum_r [\hat{S}_2(r) - S_2(r)]^2 \quad (1-7)$$

Donde $\hat{S}_2(r)$ describe a los sistemas reconstruidos y $S_2(r)$ al sistema de referencia, la suma es realizada sobre todos los valores discretos de r . Para converger al sistema de referencia, la energía se minimiza, por lo cual se intercambian los estados de dos pixeles arbitrarios de diferentes fases, preservando la fracción de volumen de ambas fases. Después de que el intercambio es realizado, podemos calcular 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 fases es aceptado con una probabilidad $P(\Delta\mathbb{E})$ [56,85].

$$P(\Delta E) = \begin{cases} 1, & \Delta E \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right), & \Delta E > 0 \end{cases} \quad (1-8)$$

Donde T es una temperatura ficticia. El concepto de buscar el estado de menor energía por simulación annealing está basado en un hecho físico conocido: si un sistema es calentado a altas temperaturas T y después es enfriado suavemente al cero absoluto, el sistema es equilibrado a su estado de origen. El enfriamiento o annealing programado, que gobierna el valor y tasa de cambio de T , es elegido para ser lo suficientemente despacio para permitir que el sistema converja al estado deseado y tan rápido como pueda ser posible para no ser atrapado en estados de mínima energía. En cada paso del annealing n , el sistema permite la evolución de tiempos suficientes para calentar el sistema. Entonces la temperatura es disminuida de acuerdo con el programa 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 . En el estado de origen, la energía puede verse como el último error cuadrado [28,85]. La generalización para la aplicación de diferentes funciones de correlación esta descrita en la ecuación 1-9:

$$\mathbb{E} = \sum_{r_1, r_2, \dots, r_n} \sum_{\mathcal{F}} w_{\mathcal{F}} [\hat{\mathcal{F}}_n(r_1, r_2, \dots, r_n) - \mathcal{F}_n(r_1, r_2, \dots, r_n)]^2 \quad (1-9)$$

Donde \mathcal{F} denota el tipo de función de correlación y $w_{\mathcal{F}}$ es el peso asociado a la función. Hay una variedad de funciones que pueden ser usadas en el proceso de reconstrucción incluidas: función de dos puntos, trayectoria lineal, tamaño de poro, por nombrar algunas [85].

El algoritmo REA compara la calidad del estado actual con la del nuevo estado y, mediante una probabilidad de aceptación decide si realizar o no la transición al nuevo estado [86]. En la tabla 1.2 se presenta el algoritmo del recocido simulado (SA).

Tabla 1.2. Algoritmo recocido simulado.

Algoritmo: SA	
1	Se crea la solución inicial, $x(0)$;
2	Se establece la temperatura inicial, $T(0)$;
3	$t = 0$;
4	repetir
5	Se genera una nueva solución, x;
6	Se determina la calidad de la nueva solución, $f(x)$;
7	Se calcula la probabilidad de aceptación;
8	si $P(0, 1) \leq \text{probabilidad de aceptación}$ entonces
9	$x(t) = x$;
10	fin
11	Hasta que <i>mientras la condición de parada sea verdadera</i>;
12	Se regresa $x(t)$ como la solución óptima;

1.8 Determinación del Coeficientes Efectivo de Transporte

La determinación de los coeficientes efectivos de transporte (CET's) en un material heterogéneo aleatorio que ha sido digitalizado mediante recocido simulado se puede realizar mediante los promedios de los campos locales derivados de las teorías apropiadas de transporte para el problema que concierne. Específicamente, cualquiera de las propiedades efectivas de transporte denominadas como conducción (eléctrica, protónica, térmica, coeficiente de difusión), 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 [28,56].

$$J \propto \Gamma_{eff} \cdot E \quad (1-10)$$

Por ejemplo, para problemas de conducción de carga eléctrica o de transporte de calor, se puede decir que el flujo generalizado promedio J representa la corriente local media o flujo de calor y el potencial generalizado promedio E representa el campo eléctrico local promedio o el gradiente de temperatura [28].

Los coeficientes de proporcionalidad, o coeficiente efectivo de transporte (CET), para el transporte de masa, carga y energía son afectados por las propiedades de las fases que los conforman, la fracción superficial de las fases y por la microestructura, como lo describe la ecuación 1-11 [3]:

$$K_e = f(K_1, K_2, \dots, K_M; \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_M; \Omega), \quad (1-11)$$

donde el subíndice de las variables indica la fase en cuestión, K es la constante de proporcionalidad de la fase, ϕ la fracción volumétrica de la fase y Ω la información microestructural del medio [52,56].

Existen diferentes relaciones matemáticas para determinar los CET's. Garnett [57], desarrolló una relación para determinar propiedades ópticas de dispersiones de esferas uniformes diluidas. Una de las metodologías más usadas es la de Bruggeman [58], la cual se puede aplicar a sistemas con dispersiones aleatorias de partículas esféricas con diferentes rangos de tamaño. Sin embargo, la reconstrucción estocástica permite definir la microestructura en una malla de nodos para estudiar los CET con mayor detalle [3].

1.9 Entropía topológica

La entropía topológica es el número que caracteriza los estados de varios cuerpos que poseen un orden topológico, la técnica consiste en generar polígonos aleatorios con centro en cada pixel de cada fase (J), los cuales son generados mediante los diagramas de Voronoi, que es un método de interpolación, basado en la distancia euclidiana [87]. Los polígonos generados solo pueden ser definidos por su forma, que es una propiedad topológica. Para describir la aleatoriedad topológica de los polígonos, es decir, el número de lados o paredes es considerada como la variable aleatoria. Entonces, la forma se describe por las frecuencias de (p_n) de encontrar polígonos de lados n (poliedros de paredes n) dentro de un área de observación (dominio de la microestructura). La entropía topológica (S) puede caracterizarse por el estado de la red poligonal.

$$TS = - \sum_{n=1}^k p_n \ln p_n \cdot \quad (1-12)$$

La entropía topológica mide un grado de arbitrariedad. El valor de entropía para un patrón perfectamente regular siempre es igual a cero y aumenta con un desorden creciente. La entropía es causada por la aparición de polígonos con varios bordes diferentes de seis lados. Además, independientemente del grado de desorden crece el área media de los polígonos de lados n . Esta propiedad se deriva en la ecuación 1-11. Valores de entropía topológica para sus correspondientes dispersiones son mostradas en la figura 1.6.

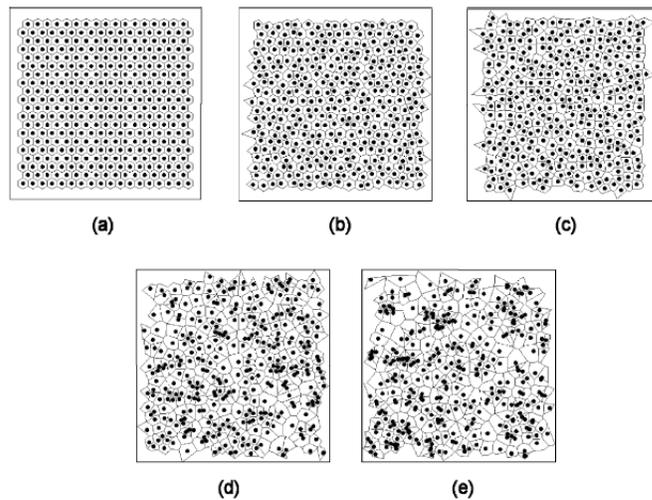


Figura 1.6. Entropía S topológica para diferentes planos: (a) $S=0$; (b) $S= 0.27$; (c) $S =1.24$; (d) $S=1.51$; (e) $S= 1.66$ [87].

1.10 Transporte de masa en medios porosos

El transporte de masa en la aplicación de medios porosos es de gran importancia. Por ejemplo, el desempeño de una PEMFC es principalmente restringido por las limitaciones del transporte de masa [88]. Para mejorar este mecanismo, se requiere una comprensión detallada de la relación entre las propiedades de medios porosos. Las funciones de correlación estadística proporcionan una forma ideal de caracterizar y parametrizar la estructura de los medios porosos; sin embargo, la relación entre las funciones de correlación y las propiedades de transporte aún no es bien entendido.

Para entender el transporte de masa en medios porosos, es necesario conocer tres fenómenos: difusión molecular, difusión de Knudsen y difusión por convección, los más importantes [89]. La difusión molecular es cuando el transporte de especies químicas se lleva a cabo bajo gradientes de concentración [90]. La convección se realiza bajo gradientes de presión [91]. La difusión de Knudsen aplica para el desplazamiento de flujo o en gases a escalas de longitud pequeñas [92]. Estos tres fenómenos pueden estudiarse a nivel de poro o a escalas macro; Sin embargo, para tener en cuenta los detalles estructurales de los medios porosos, se deben utilizar modelos a escala del poro. Para este trabajo se realizaron simulaciones en escalas de poro para la difusión molecular y la difusión de Knudsen.

1.10.1 Difusión molecular

La difusión molecular de especies químicas en una mezcla se rige por la ecuación de Maxwell-Stefan. La difusión isotérmica se rige por la siguiente ecuación [91]:

$$\nabla x_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i N_j^D - x_j N_i^D}{c_t D_{ij}} \quad (1-13)$$

donde x_i y x_j son las fracciones molares de las especies i y j respectivamente. N_i^D y N_j^D son los flujos molares de las especies, c_t es la mezcla total de la concentración. D_{ij} es el coeficiente de difusión binario. Para una mezcla binaria con especies 1 y 2, la ecuación 1-11 puede escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \nabla x_1 &= \frac{x_1 N_2^D - x_2 N_1^D}{c_t D_{12}} \\ \nabla x_2 &= \frac{x_2 N_1^D - x_1 N_2^D}{c_t D_{12}} \end{aligned} \quad (1-14)$$

donde $x_1 + x_2 = 1$. Cuando solo existe una difusión pura, en ausencia de convección, ocurre sin flujo neto de mezcla:

$$N_t^D \equiv N_1^D + N_2^D = 0 \quad (1-15)$$

donde N_t^D es el flujo molecular neto de la mezcla. Sustituyendo y reorganizando la ecuación 1-14 y en 1-15 se obtiene la siguiente ecuación para el flujo de las especies:

$$N_1^D \equiv -N_2^D = -D_{12ct} \nabla x_1 = -D_{12} \nabla c_1 \quad (1-16)$$

La ecuación 1-16 es la conocida ecuación de Fick para la difusión binaria [93].

1.11 Difusión Knudsen

La difusión Knudsen ocurre si el camino libre medio de las partículas difundidas es mayor que el tamaño promedio del poro. En este caso, las colisiones de la molécula con la pared del poro serán mucho más altas comparado con la interacción molécula-molécula. Maxwell [94] demostró que en gases raros el desequilibrio de las tensiones da como resultado un flujo de desplazamiento paralelo a la pared. El mismo fenómeno fue observado por Knudsen durante su experimentación

con flujo en capilares. Una relación empírica fue derivada para el promedio del flujo molar en los capilares, definido por la siguiente ecuación:

$$N = - \left(\frac{r_0^2}{8\mu} \langle P \rangle + D_{k,0} \frac{1 + c_1^k}{1 + c_2^k} \right) \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{L} \quad (1-17)$$

Donde $\langle P \rangle$ es el promedio de presión sobre el capilar, D_k es el coeficiente de difusión de Knudsen, c_1^k y c_2^k , ambos son parámetros empíricos. Comparando estas ecuaciones y relacionando las observaciones de Knudsen con el desplazamiento de Maxwell, se tiene la siguiente ecuación derivada para la difusión de Knudsen en capilares [91,95]:

$$N_i^D = -D_k \nabla c_i \quad (1-18)$$

Donde N_i^D es el flujo molar de Knudsen para la especie i , y D_k es el coeficiente de Knudsen. El coeficiente de difusión de Knudsen puede obtenerse utilizando la siguiente ecuación [91,95]:

$$D_k = \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (1-19)$$

Donde r_0 es el radio del poro, y M_i es el peso molecular de la especie i .

1.12 Transporte en la región de transición

La extensión de las interacciones molécula-pared sobre las intersecciones molécula-molécula están dadas por el número de Knudsen, el cual se calcula con la siguiente ecuación [92]:

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (1-20)$$

Donde λ es el camino molecular libre, y L es la escala de longitud característica del medio. Para tamaños de poros grandes (L grande) o para altas presiones (pequeña λ) el número de Knudsen es bajo, lo que significa que la interacción molécula-pared es despreciable. Para poros pequeños el número de Knudsen es grande, significando el incremento en la interacción molécula-pared. Basado en el Kn , el transporte puede ser caracterizado en diferentes dominios. La tabla 1.3 muestra la caracterización del transporte en diferentes regiones Knudsen.

Tabla 1.3. Clasificación de diferentes modelos de flujo en diferentes regímenes de flujo basados en el número de Knudsen.

Número de Knudsen	Modelo de flujo
$Kn < 0.001$	Región continua, Fick, Navier-Stokes válido sin deslizamiento.
$0.001 < Kn < 0.1$	Región continua-transición, modelos de continuidad válidos con condición de frontera de deslizamiento.
$0.1 < Kn < 10$	Región de transición, modelos de continuidad no son válidos, ecuaciones de momento o ecuación de Burnett solo con condición de deslizamiento
$Kn > 10$	Flujo de molécula libre, modelo de continuidad no válido.

Para combinar el modelo de continuidad (difusión de Fick) con el flujo de deslizamiento (difusión de Knudsen), se usa convencionalmente un modelo de resistencia en red conocido como Bosanquet [96]. Se asume que la difusión molecular y la difusión de Knudsen están en serie. Combinando las ecuaciones 2-4 y 2-6 se obtiene la difusión total dada por la siguiente ecuación:

$$N_i^{tot} = -D_{ij}^{tot} \nabla c_i \quad (1-21)$$

Donde N_i^{tot} es el flujo total de las especies i , y D_{ij}^{tot} es el coeficiente de difusión binario neto de las especies, el cual está dado por:

$$\frac{1}{D_{ij}^{tot}} = \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{k,i}} \quad (1-22)$$

HIPÓTESIS

El estudio de la microestructura de los electrodos de una celda de combustible tipo PEM mediante la implementación de técnicas de reconstrucción estocástica y simulación numérica permitirá el análisis de las principales variables físicas y generará nuevas estrategias para mejorar el desempeño de los electrodos, lo que favorecerá el desempeño global de la celda.

OBJETIVOS

General

Desarrollar nuevas estrategias teóricas para mejorar el desempeño de la celda de combustible, considerando reconstrucción estadística y métodos numéricos de simulación de los coeficientes efectivos de transporte y los coeficientes difusivos de los electrodos.

Particulares

1. Desarrollar estrategias de optimización en las herramientas computacionales actuales para aumentar el dinamismo visual y la convergencia, la precisión y la exactitud en el estudio numérico de las microestructuras; con base a las necesidades de los materiales basados en carbono estudiados.
2. Desarrollar algoritmos de reconstrucción estadística para generar de manera digital la microestructura de los materiales estudiados, contemplando los fundamentos para el estudio de estructuras teóricas y experimentales.
3. Implementar algoritmos de solución numérica para determinar las principales propiedades físicas efectivas de los materiales estructurados, basándose en la metodología de volúmenes de control finitos.
4. Análisis de las técnicas y metodologías desarrolladas, para fundamentar la relación intrínseca existente entre las propiedades físicas y la microestructura del material, con base a los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 2

MÉTODO TEÓRICO-EXPERIMENTAL

En esta sección se describen las metodologías utilizadas para la realización de esta tesis. Se describe el estudio teórico realizado, así como los métodos empleados para el binarizado digital, la formación de microestructuras, la reconstrucción estocástica y los descriptores estadísticos empleados para el cálculo del coeficiente efectivo de transporte.

2.1 Estudio teórico

Uno de los aportes científicos de este trabajo de investigación doctoral, es el desarrollo de metodologías y herramientas teóricas que permitan el estudio de las principales propiedades físicas de materiales microestructurados, específicamente de materiales diseñados para su implementación como electrodos de una PEMFC, orientado principalmente en la innovación de metodologías de optimización, tanto para el análisis estadístico, como en la reconstrucción estocástica y simulación de los fenómenos de transporte. Las herramientas de cómputo serán desarrolladas mediante algoritmos programados, desde sus bases fundamentales, en Matlab. Cabe mencionar que actualmente se cuenta con algoritmos previos, propios del grupo de investigación [3,28,52,75].

El sistema desarrollado para la presente tesis tiene la finalidad de llevar a cabo la reconstrucción de microestructuras de materiales mediante un conjunto de procesos lógicamente relacionados. En esta sección se realiza una descripción detallada de los algoritmos programados, los cuales intervienen directamente durante la reconstrucción de los materiales realizados con el sistema. El capítulo inicia con el proceso de binarización digital, seguidamente se continua con las funciones de correlación de dos puntos y camino lineal. Después, se prosigue con la función encargada de la reconstrucción, el recocido simulado (SA).

2.2 Binarizado digital

La binarización digital de una imagen consiste en la aplicación de un algoritmo que evalúa individualmente cada píxel de una imagen, en función de la comparación del valor de la intensidad de gris con un umbral. Si el valor de la intensidad del gris es mayor al del umbral entonces se le asigna el color blanco, si por otra parte el valor es menor a la de la intensidad del umbral se le

asigna el color negro. A continuación, se presenta el funcionamiento del código de binarización digital del sistema. En la figura 2.1 se observa que el diagrama de flujo del proceso de carga, adquisición y binarización de la información de la imagen.

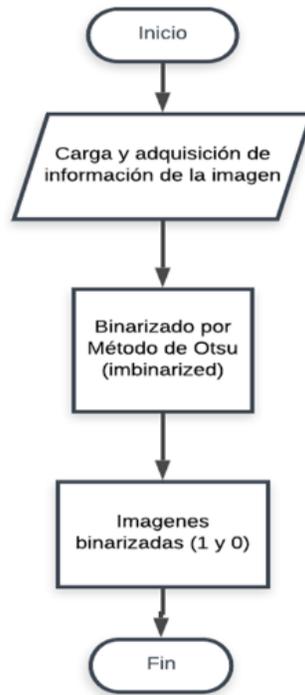


Figura 2.1 Diagrama de flujo del proceso de adquisición y binarizado de datos.

El proceso inicia con la carga y adquisición de la información de las imágenes (imagen de referencia y objetivo). Después de que se obtuvieron los datos, estos son tratados mediante la función “imbinarize” de Matlab, la cual crea una imagen a partir de la imagen previamente cargada, sustituyendo todos los valores por encima de un umbral determinado globalmente con 1s (unos) y estableciendo todos los demás valores en 0 (ceros). Imbinarize utiliza el método de Otsu, que elige el valor de umbral para minimizar la varianza intraclase de los píxeles blancos y negros, esta función utiliza un histograma de imagen de 256-bin para calcular el umbral de Otsu [97]. En la figura 2.2 se puede observar el código donde se procede a la obtención de datos de las imágenes (línea 8 y 11). Seguidamente se realiza la binarización de cada uno de los conjuntos de datos con la función arriba mencionada.

```

8 - A = imread ('Nombre_del_archivo_objetivo');% imagen objetivo
9 - A= imbinarize(A);%% si es unit8
10
11 - B = imread ('Nombre_del_archivo_sustrato');%sustrato o imagen inicial (barras o desorden)
12 - B= imbinarize(B);

```

Figura 2.2 Código obtención y binarizado de los datos.

2.3 Funciones de correlación: dos puntos y camino lineal.

Las funciones de correlación de dos puntos y camino lineal tienen el fin de cuantificar segmentos verticales y horizontales que cumplan con las condiciones de cada una de las funciones. En este trabajo, la caracterización estadística fue realizada por la función de dos puntos y la de camino lineal. A continuación, se describen los algoritmos utilizados.

2.3.1 Función de correlación de dos puntos (FS2)

La función FS2 (Anexo 2) caracteriza el número de veces que el inicio (x) y el final ($x+r$) de un segmento de línea de longitud r se encuentran en la fase π . El funcionamiento del algoritmo se describe a continuación.

Se inicia identificando las fases (π) de la matriz binaria previamente cargada. En el primer ciclo la longitud de r es incrementada desde 1 hasta n , en intervalos iguales a la unidad. La siguiente etapa es ingresar una subrutina de barrido de línea por línea, esto de forma ortogonal, en intervalos de uno por uno; se realiza esto en las dos o tres dimensiones de la matriz, según sea el caso. La FS2 se obtiene por cada línea, por ejemplo, para el eje x , se tienen dos subrutinas donde existen dos ciclos: en el primer ciclo el proceso se modifica secuencialmente, nodo por nodo, en el plano z - y , hasta completar todos los nodos (n); en el segundo ciclo el proceso modifica secuencialmente el eje x , nodo por nodo, hasta completar $n-r$. Si ambos nodos (x y $x+r$) caen en la misma fase π , el contador es igual a uno, si el caso fuera contrario, el contador es igual a cero. Al terminar el barrido en el eje x la media aritmética del contador es almacenada en una matriz. De esta manera se realizan los mismos ciclos para calcular la FS2 en los ejes Y Z . La FS2 total se determina calculando el valor promedio de la función de correlación de todo el sistema en función de r . El algoritmo de caracterización termina cuando se analizan todos los valores de r (de uno hasta el valor n) [28].

2.3.2 Función de correlación de camino lineal (FLP)

La función FLP (Anexo 2), caracteriza el número de veces que el segmento de línea con longitud r , con puntos finales en x y $x+r$, se encuentran completamente en la fase π . La principal diferencia con la función 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.

El algoritmo de esta función es similar al de la FS2, al iniciar es necesario que cada una de las fases π estén debidamente identificadas. En el primer ciclo la longitud r es modificada desde 1 hasta n , en intervalos de uno. Se hace línea por línea, de forma ortogonal, se realiza el análisis en las dos o tres dimensiones de cómputo, según sea el caso. En este caso el contador indica la unidad cuando toda la longitud de la línea r , desde el inicio x hasta el final $x+r$, se encuentra en la misma fase π . En caso contrario el contador es cero [28].

2.3.3 Reconstrucción por recocido simulado (SA)

El sistema de reconstrucción expuesto en el presente trabajo utiliza el método de recocido simulado para llevar a cabo las reconstrucciones de las microestructuras, a partir de imágenes bidimensionales. En líneas generales el método de REA realiza la búsqueda de una reconstrucción óptima mediante la comparación iterativa de una solución con una solución y , dependiendo de cuál tenga una mejor calidad, decide si quedarse con la nueva o mantenerse con la anterior.

La particularidad de este método radica en el uso de una variable que representa la temperatura aplicada al material, que con el paso de las iteraciones va disminuyendo su valor hasta alcanzar la temperatura mínima, todo esto mientras se buscan las soluciones. En el caso de que una nueva solución no tenga una mejor calidad, entra una probabilidad de aceptación la cual está en función de la temperatura [98]. A continuación, en la figura 2.3 se presenta el diagrama de flujo del funcionamiento general del REA. Es de destacar que este algoritmo permite al sistema colocar un sustrato (imagen de inicio) el cual se continuará modificando hasta alcanzar la función objetivo.

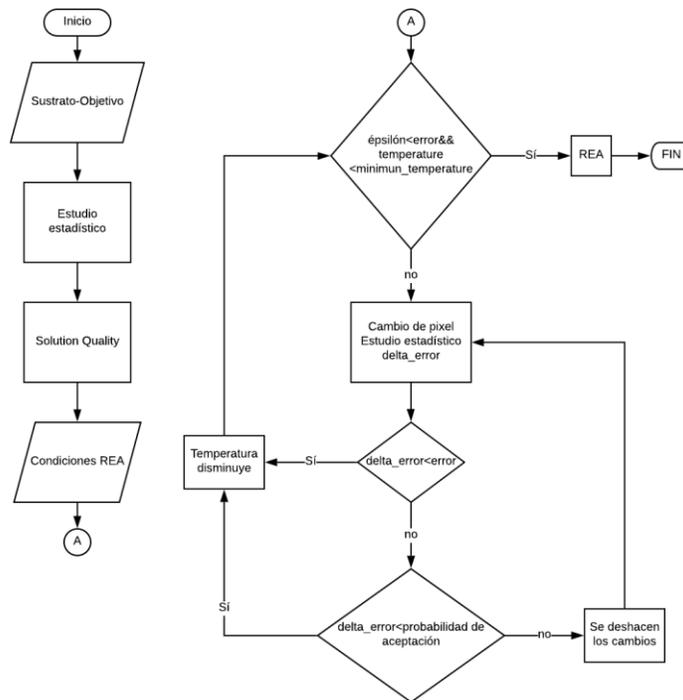


Figura 2.3 Diagrama de flujo algoritmo general REA.

En el diagrama de flujo de la figura 2.3 se presenta el funcionamiento general de REA (código en Anexo 1) el cual inicia con la lectura de los datos de entrada, una imagen objetivo identificada con la variable “A” y el sustrato que puede ser una imagen con la misma fracción superficial de blancos y negros que la función objetivo, se identifica con la variable “B”. Una vez obtenidos los datos de la función objetivo y el sustrato, el algoritmo procede a realizar un estudio estadístico mediante las funciones de correlación FS2 y FLP, dicho estudio se realiza a ambas imágenes. Esto con la finalidad de obtener el error inicial, dicho error es el resultado de cuantificar la diferencia existente entre las funciones de correlación del sustrato y el objetivo, mismas que tienen la información del volumen inicial.

El algoritmo obtiene este error comenzando con un ciclo, el cual se encarga de recorrer el sustrato y la imagen objetivo. El error cuadrático medio, se encarga de comparar dos grupos de datos para medir la cantidad de error que existe entre ellos [98,99]. El error cuadrático se realiza para los 4 pares de funciones de correlación (FS2 y FLP, blancos y negros), el resultado guarda y suma en la variable *solution quality*. Seguidamente se realiza la declaración de variables internas de la función. A continuación, se presentan las más relevantes.

Minimum_temperature_factor, es un factor de precisión el cual se utiliza para definir la temperatura mínima en función de la longitud del volumen. El sistema cuenta con cuatro principales variables de control: 1) *temperature*, esta variable se encarga de definir la variable del sistema; 2) *epsilon*, es el valor del error mínimo permisible por el ciclo principal del REA; 3) *Alpha*, es el factor que controla que tan rápido el sistema disminuirá la temperatura y 4) el *error*, esta variable indica cuan diferente o alejado se encuentra el error de la solución comparada con el error de la función objetivo. Cada valor asignado a cada una de las variables arriba mencionadas fue el resultado de un conjunto de pruebas para determinar qué cantidades, para cada variable, serían las que otorgaran al sistema el equilibrio ideal entre precisión y tiempo de cómputo [28,98].

Después de que las variables son definidas el algoritmo entra en un ciclo en el cual las condiciones de salida son que *epsilon* sea menor que el *error* de la solución y la *temperature* sea menor o igual al *minimum_temperature*. El ciclo consiste en realizar un cambio de dos pixeles (uno negro y uno blanco), dichos pixeles son seleccionados aleatoriamente y el cambio es realizado de igual manera, seguidamente se realiza el estudio estadístico para encontrar el *error* el cual es comparado con el error mínimo, si este es permitido el cambio de pixeles es aceptado y se continua con el ciclo hasta llegar a la solución óptima, si fuera lo contrario el nuevo error pasa a otra toma de decisión dentro del algoritmo en la cual se evalúa si el error se encuentra en la probabilidad de aceptación basada en la distribución de Boltzmann-Gibbs [86], esta probabilidad decidirá si se mantiene o no los cambios de la nueva solución.

Al finalizar cada iteración la temperatura disminuye debido a que modifica su valor multiplicándolo por un factor decremental denominado *Alpha*. Y para finalizar el ciclo, una vez que se alcanza la temperatura mínima o el error disminuye lo suficiente, el ciclo principal termina y la función entrega el volumen reconstruido.

2.3.1 Coeficiente efectivo de transporte

Se aplica el método de volumen finito (FVM) a la malla de volúmenes de control reconstruidos, en donde cada nodo identifica la conductividad de la fase. FVM, se puede implementar en diferentes escalas de materiales sintetizados y modelado de fenómenos de transporte en 2D o 3D de un medio heterogéneo [100]. La normalización y generalización de los resultados se realiza mediante el cálculo de las resistividades para estimar una eficiencia de conducción ek , presentado en la ecuación 2-1 [3].

$$ek = \frac{\Gamma_{eff}}{\Gamma_M} \quad (2-1)$$

donde, Γ_{eff} es la conductividad efectiva y Γ_M la conductividad nominal.

2.3.2 Entropía topológica

En el presente trabajo se utiliza el método de Voronoi para realizar el cálculo de la entropía topológica. El proceso para realizar el cálculo es el siguiente:

1. Las mallas obtenidas mediante el proceso REA son poligonizadas mediante el método de Voronoi con ayuda del código en Matlab (ANEXO 3) donde se obtienen imágenes poligonizadas para la fase negra (unos) y blanca (ceros).
2. Las imágenes obtenidas son convertidas a formato de texto (txt) mediante el software "ImageJ".
3. Se realiza el cálculo de la entropía mediante el código de Matlab (Anexo 3.1) y se obtienen los valores de entropía para ambas fases.

2.4 Estudio experimental

Las técnicas experimentales que se implementaron tienen el objetivo principal de converger en una validación de las técnicas numéricas desarrolladas. De acuerdo con la fenomenología del funcionamiento del electrodo de una PEMFC (sin orden cronológico), se pueden establecer tres etapas, cada una con sus respectivas técnicas experimentales:

1. Formación de la microestructura, en esta etapa se considera: A) manufactura del electrodo por técnica de aerografía o espray.
2. Caracterización de la respuesta microestructural. Para la determinación de las propiedades físicas efectivas, se contempla: A) técnica de "cuatro puntas", para determinar la resistividad eléctrica de los electrodos; B) impedancia electroquímica para determinar la conductividad protónica del electrodo y el coeficiente de difusión de masa; C) pruebas mecánicas para determinar el módulo elástico de la microestructura; D) por último, la respuesta global del electrodo será determinada mediante polarización e impedancia electroquímica.

2.4.1 Formación de la microestructura

En la etapa de la formación de la microestructura es posible identificar tres factores que influyen directamente: a) la selección del ionómero, catalizador y el material empleado como soporte eléctrico (materiales primarios), estos pueden ser reconocidos, junto a los poros, como las fases que ponen la microestructura de la CL; b) las fracciones volumétricas de estas fases y c) la técnica de fabricación del electrodo [28].

2.4.2 Caracterización microestructural de la capa catalítica

La microscopía de materiales es el primer paso en la cadena de procesos necesarios para realizar la reconstrucción de materiales. El análisis microscópico tiene como fin la obtención de precisión gracias a la capacidad aumentada de observación. Para lograr dicha capacidad es fundamental el estudio de imágenes de materiales a mayor resolución espacial que la que percibe el ojo humano, mismas imágenes que sólo pueden ser obtenidas con instrumentos especializados conocidos como microscopios.

2.4.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, 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 [101]. 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 obtener imágenes de un área concreta [28]. El SEM proporciona información de tipo; topográfica: características de la superficie; Morfológica: forma y tamaño de las partículas y de composición: cantidades relativas de las partículas. Las características morfológicas de los electrodos se analizaron en el microscopio electrónico JEOL JSM6360LV (figura 2.4), las muestras se secaron y se recubrieron con una película de oro en su instrumento de recubrimiento por pulverización catódica Denton Vacuum Desk II [102].



Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360LV.

2.4.3 Caracterización de la respuesta microestructural de la CL

La respuesta global de la CL de una PEMFC es condicionada directamente por los coeficientes efectivos de transporte y el área activa del electrocatalizador, desde el punto de vista microestructural. Los fenómenos de transporte que ocurren en la CL son: transporte protónico, transporte eléctrico, transporte de masa y transporte de energía térmica.

Los CET's que condicionan el desempeño de la CL pueden ser caracterizados de forma particular mediante técnicas físicas y electroquímicas. Por otro lado, el comportamiento global de la CL puede ser caracterizado mediante curvas de polarización. A continuación, se describen las principales técnicas utilizadas para caracterizar la CL de una PEMFC.

2.4.3.1 Método de cuatro puntas - resistencia de kelvin

El método de kelvin o de cuatro puntas, es una técnica de medición de impedancia eléctrica que utiliza un voltímetro y un amperímetro para lograr mediciones más exactas de resistencia que al usar una técnica tradicional de medición a dos puntas. Esta técnica fue desarrollada originalmente por Lord Kelvin, más tarde perfeccionada por Wenner a comienzos del siglo XX.

El método de medición de cuatro puntas es particularmente útil para la medición de resistencias pequeñas, ya que elimina las contribuciones de las resistencias, el cableado y los potenciales de contacto sobre la medición final de la resistencia en cuestión. Esta técnica es eficaz en capas delgadas [103], aplicada a la CL de una PEMFC, permite el estudio de la microestructura como un medio puramente electrónico y no reactivo, de esta forma se puede determinar la conductividad electrónica de manera "directa" [28].

Para llevar a cabo la medición de la resistencia es necesario un sistema combinado galvanostato-voltímetro. Cuatro puntas, espaciadas por un arreglo de distancia y geometría específica, son

puestas en contacto de la superficie de la CL. El galvanostato inyecta una corriente (I) a través de las puntas exteriores, la tensión (E) es censada mediante el voltímetro a través de las puntas interiores, esto disminuye el error debido a la caída de tensión en los contactos. Se debe tener en cuenta que la impedancia del voltímetro debe ser mucho mayor que la resistencia entre los contactos de tensión. La resistividad de la capa delgada puede ser expresada por la ecuación (2-2):

$$\rho_E = \zeta \varepsilon \frac{E}{I} \quad (2-2)$$

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 catalítica. La figura 2.5 muestra un esquema general del método de cuatro puntas.

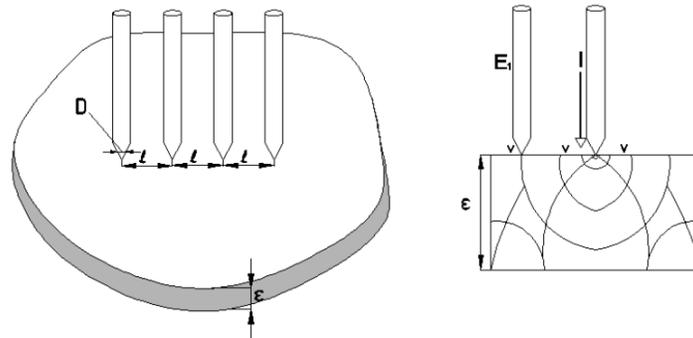


Figura 2.5 Método de 4 puntas para determinar conductividad eléctrica en una capa delgada [28].

Los valores de 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) [28].

2.4.3.2 Curvas de polarización - caracterización estática

Las curvas de polarización representan el comportamiento de la celda en régimen estacionario. Las curvas I-E, son un barrido de potencial desde circuito abierto hasta alcanzar una densidad de corriente límite y son realizadas con una carga electrónica [25]. La curva se obtiene mediante la técnica de voltamperometría.

2.4.3.3 Cronoamperometría - caracterización dinámica:

En cronoamperometría se somete la celda de estudio a un cambio de potencial y se registra la respuesta transitoria de la corriente producida por la celda. Se observa y registra la corriente,

también, la resistencia óhmica y la potencia. Este estudio permite conocer el comportamiento de la celda en condiciones de operación a diferentes voltajes para prevenir fallas y analizar la estabilidad electroquímica de la celda.

2.4.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de corriente alterna que constituye en una herramienta muy útil para determinar el comportamiento de sistemas electroquímicos, sobre todo en sistemas complejos donde diferentes fenómenos tienen distintas constantes de tiempo.

La técnica consiste en aplicar un potencial sinusoidal de pequeña amplitud (típicamente 5-10 mV para garantizar la linealidad de la respuesta) a un sistema electroquímico en estado estacionario y analizar la respuesta, que presentará una cierta amplitud y una diferencia de fase con relación a la señal aplicada. El análisis cualitativo se realiza a través de gráficos de Bode, amplitud y ángulo de fase en función de la frecuencia, o diagramas de Nyquist, parte imaginaria en función de la parte real de la impedancia [104]. A partir de la respuesta es posible aplicar diversos criterios de diagnóstico para interpretar el comportamiento del sistema. Por otro lado, resulta más útil, pero no siempre posible, hacer un modelo del sistema, obtener a partir de éste la impedancia como función de la frecuencia y comparar con los resultados experimentales [105].

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se exponen los resultados obtenidos al aplicar las técnicas desarrolladas. En la sección 3.1 se presentan los resultados del análisis de la influencia del proceso de reconstrucción sobre el coeficiente efectivo de transporte en muestras sintéticas (imágenes generadas mediante algoritmos computacionales), partiendo de un composito ordenado (barras alineadas verticalmente) hacia las funciones objetivo. En la sección 3.2 se reportan los resultados obtenidos de la influencia de la entropía topológica sobre el coeficiente efectivo de transporte en el proceso de reconstrucción por recocido simulado. En la sección 3.3 se presentan los resultados obtenidos de la preparación de tintas de óxido de Grafeno Reducido y en la sección final 3.4 se exponen los resultados obtenidos del cálculo de los coeficientes de difusión Knudsen y del coeficiente de difusión efectiva a partir de microestructuras sintéticas de capas catalíticas con diferentes propiedades.

3.1 Análisis de la influencia del desorden sobre el CET

Se aplicó el método de reconstrucción estocástica para generar microestructuras sintéticas, se partió de un sustrato generado mediante algoritmos computacionales y esta misma imagen se desordenó (cambio de píxel aleatorio) bajo cierto número de iteraciones hasta alcanzar una imagen completamente isotrópica y heterogénea. Las estructuras son caracterizadas estadísticamente mediante funciones de correlación de dos puntos y camino lineal. La reconstrucción se hace a partir de un sustrato ordenado el cual se va desordenando mediante REA, en determinados puntos del desorden se realiza el cálculo del CET. Para determinar las conductividades efectivas eléctricas de diferentes estructuras, se resuelve la ecuación de continuidad de transporte de carga en una malla bidimensional de volúmenes de control finitos [28,75]. La reconstrucción estocástica, la caracterización estadística y la determinación de la conductividad eléctrica y protónica de varias muestras de una CL sintética de dimensiones de 300 x 300 píxeles con un total de 90,000 elementos se realizaron en tiempos significativamente menores.

Estos resultados teóricos fueron orientados a determinar la tasa de eficiencia de conducción eléctrica en una CL sintética con diferentes condiciones estructurales: 1) fracción superficial de la fase conductora en el electrodo (color negro) en un rango del 40 a 80%. Cada una de las

muestras fue estudiada a diferentes puntos del desorden para conocer las eficiencias de conducción en estos puntos. En la tabla 3.1 se presentan las diferentes fracciones superficiales de las muestras estudiadas.

Tabla 3.1 Fracciones superficiales de las estructuras simuladas.

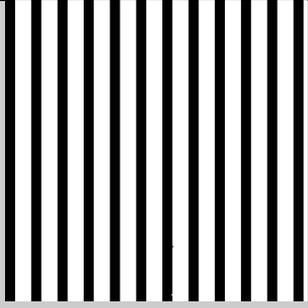
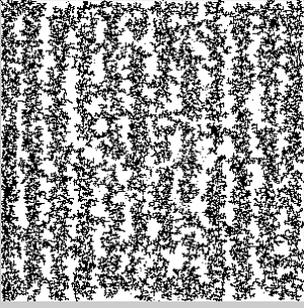
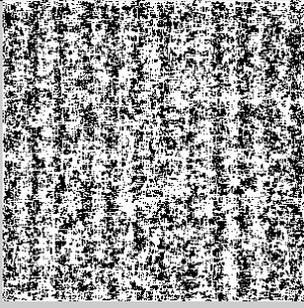
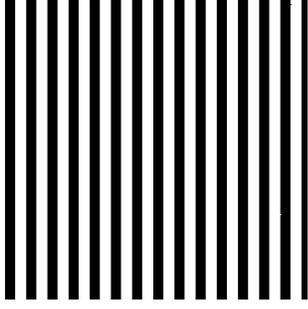
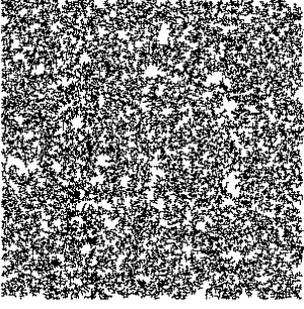
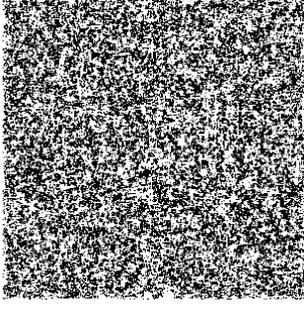
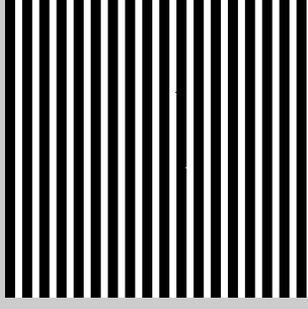
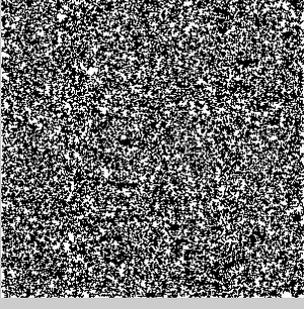
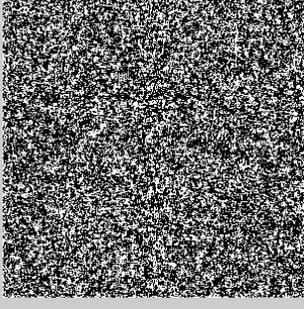
<i>Muestra</i>	<i>Fase conductora</i>
B04	40%
B05	50%
B06	60%
B07	70%
B08	80%
BSKPH	22%
B9KX	19%
BSINTE	50%

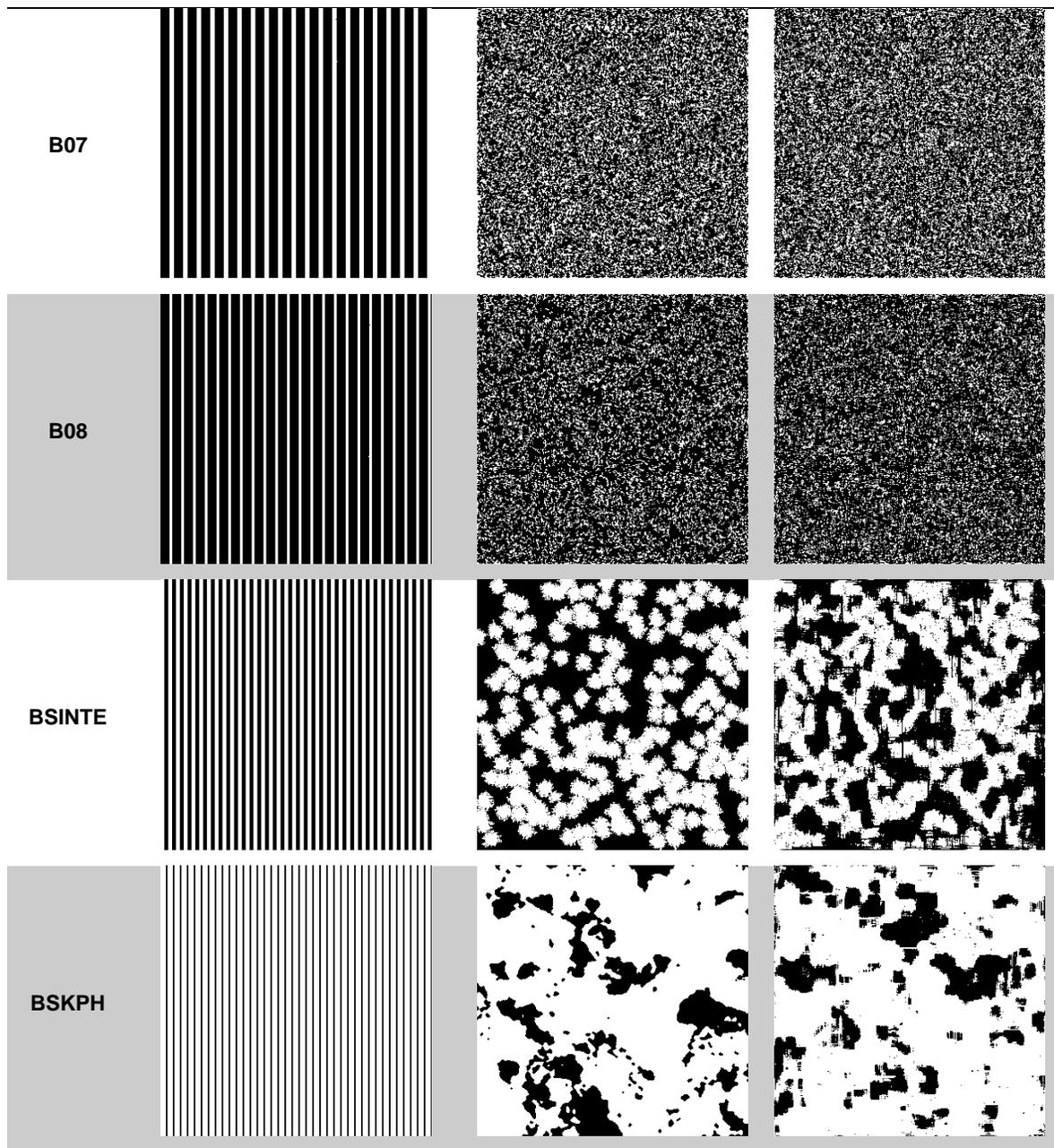
Las muestras *B04* a la *B08* son las denominadas sintéticas y partieron de un orden en sus fases (barras verticales), la muestra *BSKPH* es una micrografía de un electrodo manufacturado con biocarbón, de igual manera se parte de un sustrato ordenado y se lleva a la microestructura objetivo. *BSINTE* es una muestra sintética con una microestructura final formada por polígonos. La metodología planteada propone el estudio de las siguientes CL's: 7 muestras sintéticas con diferentes porcentajes de fase conductora y 1 micrografía SEM con fase conductora de 78%. Contemplando que cada muestra es analizada en 25 diferentes puntos del proceso de reconstrucción tenemos un total de 120 estructuras analizadas. El equipo de cómputo utilizado fue una laptop de 16 GB de memoria RAM y 2.60 GHz de velocidad del procesador, el tiempo para la obtención de los resultados fue de ~150 horas.

3.1.1 Microestructuras reconstruidas

A continuación, en la tabla 3.2 se presentan las microestructuras de las CL's reconstruidas. Se estudió la eficiencia de conductividad eléctrica en la fase sólida (blanca). Se puede observar que en todos los casos se parte de un sustrato ordenado, el cual con el paso de las iteraciones se va desordenando hasta llegar a la función objetivo, la columna REA muestra las imágenes reconstruidas y que estadísticamente son similares al objetivo. Es importante recalcar que las condiciones de reconstrucción para todos los casos fueron las siguientes: se fijó una temperatura inicial de 1×10^{-4} y un error mínimo de 1×10^{-6} , con estos parámetros se obtuvieron los mejores resultados al realizar las reconstrucciones.

Tabla 3.2 Resumen de microestructuras estudiadas.

Muestra	Sustrato inicial (ordenado)	Función objetivo	REA
B04			
B05			
B06			



La figura 3.1 presenta la función de correlación de dos puntos (FS2) obtenida para algunas estructuras reconstruidas de cada una de las muestras 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. Como se observa en la figura 3.1, cuando se tiene $r = 0$, FS2 representa el valor de la fracción volumétrica de la fase caracterizada, en este caso la fase sólida (negro). Todas las funciones de dos puntos decaen exponencialmente hasta el cuadrado de la fracción volumétrica, a partir del cual su valor es independiente de r .

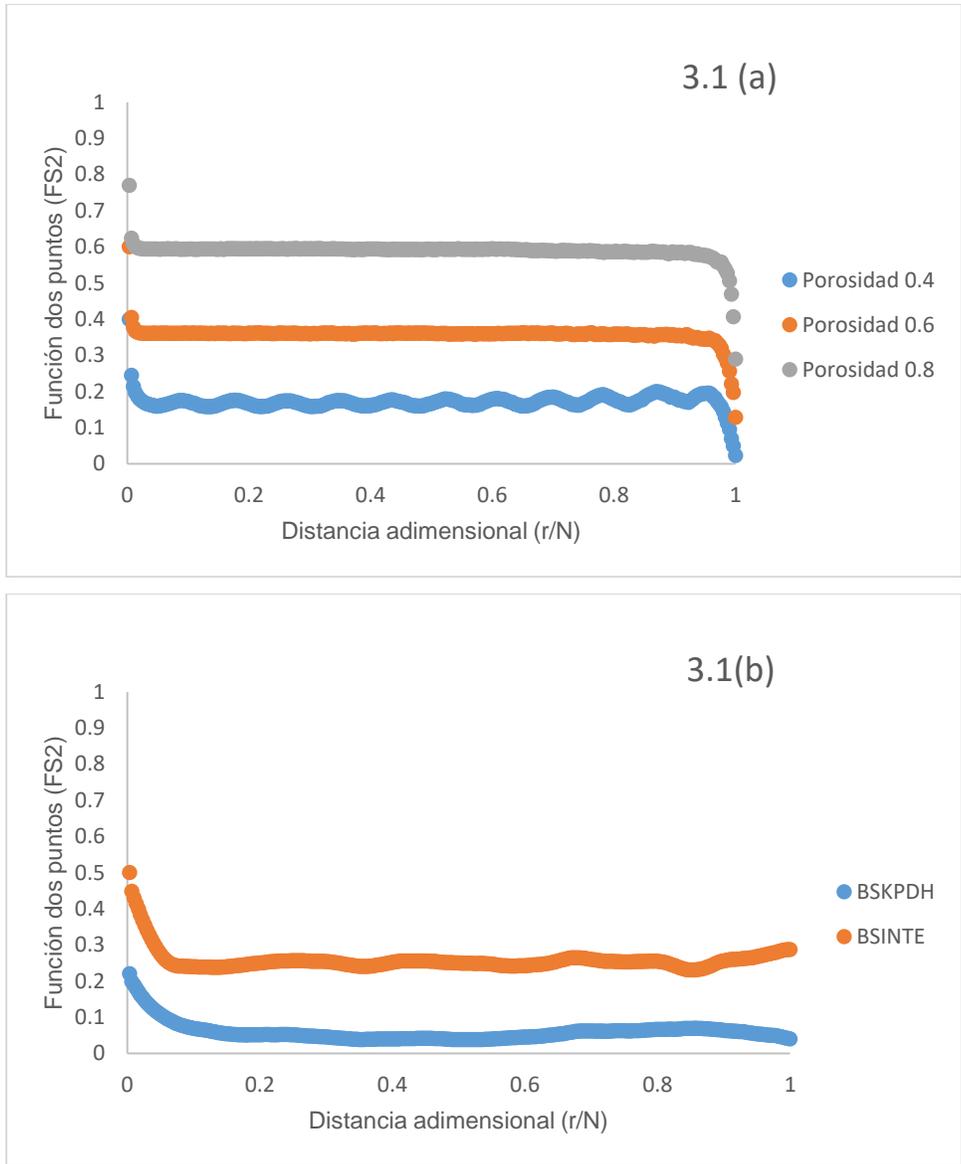


Figura 3.1 Función de Correlación de dos puntos (FS2) versus distancia adimensional (r/N) para algunas estructuras representativas. 4.1(a) muestra las FS2 para la fase carbón para las muestras B04, B06 y B08, donde cada curva corresponde a diferentes porosidades y 4.1(b) muestra las FS2 para la fase carbón en las muestras BSKPDH y BSINTE, cada curva corresponde a las porosidades, según el caso.

En la figura 3.2 se presenta la comparativa de la función de correlación FS2 de la función objetivo versus la reconstruida. Se observa que las curvas son idénticas teniendo una desviación estándar de 8.21×10^{-5} , un valor muy reducido que indica que las reconstrucciones, estadísticamente, son bastante cercanas a las funciones objetivo. Lo que permite realizar los estudios de CET sin que se pierda información microestructural. En todos los casos de estudio se presentó una desviación estándar pequeña, por lo cual se ejemplifica en la muestra BSINTE.

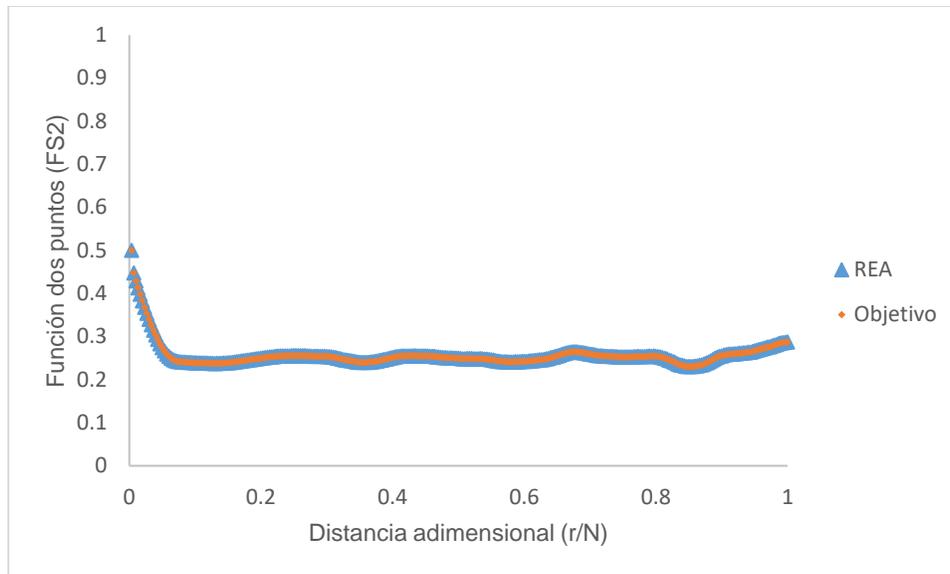


Figura 3.2 Comparativa FS2 de la función objetivo versus REA de la muestra BSINTE, donde se aprecia una desviación estandar de 8.21×10^{-5} .

3.1.2 Estimación del coeficiente efectivo de transporte en la fase sólida

Después de finalizada la reconstrucción, el programa genera una malla microestructural de la CL's, con la cual se procede a realizar el cálculo de la respuesta al transporte de carga. Debido a que las estructuras son homogéneas el lado del dominio de la estructura que será asignado como entrada de flujo de corriente es indistinto, sin embargo, la salida debe ser del lado opuesto. En el lado seleccionado como entrada, se designa un potencial de 1.1 V especificado exclusivamente en las caras de la fase de estudio, mientras que en las caras de la fase porosa la condición de frontera es un flujo nulo de corriente. Asimismo, la salida se especifica con 1 V solo para las caras de la fase de estudio, por lo que el gradiente de potencial es de 0.1 V. Estos valores han sido propuestos únicamente para determinar la eficiencia de conducción y no representan la distribución del voltaje real [28].

Se calcularon los CET en diferentes puntos del desorden para distintas muestras con diferentes porcentajes de fracción superficial de la fase conductora, iniciando con el sustrato de barras ordenadas, donde la fracción de carbón (píxeles negros) y poros (fracción blanca) se encuentran ordenados. Se puede apreciar que, al realizar el cálculo de los CET en el primer punto de desorden, es decir, cuando las barras se encuentran desordenadas, el valor del CET es igual a la fracción superficial del elemento estudiado (respuesta analítica de conducción de carga en un circuito de conductores ordenados en serie en sentido del fenómeno de transporte), debido a que

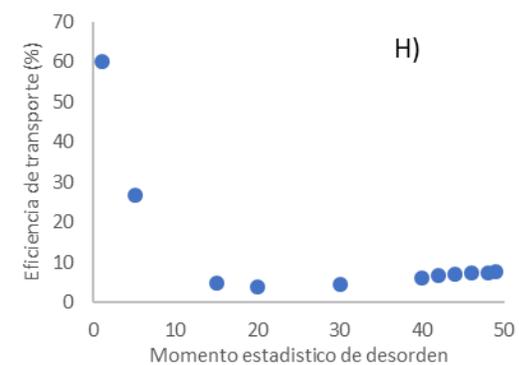
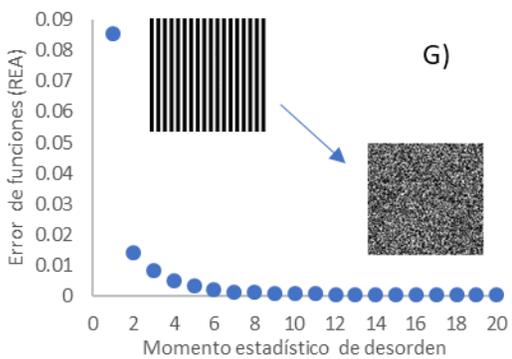
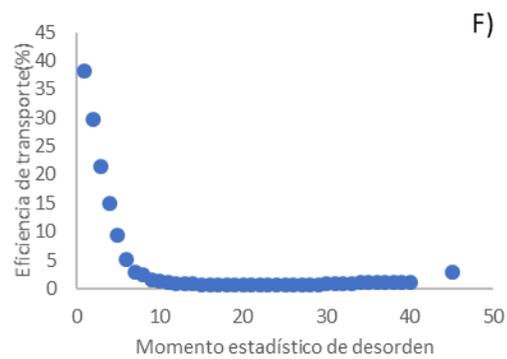
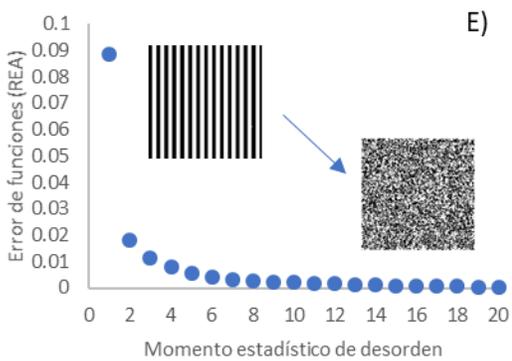
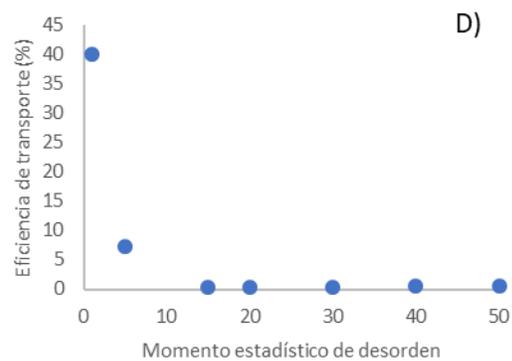
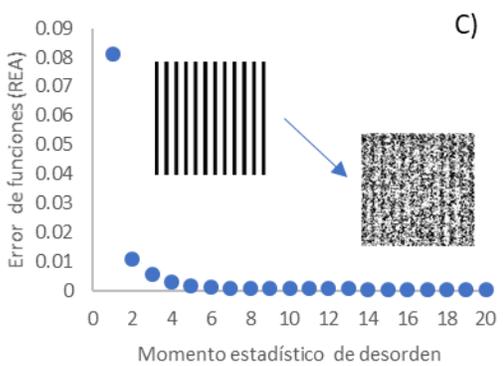
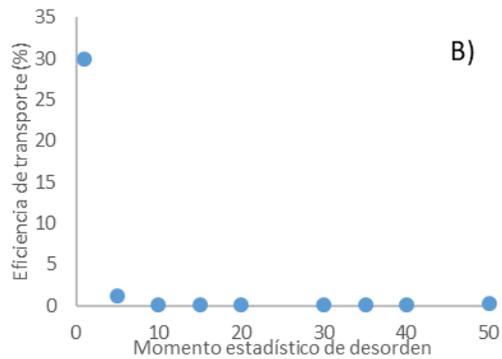
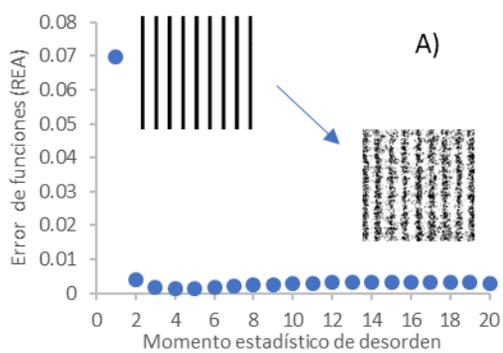
al momento de calcular los CET el flujo de corriente tiene un sentido norte-sur, al estar ordenadas las fases no existen pérdidas. En la tabla 3.3 se presentan los valores del CET de las muestras cuando son ordenadas.

Tabla 3.3 CET muestras ordenadas.

Muestra	% fracción conductora	CET (%)
B03	30	30
B04	40	40
B05	50	48.11
B06	60	59.91
B07	70	70.05
B08	80	80.11
BSINTE	50	49.76

La figura 3.3 muestra el efecto del cambio en la eficiencia de transporte de carga electrónica respecto al momento estadístico de desorden ocasionado por la reconstrucción por recocido simulado. Las dimensiones del dominio computacional para las reconstrucciones fueron 300 x 300 para las muestras sintéticas y 350 x 350 para la muestra SEM. El proceso REA fue corrido durante 4 millones de iteraciones, donde la temperatura ficticia fue disminuyendo de 1×10^{-6} hasta el valor de aceptación.

En los incisos B, D, F, H, J, L y N, están representados gráficamente el porcentaje de eficiencia de transporte de la fase negra para diferentes fracciones superficiales. Se observa un comportamiento similar en todas las muestras, al iniciar el proceso de desorden de la microestructura el porcentaje del CET disminuye hasta un valor finito. Al irse incrementando el valor de la fracción superficial de la fase conductora (incisos A, C, E, G, I, K y M) el CET va incrementando. Esto es debido a que al aumentar el volumen de la fase conductora más partículas se encuentran activas y conectadas entre sí, lo cual no ocurre cuando la fracción superficial es menor, contrariamente los poros (fase blanca) se encuentran conectados de mejor manera [106]. Finalmente, la conducción eléctrica en la fase conductora depende del porcentaje de su fracción superficial, al ser esta mayor da como resultados una mejor conducción ya que las partículas se encuentran conectadas entre sí.



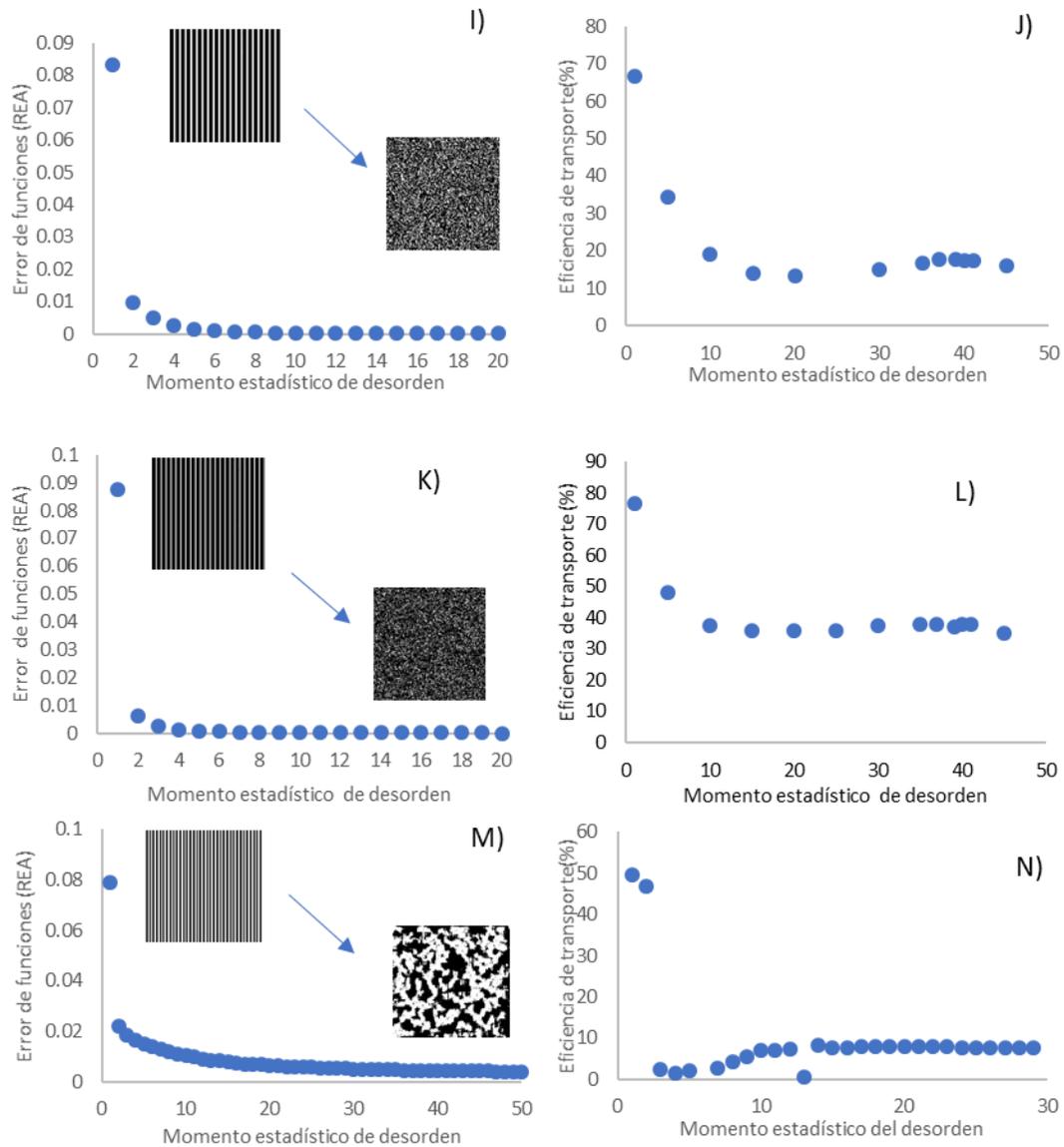


Figura 3.3 Resultados numéricos del efecto del orden sobre la eficiencia al transporte de carga para microestructuras sintéticas. Inciso A) y B), fracción superficial de 30% Inciso C) y D), fracción superficial de 40%. Inciso E) y F), fracción superficial de 50%. Inciso G) y H), fracción superficial de 60%. Inciso I) y J), fracción superficial de 70%. Inciso K) y L), fracción superficial de 80%. Inciso M) y N), a fracción superficial de 50%. Todas las fracciones superficiales corresponden a las fases conductoras y son representadas en color negro.

3.2 Efecto de la entropía topológica sobre el coeficiente efectivo de transporte en compositos unidireccionales

Se determinó la influencia de la entropía topológica en el CET (ecuación 2-1) en compositos unidireccionales con características microestructurales diferentes: (1) fracción superficial (Φ) en el rango de 20-80% de la fase estudiada (fase blanca) con imágenes de diámetro 1 (microestructuras de aglomerados de un píxel); (2) microestructuras con $\Phi=20$ a $\Phi=80\%$ con aglomerados de más de un píxel; (3) microestructuras de electrodos de una PEMFC obtenidas de SEM $\Phi=77.86$ y $\Phi=80.16$. El proceso inicia con la generación de un sistema sintético, generado mediante algoritmos computacionales, el cual cuenta con fases identificables (blanco y negro). El recocido simulado es utilizado para agitar el sistema inicial (composito unidireccional) hasta un sistema objetivo (composito con distribución aleatoria). En puntos específicos de la agitación SA (I_{SA}) se generan mallas representativas las cuales se consideran nuevos sistemas objetivo (puntos de estudio). Los resultados, en cada punto de estudio, presentan caracterización estadística mediante funciones de correlación, entropía (TS) y ek (%). La figura 3.4 muestra el diagrama general de la metodología propuesta.

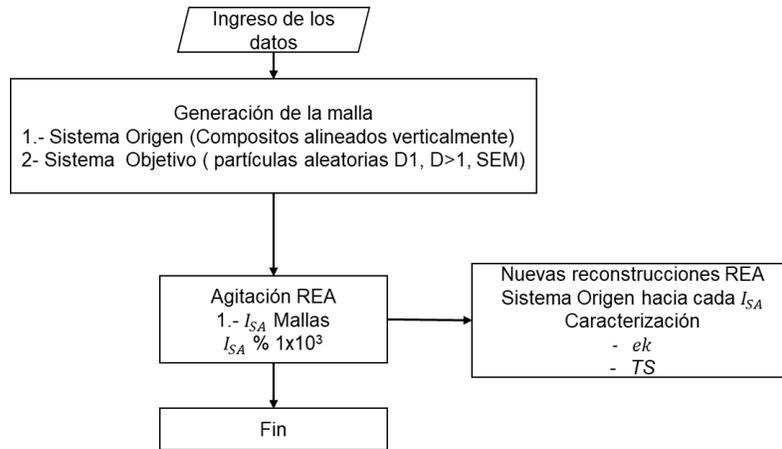


Figura 3.4 Esquema de la metodología.

La metodología inicia con la generación de dos sistemas digitales mediante algoritmos computacionales, cada sistema cuenta con fases identificables: j_1) fase matriz, de color blanco y j_0) fase dispersa, de color negro. Los sistemas son definidos por condiciones iniciales: el tamaño ($n \times n$) y la fracción superficial (Φ) de las fases. El sistema origen es condicionado a presentar barras alineadas verticalmente (de norte a sur). En el sistema objetivo se estudian tres configuraciones diferentes, distribuciones de un píxel, aglomerados mayores a un píxel y las imágenes SEM. Las microestructuras generadas son caracterizadas mediante la función de

correlación de dos puntos (S_j) y de camino lineal (L_j). SA es utilizado para obtener un ensamble (Ω) que caracteriza un momento estadístico de la agitación SA (I_{SA}). Cada momento I_{SA} se presenta como un sistema de estudio, en donde Ω está compuesto por 5 repeticiones aleatorias ω ($W=5$). Los resultados presentan la respuesta de las funciones de correlación, la TS y la eficiencia de conducción (ek), aplicado para ambas fases: Matrix (j_1) y Dispersión (j_0).

Las condiciones microestructurales que se utilizaron para generar los compositos alineados son las siguientes: 1) sistemas aleatorios de partículas de diámetro de un píxel (D1); 2) Sistemas aleatorios con una distribución de diámetros que simulan imágenes obtenidas mediante SEM; y 3) Sistemas experimentales obtenidos por micrografías SEM de un electrodo de PEMFC. La nomenclatura correspondiente a cada sistema es D, E y S respectivamente, mientras que la tabla 3.4 resume los sistemas estudiados, los números de la nomenclatura se asocian a la fracción de superficie estudiada.

Tabla 3.4.- Características de las microestructuras estudiadas.

Nombre	Φ Matrix	Φ Dispersión	Diámetro	Tamaño
D20	20.10	79.80	1	300 x 300
D30	30.33	69.55	1	300 x 300
D40	40.25	58.91	1	300 x 300
D50	50.27	49.61	1	300 x 300
D60	60.24	39.64	1	300 x 300
D70	70.55	29.34	1	300 x 300
D82	82.18	17.71	1	300 x 300
E20	20.81	79.19	Aleatorio	350 x 350
E30	30.25	69.75	Aleatorio	350 x 350
E40	40.61	59.39	Aleatorio	350 x 350
E50	50.50	49.50	Aleatorio	350 x 350
E60	60.21	39.70	Aleatorio	350 x 350
E70	69.90	30.01	Aleatorio	350 x 350
E80	80.16	19.75	Aleatorio	350 x 350
S13kX	77.88	22.03	SEM	350 x 350
S800X	80.16	19.75	SEM	350 x 350

Todas las muestras parten de una estructura de barras verticales (píxeles ordenados) de anchos aleatorios. Las muestras objetivo del sistema D son microestructuras sintéticas de 300 x 300 píxeles, generadas mediante algoritmos computacionales que controlan la fracción superficial de la fase, con partículas $D=1$. Las microestructuras objetivo de las muestras “E” son también sintéticas pero generadas con dispersión aleatoria de diámetro mayor a un píxel. Las muestras “S” son dos sistemas experimentales obtenidos de imágenes SEM de electrodos para una celda de combustible, para las muestras E y S el tamaño de las imágenes es de 350x350. Las muestras S13k y S800x son imágenes SEM tomadas de electrodos de una PEMFC; el electrodo se preparó

depositando 30 μL de tinta catalítica sonicada durante 40 min en un sustrato de grafito de 5 mm de diámetro. La tinta está compuesta por 20 mg de electrocatalizador, 30 μL de Nafion® y 1mL de isopropanol. Para la adquisición de imágenes se utilizó el microscopio electrónico de barrido modelo JEOL 6010 PLUS [102]. La figura 3.5 representa las imágenes originales del SEM de un electrodo de PEMFC y su procesamiento (zona de corte, y su binarizado para el análisis. La muestra S13kX corresponde a la imagen SEM de un electrodo de una celda de combustible tomada con un aumento de 13kX. La muestra S800X corresponde a la imagen SEM de un electrodo tomada con un aumento de 800X. Ambas imágenes SEM fueron procesadas usando Suport Vector Machines (SVM) [107]. El SVM es una un conjunto de algoritmos de aprendizaje supervisado, con el cual realizamos la binarización de las microestructuras estudiadas.

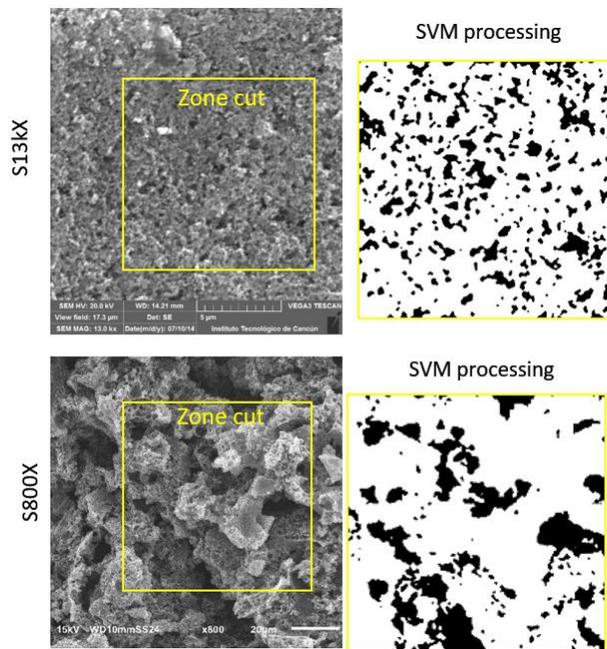


Figura 3.5.- Proceso de binarización mediante SVM de las muestras SEM de electrodos de una PEMFC (S13kX y S800X). La “zona de corte” es la zona seleccionada ya que es representativa de la microestructura estudiada.

Las imágenes SEM binarizadas de la figura 3.5 son caracterizadas mediante las funciones de correlación S_j y L_j en las dos fases, para ser usadas como los descriptores estadísticos $F(r)$ de referencia. Las microestructuras reconstruidas en el ensamble Ω , permite el análisis estadístico de la respuesta del CET en 5 realizaciones ω ($W=5$). Sin embargo, se estudiaron siete sistemas sintéticos monodispersos con diámetro $D=1$ y siete sistemas sintéticos polidispersos con diámetros aleatorios. La figura 3.6 muestra imágenes representativas de los sistemas estudiados. Las filas se refieren a la evolución de la microestructura desde un sistema de barras alineadas verticalmente hasta un sistema con partículas distribuidas aleatoriamente. Las columnas

contienen las configuraciones específicas de los casos de estudio. Aunque se estudiaron diferentes fracciones superficiales, la figura 3.6 sólo muestra D30, D70, E20, S13kX y S800X como imágenes representativas.

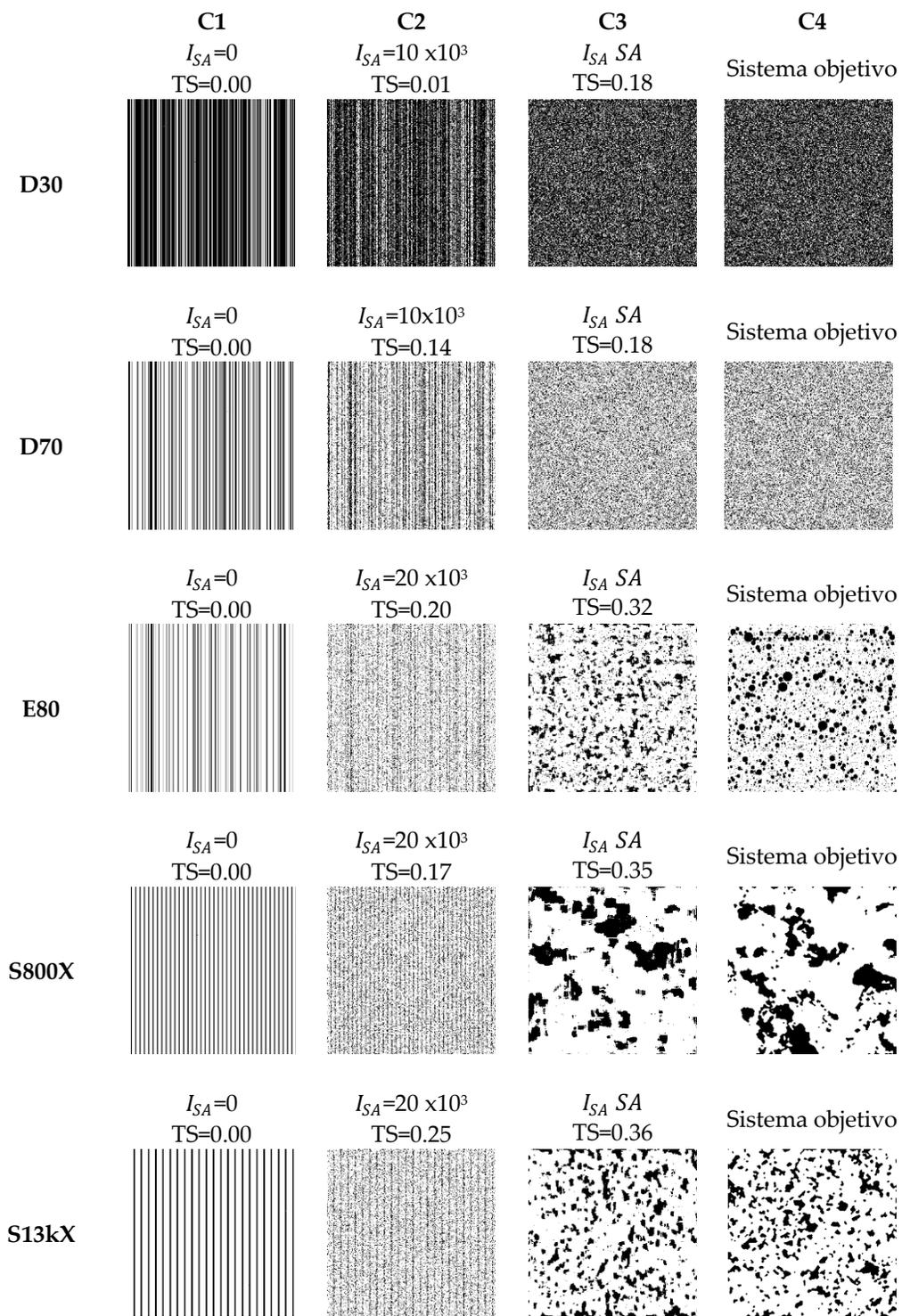


Figura 3.6 Imágenes representativas del proceso de agitación por recocido simulado, valores de TS y momentos I_{SA} de las muestras D30, D70, E80, S13kX y S800X.

En todos los casos se presenta un aumento en la TS cuando la reconstrucción SA avanza hacia la optimización del sistema deseado (sistema de referencia). Los valores presentados corresponden al promedio obtenido de $W=5$ para todos los casos.

3.2.1 Proceso de reconstrucción

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante el proceso de reconstrucción SA. En la figura 3.7 se muestran las funciones de correlación de dos puntos S_j , del sistema S800X como ejemplo del proceso que se aplicó a todos los sistemas. Con el objetivo de resaltar los cambios de la información estadística, se muestran únicamente las funciones S_j para la fase matriz (fase de color blanco).

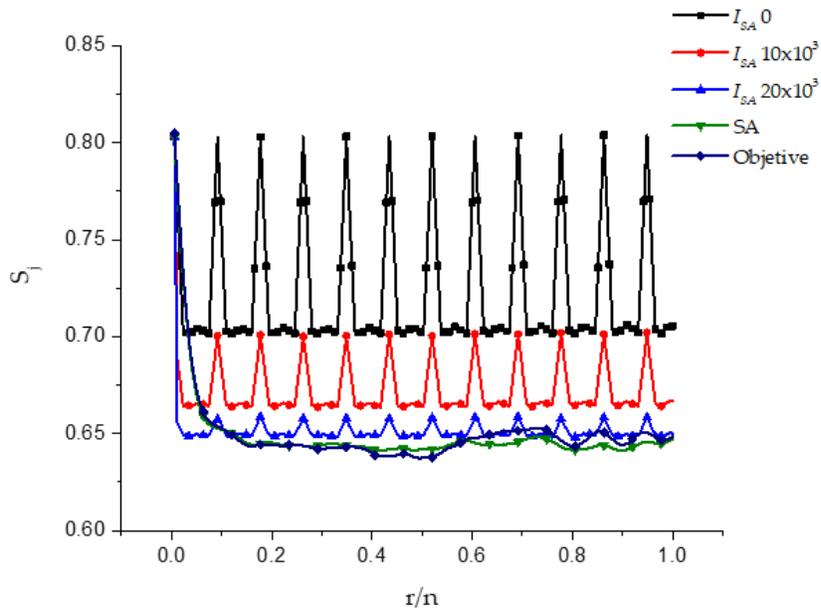


Figura 3.7 Función de correlación de dos puntos S_j durante el proceso de reconstrucción de la muestra S800X.

La magnitud de la función S_j , es normalizada a r/n donde r es la magnitud del segmento de la línea evaluada por las funciones y n es la longitud del dominio de la imagen, ambos valores evaluados en píxeles. Los valores S_j del sistema inicial (curva punteada de color negro), se puede observar una respuesta periódica que oscila con un máximo en la fracción superficial. Las curvas de color rojo y azul representan a los momentos estadísticos $I_{SA} 10 \times 10^3$ y 20×10^3 , se observa que cuando el sistema se agita la magnitud de S_j disminuye en la altura de los picos que representan la alineación vertical del composito, la línea verde representa al sistema reconstruido en

comparación con la función objetivo. Se observa que la función S_j del sistema reconstruido y la función objetivo son similares respondiendo al termino de convergencia SA general $E_{SA}=1 \times 10^{-6}$, con desviación standard menores a 0.03%.

La figura 3.8, presenta la evolución del error E_{SA} en función de las iteraciones I_{SA} , de las microestructuras reconstruidas correspondientes a D30, D70, S13kX y S800X, las cuales son presentadas a manera de ejemplo, en todos los casos de estudio se alcanzó la convergencia.

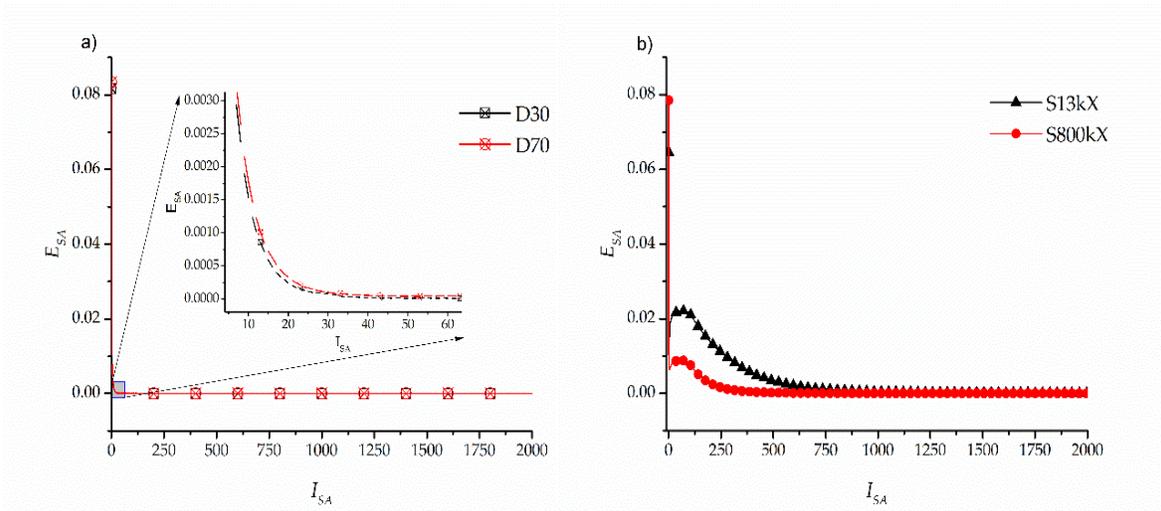


Figura 3.8 Error promedio del proceso de recocido simulado (SA); a) resultado de las muestras D30 y D70; b) resultados para las muestras S13kX y S800X.

El error es presentado en múltiplos de $I_{SA}=1 \times 10^3$. Se puede observar la evolución del error E_{SA} en función de los momentos estadísticos de la metodología SA. En la figura 3.8 a) se presentan los errores promedios de D30 y D70, se observa que el error cae drásticamente al error de convergencia ($E_{SA} = 1 \times 10^{-6}$) a los pocos momentos I_{SA} . Esto es debido a que el método SA, agita intrínsecamente a una alta temperatura, lo cual corresponde a los sistemas aleatorios de diámetro 1. En la figura 3.8 b), se presenta la evolución E_{sa} de las muestras S13kX y S800X, se observa que se requiere un mayor número de iteraciones I_{sa} para alcanzar la convergencia $E_{SA} = 1 \times 10^{-6}$ a las 4 mil iteraciones I_{SA} . Esto es debido a la necesidad de formación de “aglomerados” para alcanzar la función objetivo.

3.2.2 Entropía topológica

Se utilizó la técnica de entropía topológica para caracterizar los cambios microestructurales de un sistema con fases alineadas verticalmente que se transforma a un sistema con fases dispersas aleatoriamente. La técnica se describe en el Capítulo 1 sección 1.9.

La entropía topológica mide un grado de arbitrariedad. El valor de entropía para un patrón perfectamente regular siempre es igual a cero y crece con un desorden creciente. La entropía es causada por una aparición de polígonos con varios bordes diferentes de seis lados. Además, independientemente del grado de desorden crece el área media de los polígonos de lados n . Esta propiedad se deriva en la ecuación 1-12. En la figura 3.9 se presentan los valores de entropía para una muestra de ejemplo correspondiente a las dispersiones mostradas.

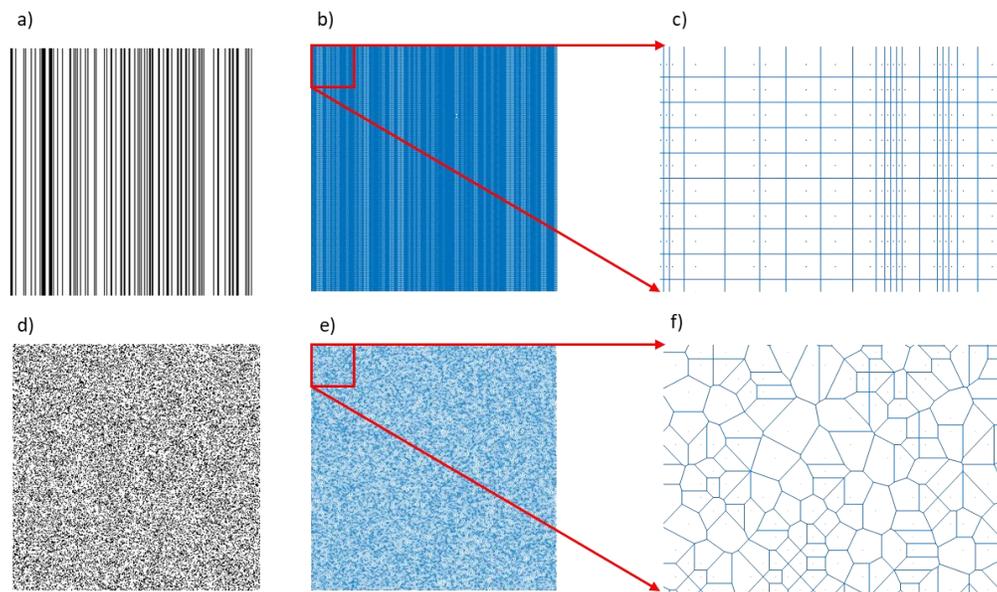


Figura 3.9 Entropía topológica para diferentes planos de un muestra ejemplo: a) microestructura con barras alineadas; b) microestructura caracterizada mediante diagramas de Voronoi con $TS= 0$; c) acercamiento a la microestructura caracterizada, donde se observa el orden de las fases; d) microestructura agitada aleatoriamente; e) microestructura caracterizada mediante diagramas de Voronoi con una $TS= 0.18$; f) acercamiento a la microestructura caracterizada donde se observa la deformación de los polígonos.

En la figura 3.9 se observa la caracterización de la muestra S800X, en a) se presenta la microestructura original (barras alineadas verticalmente), en b) se observa la misma microestructura caracterizada mediante los polígonos que son utilizados por los diagramas de Voronoi los cuales a su vez son utilizados para el cálculo de la entropía topológica. En el acercamiento que se observa en c) los polígonos cuentan con cuatro lados y se observa el orden de la fase, que al ser caracterizado arroja una TS igual a cero, por otra parte, en d) y e) se

presenta la microestructura agitada aleatoriamente y en f) se muestra un acercamiento a los polígonos los cuales presentan deformidades en sus lados, lo que arroja una TS de 0.18.

La figura 3.10 presenta el valor promedio de la evolución de la entropía topológica (TS) en función de las iteraciones I_{SA} . Obtenida en la etapa de la metodología correspondiente a la agitación original. Se presentan por separado los sistemas D con aglomerados de diámetro 1, y los sistemas E, S13kX y S800X con aglomerados de diámetro mayor a 1 para la fase Matriz en ambos casos.

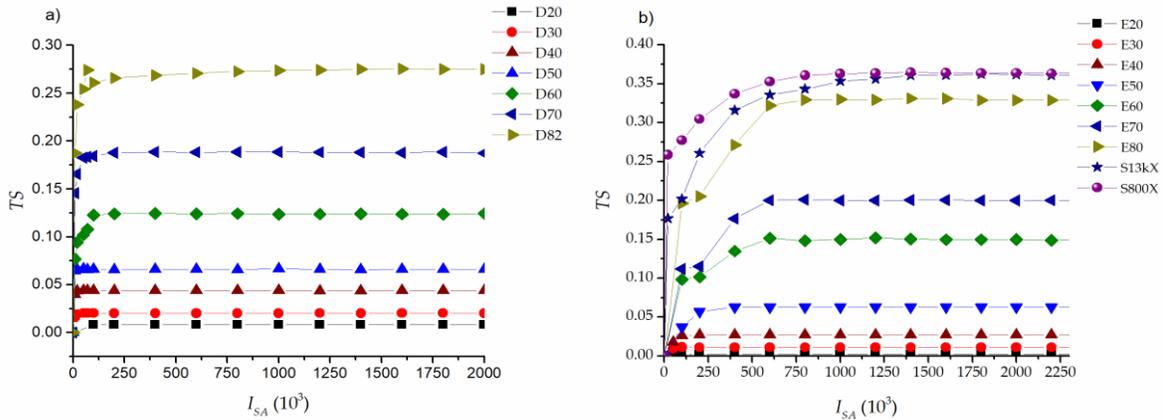


Figura 3.10 Comparación de TS de la fase Matriz en función de los momentos I_{SA} de la reconstrucción; a) TS vs I_{SA} para las muestras D y b) TS vs I_{SA} de las muestras E y S.

La figura 3.10 a) muestra que la entropía alcanza un valor máximo en todos los casos. Relacionando las figuras 3.9 y 3.10, se observa que al tratarse de una dispersión de elementos de diámetro $D=1$, la entropía y el error mínimo se alcanzan de forma más rápida en comparación con las microestructuras con aglomerados de mayor diámetro. El TS alcanza la estabilidad en aproximadamente 250 iteraciones I_{SA} para los sistema D, mientras que para los sistemas E y S se necesitan aproximadamente 1250-1500 iteraciones I_{SA} para alcanzar la estabilidad del TS, ya que el sistema primero agita todas las partículas y luego comienza a generar los aglomerados.

3.2.3 Coeficiente efectivo de transporte

Se aplica el método de FVM para determinar ek (%) [3]. Se realizaron 5 repeticiones por cada momento I_{SA} para cada microestructura, dando un total de 1200 reconstrucciones. La figura 3.11 a) y c) se presenta los valores promedio ek (%) en función de la iteración I_{SA} determinado en la fase Matriz (J_1 , color blanco) para las muestras D y figura 3.11 b) y d) presenta los valores

promedio e_k (%) en la fase Matriz de las muestras S y E. La figura 3.11 muestra los resultados para todos los ensambles ω .

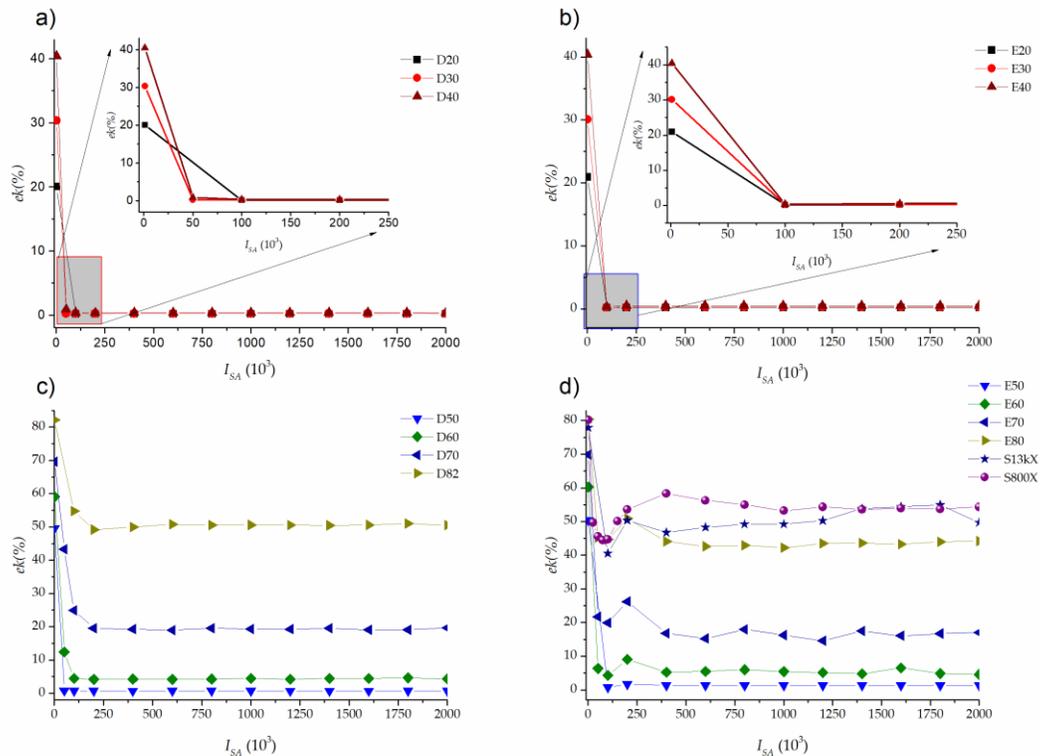


Figura 3.11 Promedio de la eficiencia de carga e_k (%) de la fase Matriz (j_i) vs I_{SA} . a) sistemas D20-D40; b) sistemas E20-40; c) sistemas D50-D82 y d) sistema E50-E80 y S.

En todos los casos el valor e_k (%) en $I_{SA}=0$, corresponde al valor porcentual de la fracción superficial Φ de cada muestra (tabla 3.4). Este resultado valida la condición de frontera inicial de la reconstrucción SA, en donde las fases se encuentran alineadas vertical y unidireccionalmente, como se muestra en la figura 3.6. La magnitud de e_k (%), en las muestras “D”, presentan un descenso rápido, hasta encontrar un valor constante durante toda la reconstrucción SA. Este comportamiento es visible en las figuras 3.11 a) y c), donde se observa que después de $I_{SA}=250 \times 10^3$, e_k (%) es constante, con una desviación estándar de 0.02% para la muestra D20 y una desviación estándar de 0.45% para la muestra D70, siendo éstas las desviaciones estándar mínima y máxima en las muestras D. En la figura 3.11 b) y d) se puede observar que se requiere un mayor número de iteraciones I_{SA} para que e_k (%) se estabilice en las muestras S y E, lo cual está vinculado con la figura 3.9 y 3.10 debido a la formación de aglomerados.

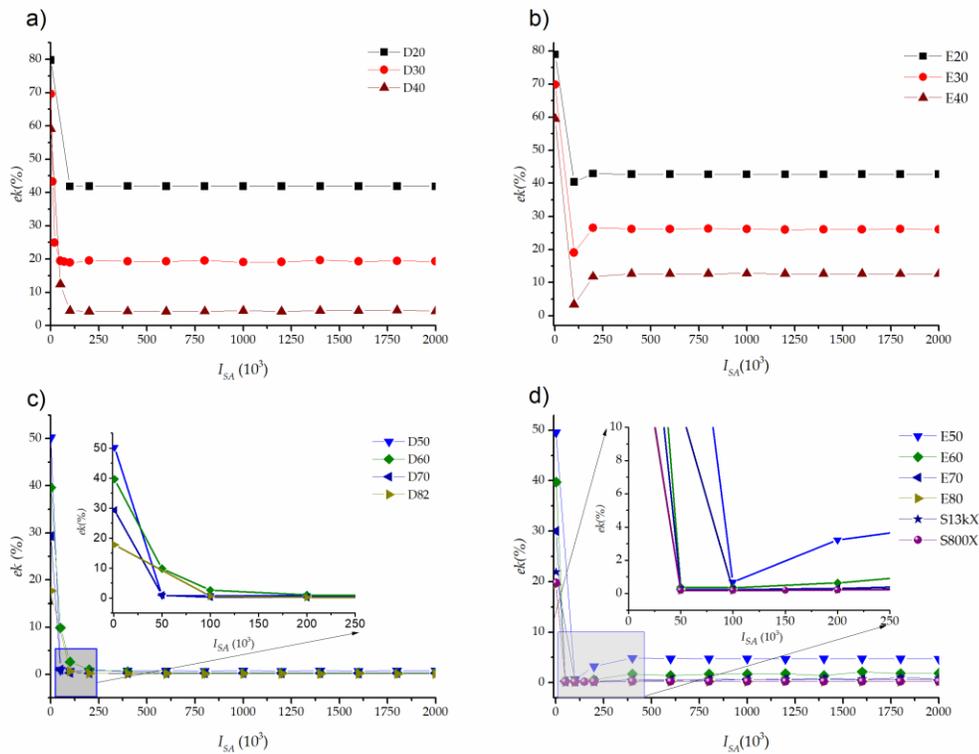


Figura 3.12 Promedio ek de la fase Dispersión (j_0) vs I_{SA} ; a) sistemas D20-D50; b) sistemas E20-E40; c) sistemas D50-D82 y d) sistemas E50-E80 y S.

La figura 3.12 muestra los resultados para la fase de dispersión; la figura 3.12 a) y c) presentan los resultados para las muestras D. Las figuras 3.12 b) y d) muestran los resultados para los sistemas E y S. Se observa un comportamiento similar a la fase Matriz, ek (%) que se estabiliza a menos de 250 iteraciones I_{SA} para los sistemas D y en el caso de los sistemas E y S presentan una caída rápida en la iteración $125 I_{SA}$ en donde se alcanza el valor mínimo de ek (%) en el proceso de reconstrucción, seguidamente el valor de ek (%) aumenta y se estabiliza en todos los casos. El valor mínimo de ek (%) se atribuye a la dispersión de los pixeles en diámetro 1 y el incremento se debe a la formación de aglomerados.

La figura 3.13 muestra los valores de ek (%) en función del TS para todas las muestras. La figura 3.13 a) y b) muestra los resultados determinados para la fase matriz y la figura 3.13 c) y d) muestra los resultados determinados para la fase dispersión. Esta figura presenta los valores medios de todas las realizaciones ω para todos los sistemas estudiados; la entropía corresponde a la fase de estudio.

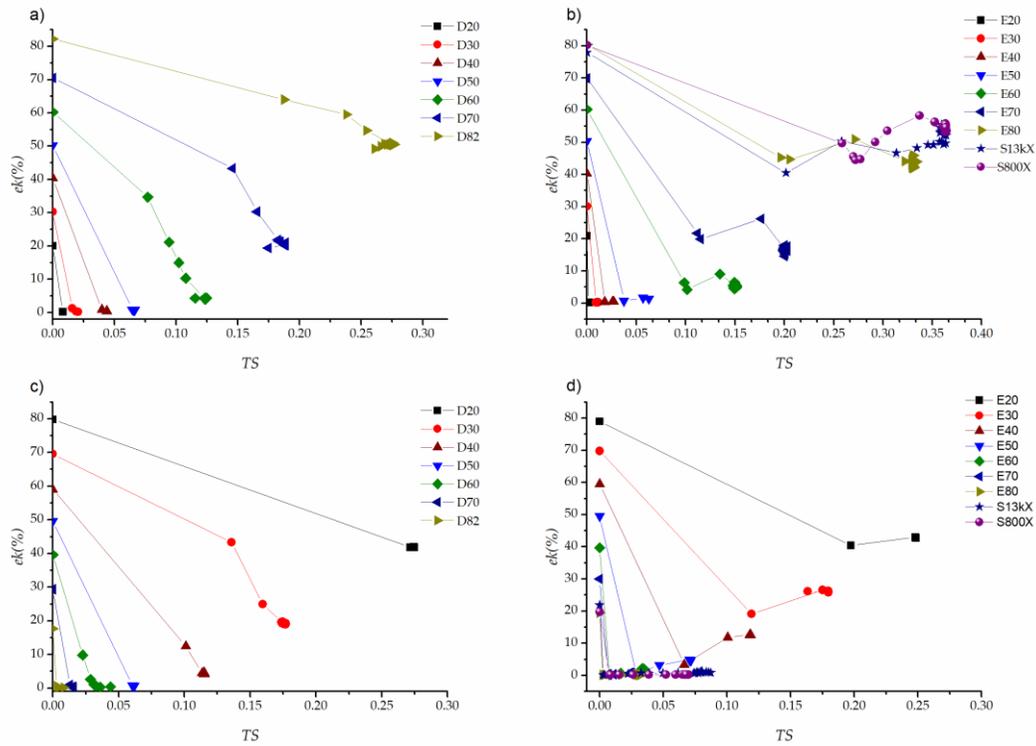


Figura 3.13 Promedio de e_k (%) en función de la entropía topológica, a) e_k (%) para los sistemas D analizados en la fase matriz; b) e_k (%) para los sistemas E y S en la fase matriz; c) e_k (%) para los sistemas D en la fase de dispersión y d) e_k (%) para los sistemas E y S en la fase de dispersión.

Se puede observar que la fracción superficial influye de manera significativa en la magnitud de e_k (%), pero mantiene una tendencia en función de la configuración microestructural. En todas las gráficas, al comparar el primer y segundo punto evaluado, los cuales corresponden a $I_{SA}=0$ e $I_{SA}=1 \times 10^3$ en el proceso SA, se muestra que la magnitud TS y e_k (%) cambian drásticamente. Estas tendencias están relacionadas a las figuras 3.11 y 3.12. En la figura 3.13 a) y c) se observan los resultados de los sistemas D, en donde e_k (%) muestra una caída semi lineal rápida y se aglomera en la entropía máxima. De manera cuantitativa se puede comprobar que e_k (%) tiene la misma tendencia y magnitud para las fracciones superficiales similares. En la 8 se presentan los resultados de los e_k (%) y TS de cada muestra estudiada. Por ejemplo, para la TS máxima de la muestra D30 y D70 $e_k=19.89 \pm 0.47\%$, y en D40 y D60 $e_k=4.18 \pm 0.14\%$. En la figura 3.13 b) y d) se presentan las tendencias de e_k (%) para las muestras con aglomerados de diámetro mayor a uno. En esta configuración microestructural, e_k (%) al inicio tiene una tendencia de forma lineal, posteriormente y en un momento de agitación cuando la entropía es baja se presenta un semi bucle el cual es atribuido a la formación de los aglomerados que son característicos del sistema

reconstruido. En las tendencias, se observa que en los sistemas con fracción superficial menor a 50%, e_k (%) tiene una magnitud casi de cero. Por ejemplo, $e_k = 0.24\%$ @ E20; $e_k = 0.73\%$ @ S13kX y $e_k = 0.26\%$ @ S800X.

En la figura 3.14 se presentan los resultados e_k (%) al final del proceso de reconstrucción SA, en función de la fracción superficial. Donde $D(J_1)$ y $D(J_0)$ representan a las muestras D de la fase Matriz y Dispersa, respectivamente. $E(J_1)$ para la fase matriz y $E(J_0)$ para la fase dispersa.

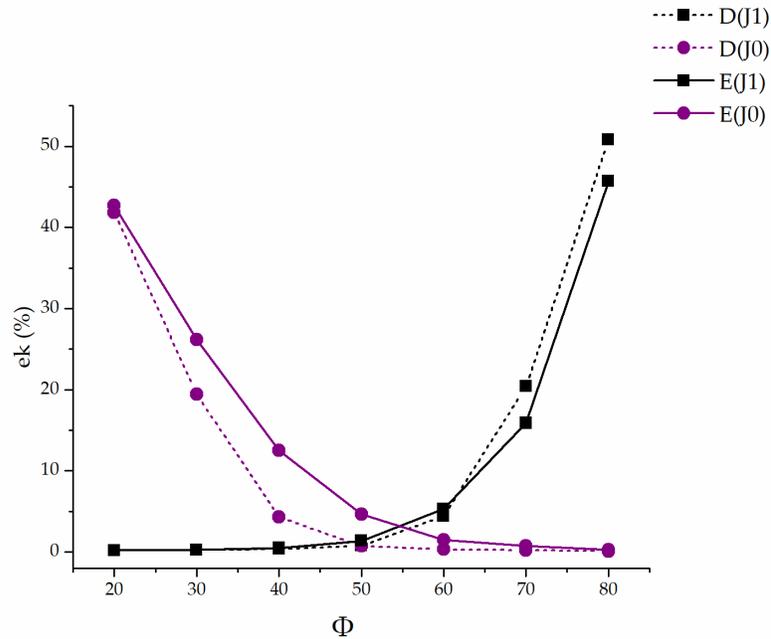


Figura 3.14 Efecto de la fracción superficial sobre la respuesta de e_k (%) para todos los sistemas.

En la figura 3.14 se puede observar el comportamiento de las dos fases (Matriz y Dispersa) de los sistemas D y E en relación con la fracción superficial. Al comparar los sistemas D (sistema de diámetro $D = 1$ píxel) y E (sistema con diámetro polidisperso), se observa una tendencia general similar, pero existen diferencias significativas: 1) para porosidades mayores a $\Phi = 40\%$, el valor e_k (%) de los sistemas D y E aumentan de manera similar. Esta respuesta es la esperada, debido al incremento de la fracción superficial de la fase matriz. 2) para $\Phi = 70\%$ y $\Phi = 80\%$ el valor e_k del sistema D es mayor que el sistema E en la fase matriz. Esto indica que los sistemas de partículas, en estas condiciones de fracciones superficiales, tienen un mejor transporte que los sistemas "aglomerados". Por ejemplo, $e_k = 20.39\%$ @ $\Phi = 70\%$ de la fase matriz para el sistema D, en comparación con el e_k (%) de la misma fase en el sistema E con un valor de $e_k = 15.87\%$ @ $\Phi = 70\%$, y $e_k = 50.81\%$ @ $\Phi = 82\%$ para el sistema D, en comparación con $e_k = 45.69\%$ @ $\Phi = 80\%$;

al comparar los valores e_k (%) en función de la fracción superficial, se obtiene una tendencia creciente, mientras es mayor la fracción superficial de la fase matriz el valor de e_k (%) va aumentando gradualmente mientras que el valor de e_k (%) para la fase dispersa disminuye de manera proporcional. Por ejemplo, en el caso del sistema D80 que presenta un e_k (%) disperso de 0.11 % mientras que para la fase matriz tiene un e_k de 50.81%. Caso contrario a la muestra D20 donde la fase dispersa es la dominante y presenta valores de e_k de 41.83 % dispersa y e_k de 0.18% para la matriz. El mismo efecto se presenta en las muestras E, S13kX y S800X.

3.3 Difusión Knudsen

El transporte de masa en los medios porosos de una PEMFC es de gran importancia, debido a que su desempeño es principalmente restringido por las limitaciones del transporte de masa, ya que el transporte efectivo de los electrones, iones y gases reactantes son indispensables para que ocurran las reacciones electroquímicas [88,108–110]. Para mejorar este mecanismo, se requiere una comprensión detallada de la relación entre las propiedades de medios porosos.

Para entender el transporte de en medios porosos, es necesario conocer tres fenómenos: difusión molecular, difusión de Knudsen y difusión por convección, los más importantes [89]. La difusión molecular es cuando el transporte de especies químicas se lleva a cabo bajo gradientes de concentración [90]. La convección se realiza bajo gradientes de presión [91]. La difusión de Knudsen aplica para el desplazamiento de flujo o en gases a escalas de longitud nanométricas [92]. Estos tres fenómenos pueden estudiarse a nivel de poro o a escalas macro, este trabajo de tesis cuenta con los detalles microestructurales, por lo que aplicaremos modelos a escala del poro. Los fenómenos de transporte son relacionados con la morfología heterogénea de los componentes que conforman la capa catalítica, ionomero y poros [111].

En los modelos analíticos, los fenómenos de transporte, también deben considerar las características de las CLs, su estructura y composición. Por ejemplo, en la estructura de los poros, si son poros cerrados o poros sin salida [112,113].

La difusión de Knudsen se considera generalmente un mecanismo de difusión de reactivos predominante dentro de la CL de los sistemas de celdas de combustible porque el diámetro de los poros de la CL es menor que la trayectoria libre media de las partículas del reactivo (es decir, aproximadamente 100 nm para un diámetro de partícula de 3 Å 298 K y 1 atm) [114]. El coeficiente

de difusión Knudsen puede calcularse analíticamente a partir del tamaño promedio del poro de la microestructura [108]:

$$D_{Kn} = \frac{\overline{d^{po}}}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-1)$$

donde D_{Kn} es el coeficiente de difusión Knudsen, $\overline{d^{po}}$ es el diámetro promedio de poro de la microestructura, M es la masa molecular del oxígeno (32 g mol⁻¹), R es la constante de los gases (8.3144 J mol⁻¹ K), T es la temperatura en K (T=293 K). Como se especifica en la ecuación 3-1 el coeficiente de difusión Knudsen es proporcional al diámetro promedio de los poros. La difusión efectiva (D_{Eff}) es calculada usando la fórmula de Bosanquet [115]:

$$\frac{1}{D_{Eff}} = \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{O_2,Bulk}} \quad (3-2)$$

donde D_{Eff} es la difusión efectiva, $D_{O_2,Bulk}$ es la difusión gaseosa del oxígeno (2.9 x10⁻⁵ m s⁻¹) y D_{Kn} es el coeficiente de difusión Knudsen. Esta expresión asegura que en diámetros de poros grandes la difusión se aproxima a la difusión del oxígeno, y en diámetros de poros pequeños la difusión se aproxima a la difusión de Knudsen [68]. En este trabajo se determinó la influencia de la difusión Knudsen en el coeficiente efectivo de transporte e_k (%) en compositos unidireccionales con características microestructurales diferentes: (1) fracción superficial (Φ) en el rango de 20-80% de la fase estudiada (fase negra, poros) con aglomerados de más de un píxel.

El proceso inicia con la generación de un sistema sintético, generado mediante algoritmos computacionales, el cual cuenta con fases identificables: Matrix (sólido) y dispersión (poro) representados por los colores blanco y negro, respectivamente. El recocido simulado (REA) es utilizado para agitar el sistema inicial (composito unidireccional) hasta un sistema objetivo (composito con distribución aleatoria de esferas). Los resultados, presentan la caracterización estadística mediante funciones de correlación: función de correlación de dos puntos (S_j), de camino lineal (L_j) y tamaño de poro (PS); a las microestructuras reconstruidas se les aplica la función de distribución de tamaño de poro, coeficiente efectivo de transporte e_k (%), difusión Knudsen (D_{Kn}) y difusión efectiva (D_{Eff}). La Figura 3.15 muestra el diagrama general de la metodología propuesta.

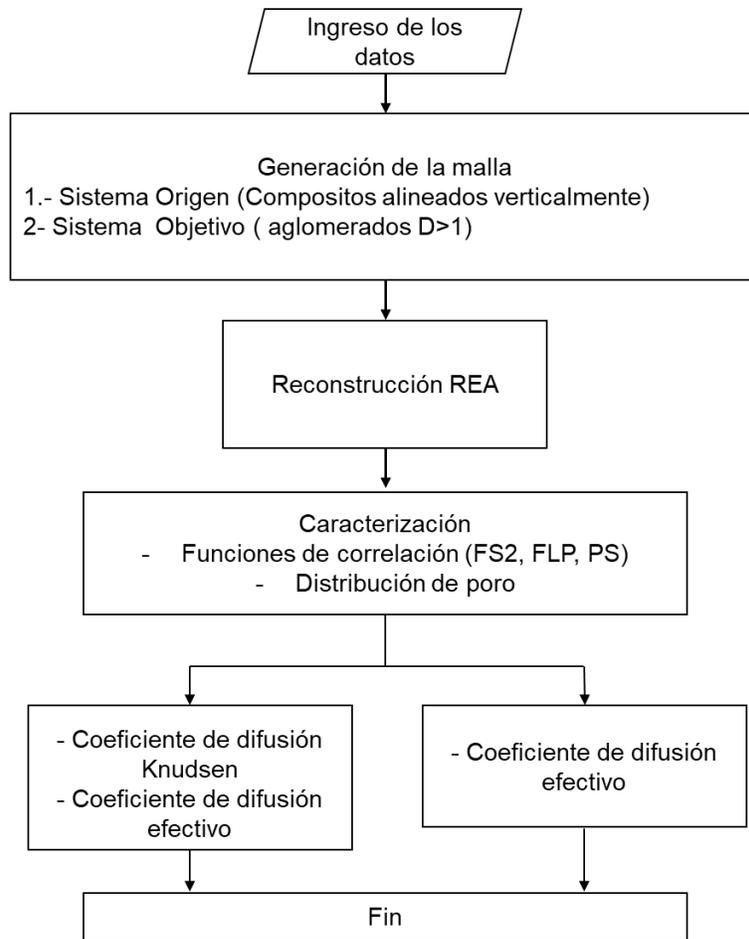


Figura 3.15. Metodología del cálculo del coeficiente efectivo de transporte, coeficiente de difusión Knudsen y difusión efectiva en las microestructuras estudiadas.

Las microestructuras generadas son caracterizadas mediante la función de correlación de dos puntos (S_j), de camino lineal (L_j), tamaño de poro (PS) y distribución de poro. El método REA es utilizado para obtener un ensamble (Ω), en donde Ω está compuesto por 5 repeticiones aleatorias para cada muestra estudiada. Los resultados presentan la respuesta de las funciones de correlación, el histograma de frecuencia de distribución de poro con el cual obtenemos el tamaño de poro promedio de la microestructura estudiada, el coeficiente efectivo de transporte (ecuación 1-11), el coeficiente de difusión Knudsen (ecuación 3-1) y el coeficiente de difusión (ecuación 3-2), aplicado para la fase porosa Dispersión (j_0).

La tabla 3.5 resume los sistemas estudiados, los números de la nomenclatura corresponden a la fracción de superficie estudiada en las microestructuras.

Tabla 3.5. Características de las microestructuras estudiadas, porosidad, diámetro y tamaño.

Nombre	Φ Poro	Diámetro	Tamaño
E20	20.81	Aleatorio	350 x 350
E30	30.25	Aleatorio	350 x 350
E40	40.61	Aleatorio	350 x 350
E50	50.50	Aleatorio	350 x 350
E60	60.21	Aleatorio	350 x 350
E70	69.90	Aleatorio	350 x 350
E80	80.16	Aleatorio	350 x 350

En la primera columna de la tabla se presenta el nombre de las muestras estudiadas, en la segunda la fracción porosa del material con un diámetro de aglomerados aleatorio y el tamaño de las muestras estudiadas es de 350 x 350 píxeles.

3.3.1 Proceso de reconstrucción.

El proceso de reconstrucción se realizó utilizando el método SA. En la figura 3.16 se muestra la función de correlación tamaño de poro (TP), de los sistemas estudiados E20-E80. Con objetivo de resaltar los resultados de la información estadística, se presentan únicamente lo función TP para la fase porosa (dispersión).

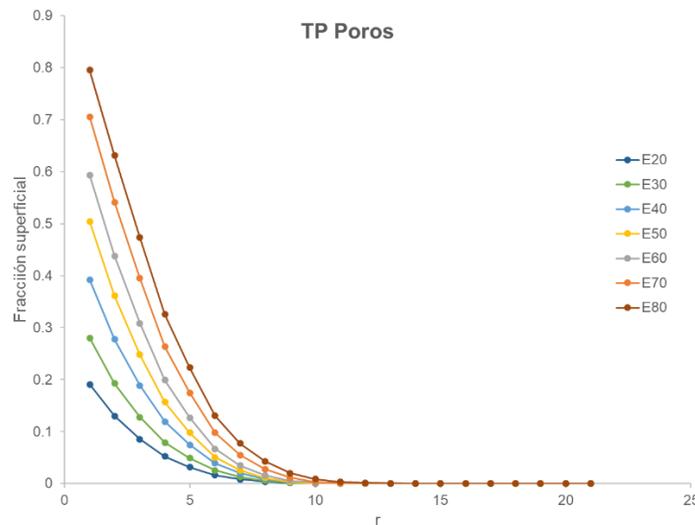


Figura 3.16 Función de correlación tamaño de poro (TP) en la fase porosa de las microestructuras estudiadas (E20-E80).

Se presentan los resultados de la función correlación TP, en el eje x se tiene el radio en píxeles de los poros encontrados en cada microestructura, en eje y representa la fracción superficial de los poros. En radio uno se obtiene la fracción superficial de cada muestra, esto se debe a que en el algoritmo cuenta todos los píxeles de la fase porosa. Se observa que la función TP caracteriza

la fracción superficial que ocupan los poros con determinados radios, cuando el radio es menor la fracción que ocupan los poros en la microestructura es mayor, cuando el radio de los poros aumenta la fracción superficial que ocupan esos poros en la microestructura es menor.

El diámetro promedio de los poros es calculado utilizando el método propuesto por Rabbani *et. al.* [116], el cual consiste en medir el área de los poros detectados y se calculó el radio de los círculos equivalentes con la misma área. Las distribuciones se presentan en la figura 3.17 para cada muestra estudiada.

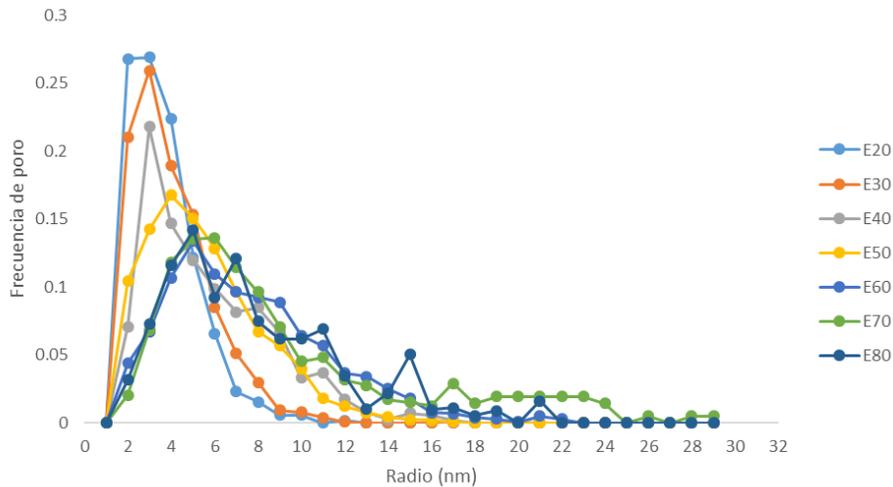


Figura 3.17.- Distribución de tamaño de poro de las microestructuras estudiadas E20 - E80.

El radio promedio de poro de las muestras estudiadas se encuentra entre 3.65 nm para la muestra E20 y 23.18 nm para E80, lo cual indica que a medida que la porosidad aumenta, los poros que se pueden ser encontrados son de radio mayor en comparación con muestras con porosidades pequeñas. Conociendo la distribución de los poros y la porosidad promedio de la microestructura es posible realizar el cálculo del coeficiente de difusión Knudsen. En la figura 3.18 se presenta el comportamiento de los radios promedios de los poros comparada con la porosidad de las muestras.

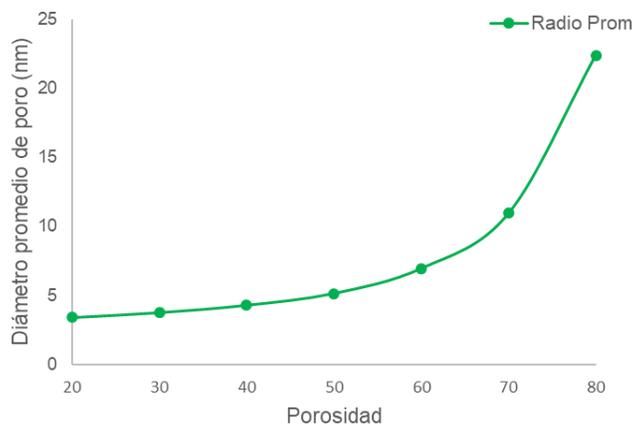


Figura 3.18 Radio promedio de poros comparados con porosidad de las muestras E20-E80.

En la figura 3.18 se observa que a medida que la porosidad aumenta, la probabilidad de que el diámetro de los poros sea mayor incrementa. Es decir, a mayor porosidad se obtienen poros de mayor diámetro. En la figura 3.19 se presentan los resultados del coeficiente de difusión Knudsen (línea sólida) y la difusión efectiva (línea punteada) en relación al radio promedio de los poros.

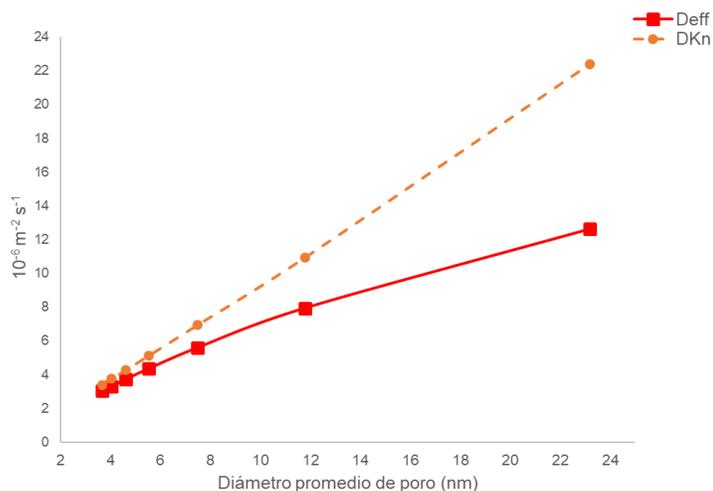


Figura 3.19 Coeficiente de difusión Knudsen (D_{Kn}) y Difusión efectiva (D_{eff}) en relación a los radios de poro promedio.

En la figura 3.19 se observa que el coeficiente de difusión Knudsen (D_{Kn}) y el coeficiente de difusión efectiva (D_{eff}) son proporcionales al radio promedio de los poros, tal y como se especifica en la ecuación 3-1. A medida que el diámetro de poro del material estudiado incrementa, los coeficiente lo hacen de igual manera. En la figura 3.20 se presentan los

coeficientes de difusión Knudsen D_{Kn} y difusión efectiva D_{Eff} en relación con la porosidad de las microestructuras estudiadas.

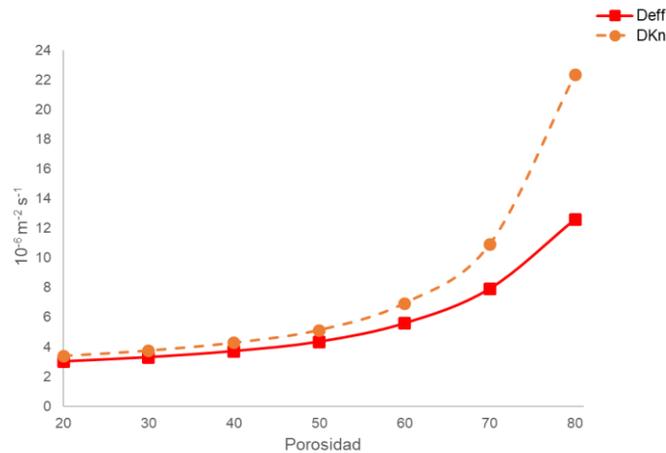


Figura 3.20 Coeficiente de difusión Knudsen y coeficiente de difusión efectiva en relación a la porosidad de las microestructuras estudiadas E20-E80.

Como se mencionó en la figura 3.19, en la figura 3.20 se observa un comportamiento similar a lo antes discutido, el coeficiente D_{Kn} incrementa cuando la porosidad de la microestructura aumenta, lo cual está relacionado con el incremento del radio promedio de los poros que lo conforma. La figura 3.20 muestra el coeficiente de difusión efectiva estimada estadísticamente para las muestras con porosidades en un rango de 20% a 80%. Debido a la complejidad de las microestructuras y en relación a la difusión del oxígeno dentro de los poros, se obtiene que el coeficiente D_{Eff} es relativamente menor que el coeficiente D_{Kn} . Los resultados son comparados con lo reportado por S. Shin et al. [108], donde realiza el cálculo del coeficiente de difusión Knudsen y la difusión efectiva para una PEMFC con capa catalítica convencional y para una capa catalítica VACNT (nanotubos de carbón alineados verticalmente) en función de la porosidad de la microestructura de la CL. Los datos reportados se encuentran en una porosidad de 30% a 50% con un intervalo de incremento de 2%. S. Shin, obtuvo para una porosidad de 30% un coeficiente de difusión Knudsen de $4 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para una CL convencional y $3.58 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para una CL VACNT; en este trabajo se obtiene un coeficiente de difusión Knudsen de $3.75 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para una CL sintética obtenida mediante algoritmos computacionales. Para el caso del coeficiente de difusión efectiva en la misma porosidad S. Shin et al., obtuvo un coeficiente de difusión efectiva de $0.45 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $0.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la CL convencional y la CL VCANT, respectivamente. En este trabajo se obtuvo una difusión efectiva de $3.03 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la CL sintética. Para la porosidad de 40% y 50% reportan un coeficiente de difusión Knudsen de $4.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $5.8 \times$

$10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para la CL sintética y para la CL VCANT un coeficiente Knudsen de $3.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $4.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. En este trabajo se obtuvo un coeficiente Knudsen de $4.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la porosidad de 40% y $5.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para 50%. Para la difusión efectiva para las porosidades de 40% y 50% S. Shin et al., obtuvieron un coeficiente de $0.95 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1.65 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la CL convencional a 40% y 50% respectivamente. La difusión efectiva en la CL VCANT resulto con un coeficiente de $1.18 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para 40% y $1.85 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para 50% de porosidad. Los resultados obtenidos en este trabajo son de $3.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $4.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para las porosidades de 40% y 50% respectivamente. Para una porosidad de 60% el coeficiente de difusión Knudsen es de $7.06 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y la difusión efectiva de $5.68 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Se observa un incremento lineal en ambos casos, lo que demuestra que los coeficientes difusivos se encuentran relacionados directamente con la porosidad de la CL.

3.3.2 Coeficiente efectivo de transporte

El coeficiente efectivo de transporte fue calculado aplicando el método de FVM para determinar e_k (%) [3], se realizaron 5 repeticiones de cada microestructura. En la tabla 3.6 se presentan los resultados obtenidos del e_k (%) para la fase porosa y la fase sólida.

Tabla 3.6 Resultados e_k (%) de la fase porosa y de la fase sólida de las microestructuras estudiadas E20-E80.

	e_k Poro (%)	e_k sólido (%)
E20	0.2489	45.6989
E30	0.7256	15.8734
E40	1.6748	4.9370
E50	4.6819	1.3830
E60	12.5235	0.4975
E70	26.1586	0.2717
E80	42.7281	0.1976

El e_k (%) de la fase porosa incrementa a medida que la porosidad de las microestructuras es mayor, a diferencia del e_k (%) de la fase sólida que disminuye. En la figura 3.21 se presentan los resultados de e_k (%) de la fase porosa en función de la porosidad.

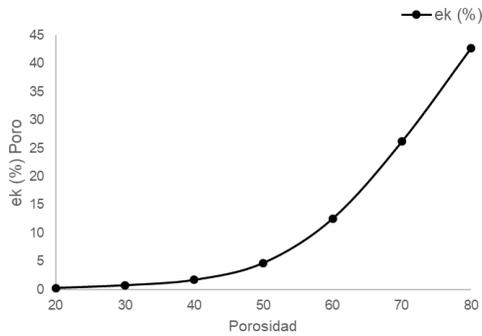


Figura 3.21 Coeficiente efectivo de transporte e_k (%) de la fase porosa en función de la porosidad de las microestructuras E20-E80.

Se observa que a medida que la fase porosa aumenta el coeficiente e_k (%) de la misma fase incrementa de igual manera; lo que indica que el CET y coeficiente D_{Eff} están completamente relacionados con el diámetro de los poros y la porosidad que conforman la microestructura. En la figura 3.22 a) y b) se presentan los resultados del coeficiente e_k (%) en función del diámetro promedio de los poros y el coeficiente D_{Eff} .

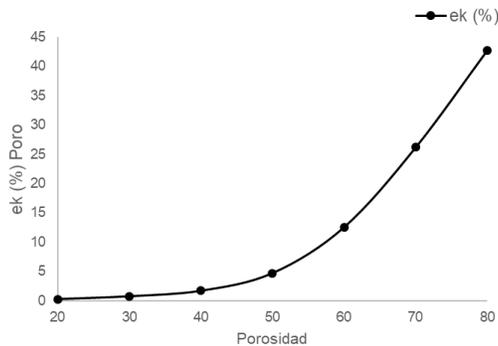


Figura 3.22 Coeficiente efectivo de transporte e_k (%) de la fase porosa en función de la porosidad de las microestructuras de la capa catalítica E20-E80..

Se observa que a medida que la fase porosa aumenta el coeficiente e_k (%) de la misma fase incrementa de igual manera; lo que indica que el CET y coeficiente D_{Eff} están completamente relacionados con el diámetro de los poros y la porosidad que conforman la microestructura. Los resultados son comparados con lo reportado en trabajos anteriores donde se obtuvieron los CET para diferentes porosidades; R. Barbosa et al. [3], reporta el comportamiento del coeficiente efectivo de transporte en diferentes condiciones de carga de ionomero. Por otro lado B. Escobar

et al. [117], obtuvieron la eficiencia de conducción en función de la fracción superficial (Φ), para $\Phi= 20\%$ alcanzando resultados de eficiencia ek menores al 2%, reportaron que a medida que la fracción superficial incrementa la eficiencia $ek\%$ lo hace de igual manera. El comportamiento del CET es similar al reportado en este trabajo, a fracciones superficiales mayores de 60% el coeficiente $ek\%$ es mayor al 10%. En la figura 3.22 se observa un comportamiento similar, mientras la porosidad de la microestructura de la capa catalítica es menor al 50% los resultados de ek se muestran por debajo al 10%, con un incremento a medida que la porosidad aumenta, se observa un incremento de $ek\%$ mayor cuando se sobrepasa la porosidad de 60% obteniendo resultados $ek\%$ de 26.15% @ 70% y 42.72% @ 80% de porosidad.

En la figura 3.23 se presentan los resultados de los coeficientes de difusión Knudsen (D_{Kn}) y del coeficiente de difusión efectivo (D_{Eff}) en función del coeficiente efectivo de transporte ek (%).

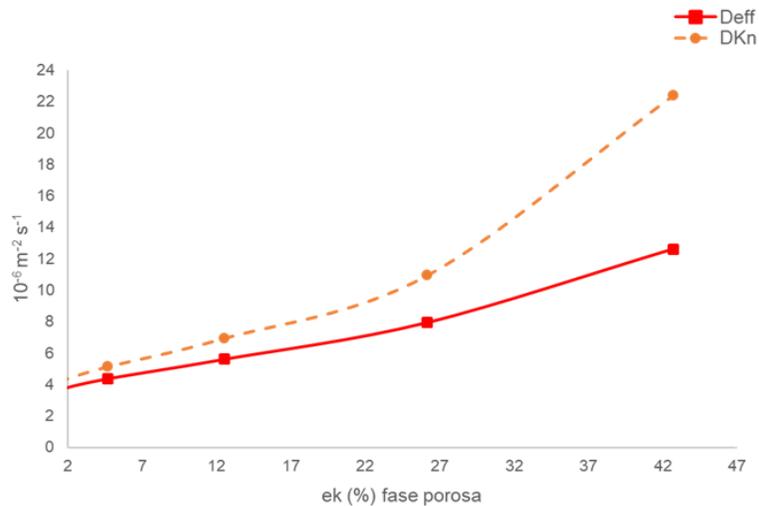


Figura 3.23 Coeficiente de difusión efectiva D_{Eff} y coeficiente de difusión Knudsen (D_{Kn}) en función del coeficiente efectivo de transporte ek (%) de la fase porosa de la capa catalítica.

En la figura 3.23 se observa el comportamiento de los coeficientes D_{Kn} y D_{Eff} en función del coeficiente efectivo de transporte $ek\%$. A medida que $ek\%$ de la fase porosa incrementa los coeficientes difusivos lo hacen de igual manera, esto debido a que se encuentran intrínsecamente relacionados al incremento de la porosidad, y debido a que $ek\%$ incrementa a medida que la fase porosa aumenta influye de manera similar a los coeficientes difusivos. Cuanto mayor sea la eficiencia de conducción $ek\%$ mayor será la difusión efectiva y el coeficiente Knudsen debido a que la porosidad es mayor en ese momento. Cuando $ek\%$ es menor a 26% (figura 3.23) el coeficiente de difusión efectiva y difusión Knudsen son bajos, esto se debe al número de poros

muertos [118] (con un diámetro promedio menor al de la molécula de oxígeno) y se observa que cuando sobrepasa el 26% de $ek\%$ la difusión efectiva y difusión Knudsen incrementan de manera lineal debido al incremento de poros activos (con diámetro promedio mayor al de la molécula de oxígeno lo que permite una mejor difusión dentro del poro y la conexión de la microestructura se ve representando con el coeficiente efectivo de transporte $ek\%$).

CONCLUSIONES

Las características microestructurales y de transporte de las capas catalíticas como el coeficiente efectivo de transporte, la entropía topológica, el coeficiente Knudsen y el coeficiente de difusión efectivo fueron calculados estadísticamente a partir de una serie de microestructuras obtenidas experimentalmente y otras fueron generadas mediante algoritmos computacionales. Es conocido que el rendimiento de la celda de combustible tipo PEM es altamente influenciado por los fenómenos de transporte que tienen lugar en la capa catalítica y a su vez, estos fenómenos de conducción son regidos por la morfología que presentan los materiales. En este trabajo se modificaron las propiedades físicas de las microestructuras de capas catalíticas sintéticas (la porosidad, fracción superficial, el diámetro promedio de los poros y la forma de la microestructura inicial). Los resultados obtenidos:

- Se programaron herramientas de cómputo en código de Matlab, que permitieron estudiar la eficiencia de conducción de microestructuras de materiales heterogéneos estocásticos. Los resultados principales son: 1) generación de microestructuras ordenadas y desordenadas; 2) caracterización estadística y 3) código de reconstrucción por recocido simulado (REA).
- La técnica REA, es una metodología de optimización, en donde los momentos estadísticos son aceptados para converger en una función objetivo. En este caso se trata de la modificación estocástica de la microestructura ordenada a la microestructura desordenada. Las funciones objetivo son planteadas como funciones de correlación. La modificación estadística de la microestructura es caracterizada y usada para determinar el error cuadrático entre la función de correlación actual y la función de correlación “objetivo”, esto puede ser observado en el inciso A y C (lado izquierdo de la figura 3.3). El momento estadístico de desorden, el cual es implementado para minimizar el error entre las funciones, modifica la respuesta del coeficiente efectivo de transporte (CET), este efecto puede ser observado en los incisos B y D (lado derecho de la figura 3.3).
- Se identificó que el momento estadístico de desorden, el cual es implementado para minimizar el error entre las funciones, modifica la respuesta del coeficiente efectivo de transporte (CET).

- Se propone una técnica que permite el análisis de los coeficientes de transporte k_e (%) en función de la entropía a lo largo del proceso de reconstrucción mediante SA en compositos alineados verticalmente que son agitados hasta una función objetivo. El método de SA permite simular la evolución de la agitación del sistema alineado hasta un sistema disperso de partículas de diámetro uno o también hacia aglomerados de diámetros mayores a uno. El proceso se puede realizar inversamente.
- La entropía tiene un efecto sobre el cociente efectivo de transporte (%), mientras la entropía incrementa el k_e (%) disminuye hasta que se estabiliza a una entropía máxima. Para el caso de los sistemas "D" el k_e (%) disminuye en forma semi lineal hasta la máxima entropía, en el caso de las muestras con sistemas objetivos con aglomerados de partículas con un diámetro mayor a uno (sistemas E, S13kX y S800X), el coeficiente primero desciende de manera lineal y luego forma un semi bucle el cual esta atribuido a la formación de aglomerados.
- El análisis estadístico indica que la microestructura de la capa catalítica y la morfología de los poros pueden mejorar los fenómenos de transporte de masa de oxígeno dentro de la capa catalítica del cátodo de una PEMFC cuando los poros se encuentran conectados entre sí, logrando una mayor eficiencia de conducción. Por cual se consigue mejorar el desempeño global de la celda de combustible.

Esta herramienta permitirá el diseño de mejores microestructuras, ya que permite identificar a partir de que características microestructurales los coeficientes efectivos de transporte presentan mayor eficiencia de conducción. A medida que la fracción superficial de la fase estudiada incrementa más del 50% el coeficiente efectivo se muestra en un rango de mayor eficiencia de conducción, al contrario, cuando la fracción superficial es menor al 50% el coeficiente efectivo de transporte se encuentra en un porcentaje de eficiencia de conducción del 0 al 10%, en este rango de porosidad los coeficientes Knudsen y el coeficiente de difusión efectiva muestran un comportamiento bajo, esto debido a los poros muertos (con diámetro menor al de la molécula de oxígeno), cuando el diámetro promedio de los poros es mayor al diámetro de la molécula de oxígeno las microestructuras presentan un mejor rendimiento difusivo.

BIBLIOGRÁFIA

1. Wang, Y., Chen, K.S., Mishler, J., Cho, S.C., and Adroher, X.C. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl. Energy* 88, 981–1007.
2. Fadzillah, D.M., Rosli, M.I., Talib, M.Z.M., Kamarudin, S.K., and Daud, W.R.W. (2017). Review on microstructure modelling of a gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77, 1001–1009.
3. Barbosa, R., Andaverde, J., Escobar, B., and Cano, U. (2011). Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer. *J. Power Sources* 196, 1248–1257.
4. Kang, J., Moriyama, K., and Kim, S.H. (2016). An extended stochastic reconstruction method for catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 325, 752–761.
5. Daino, M.M., and Kandlikar, S.G. (2012). 3D phase-differentiated GDL microstructure generation with binder and PTFE distributions. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 5180–5189.
6. Sadeghifar, H. (2016). Reconstruction and analysis of fuel cell gas diffusion layers using fiber spacing rather than pore size data: Questioned validity of widely-used porosity-based thermal conductivity models. *J. Power Sources* 307, 673–677.
7. Barbosa, R., Escobar, B., Cano, U., Ortegon, J., and Sanchez, V.M. (2016). Multiscale relationship of electronic and ionic conduction efficiency in a PEMFC catalyst layer. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 19399–19407.
8. Yiotis, A.G., Kainourgiakis, M.E., Charalambopoulou, G.C., and Stubos, A.K. (2016). Microscale characterisation of stochastically reconstructed carbon fiber-based Gas Diffusion Layers; effects of anisotropy and resin content. *J. Power Sources* 320, 153–167.
9. Tayarani-Yoosefabadi, Z., Harvey, D., Bellerive, J., and Kjeang, E. (2016). Stochastic microstructural modeling of fuel cell gas diffusion layers and numerical determination of transport properties in different liquid water saturation levels. *J. Power Sources* 303, 208–221.
10. Das, V., Padmanaban, S., Venkitesamy, K., Selvamuthukumar, R., Blaabjerg, F., and Siano, P. (2017). Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73, 10–18.
11. Gencoglu, M.T., and Ural, Z. (2009). Design of a PEM fuel cell system for residential application. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 5242–5248.
12. Mammar, K., and Chaker, A. (2009). Fuzzy logic control of fuel cell system for residential

- power generation. *J. Electr. Eng.* *60*, 328–334.
13. El-Sharkh, M.Y., Rahman, A., Alam, M.S., Byrne, P.C., Sakla, A.A., and Thomas, T. (2004). A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential applications. *J. Power Sources* *138*, 199–204.
 14. Daud, W.R.W., Rosli, R.E., Majlan, E.H., Hamid, S.A.A., Mohamed, R., and Husaini, T. (2017). PEM fuel cell system control: A review. *Renew. Energy* *113*, 620–638.
 15. Choi, W., Howze, J.W., and Enjeti, P. (2006). Fuel-cell powered uninterruptible power supply systems: Design considerations. *J. Power Sources* *157*, 311–317.
 16. Hermann, A., Chaudhuri, T., and Spagnol, P. (2005). Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* *30*, 1297–1302.
 17. Asadzade, M., and Shamloo, A. (2017). Design and simulation of a novel bipolar plate based on lung-shaped bio-inspired flow pattern for PEM fuel cell. *Int. J. Energy Res.* *41*, 1730–1739.
 18. Li, X., and Sabir, I. (2005). Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *Int. J. Hydrogen Energy* *30*, 359–371.
 19. Papageorgopoulos, D. (2010). DOE fuel cell technology program overview and introduction to the 2010 fuel cell pre-solicitation workshop in DOE fuel cell pre-solicitation workshop. Dep. Energy, Lakewood, Color.
 20. Tseng, C.-J., and Lo, S.-K. (2010). Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC. *Energy Convers. Manag.* *51*, 677–684.
 21. Cindrella, L., Kannan, A.M., Lin, J.F., Saminathan, K., Ho, Y., Lin, C.W., and Wertz, J. (2009). Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—A review. *J. Power Sources* *194*, 146–160.
 22. Nabovati, A., Hinebaugh, J., Bazylak, A., and Amon, C.H. (2014). Effect of porosity heterogeneity on the permeability and tortuosity of gas diffusion layers in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* *248*, 83–90.
 23. Parikh, N., Allen, J.S., and Yassar, R.S. (2012). Microstructure of gas diffusion layers for PEM fuel cells. *Fuel Cells* *12*, 382–390.
 24. Albarbar, A., and Alrweq, M. (2017). *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Design, Modelling and Performance Assessment Techniques*, Springer, Manchester.
 25. Pacheco, C. (2017). *Diseño y Validación de una Celda de Combustible de Tamaño Milimétrico*. Tesis Maestría, CICY, México.
 26. Kusoglu, A., and Weber, A.Z. (2017). New insights into perfluorinated sulfonic-acid

- ionomers. *Chem. Rev.* *117*, 987–1104.
27. Karan, K. (2017). PEMFC catalyst layer: Recent advances in materials, microstructural characterization, and modeling. *Curr. Opin. Electrochem.* *5*, 27-35.
 28. Barbosa, R. (2012). Estudio teórico-experimental de la capa catalítica y su influencia en los fenómenos de transporte en un PEMFC. Tesis Doctorado, UNAM, México.
 29. Bıyıkoğlu, A. (2005). Review of proton exchange membrane fuel cell models. *Int. J. Hydrogen Energy* *30*, 1181–1212.
 30. Vasile, N.S., Doherty, R., Videla, A.H.A.M., and Specchia, S. (2016). 3D multi-physics modeling of a gas diffusion electrode for oxygen reduction reaction for electrochemical energy conversion in PEM fuel cells. *Appl. Energy* *175*, 435–450.
 31. Alrewq, M., and Albarbar, A. (2016). Investigation into the characteristics of proton exchange membrane fuel cell-based power system. *IET Sci. Meas. Technol.* *10*, 200–206.
 32. Al-Baghdadi, M.Ars. (2010). CFD modeling and analysis of different novel designs of air-breathing PEM fuel cells, Nova Science Publ, New York.
 33. Liu, Y., Lehnert, W., Janßen, H., Samsun, R.C., and Stolten, D. (2016). A review of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel-cell (HT-PEMFC)-based auxiliary power units for diesel-powered road vehicles. *J. Power Sources* *311*, 91–102.
 34. Won, S., Oh, K., and Ju, H. (2016). Numerical degradation studies of high-temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid-doped PBI membranes. *Int. J. Hydrogen Energy* *41*, 8296–8306.
 35. Kang, T., Kim, M., Kim, J., and Sohn, Y.-J. (2015). Numerical modeling of the degradation rate for membrane electrode assemblies in high temperature proton exchange membrane fuel cells and analyzing operational effects of the degradation. *Int. J. Hydrogen Energy* *40*, 5444–5455.
 36. Lang, S., Kazdal, T.J., Kühl, F., and Hampe, M.J. (2015). Experimental investigation and numerical simulation of the electrolyte loss in a HT-PEM fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* *40*, 1163–1172.
 37. De Moor, G., Bas, C., Charvin, N., Dillet, J., Maranzana, G., Lottin, O., Caqué, N., Rossinot, E., and Flandin, L. (2016). Perfluorosulfonic acid membrane degradation in the hydrogen inlet region: A macroscopic approach. *Int. J. Hydrogen Energy* *41*, 483–496.
 38. Mayur, M., Strahl, S., Husar, A., and Bessler, W.G. (2015). A multi-timescale modeling methodology for PEMFC performance and durability in a virtual fuel cell car. *Int. J. Hydrogen Energy* *40*, 16466–16476.
 39. Chen, J., Siegel, J.B., Stefanopoulou, A.G., and Waldecker, J.R. (2013). Optimization of

- purge cycle for dead-ended anode fuel cell operation. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 5092–5105.
40. Rezakazemi, M., Niazi, Z., Mirfendereski, M., Shirazian, S., Mohammadi, T., and Pak, A. (2011). CFD simulation of natural gas sweetening in a gas–liquid hollow-fiber membrane contactor. *Chem. Eng. J.* 168, 1217–1226.
 41. Jeon, D.H., Greenway, S., Shimpalee, S., and Van Zee, J.W. (2008). The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 1052–1066.
 42. Haghayegh, M., Eikani, M.H., and Rowshanzamir, S. (2017). Modeling and simulation of a proton exchange membrane fuel cell using computational fluid dynamics. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 21944–21954.
 43. Niu, Z., Jiao, K., Wang, Y., Du, Q., and Yin, Y. (2018). Numerical simulation of two-phase cross flow in the gas diffusion layer microstructure of proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Energy Res.* 42(2), 802-816.
 44. Baricci, A., Mereu, R., Messaggi, M., Zago, M., Inzoli, F., and Casalegno, A. (2017). Application of computational fluid dynamics to the analysis of geometrical features in PEM fuel cells flow fields with the aid of impedance spectroscopy. *Appl. Energy* 205, 670–682.
 45. Jiao, K., and Ni, M. (2017). Challenges and opportunities in modelling of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *Int. J. Energy Res.* 41, 1793–1797.
 46. Ibrahimoglu, B., Yilmazoglu, M.Z., and Celenk, S. (2017). Investigation of Spiral Flow-Field Design on the Performance of a PEM Fuel Cell. *Fuel Cells* 17, 786–793.
 47. Fuller, T.F., and Newman, J. (1993). Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 140, 1218–1225.
 48. Wang, X., Chen, S., Fan, Z., Li, W., Wang, S., Li, X., Zhao, Y., Zhu, T., and Xie, X. (2017). Laser-perforated gas diffusion layer for promoting liquid water transport in a proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 29995–30003.
 49. Wang, Z., Zeng, Y., Sun, S., Shao, Z., and Yi, B. (2017). Improvement of PEMFC water management by employing water transport plate as bipolar plate. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 21922–21929.
 50. Lee, Y. (2017). Wettability characterization of pore networks of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells. *J. Mech. Sci. Technol.* 31, 1959–1968.
 51. Denisov, E.S., Evdokimov, Y.K., Martemianov, S., Thomas, A., and Adiutantov, N. (2017). Electrochemical noise as a diagnostic tool for PEMFC. *Fuel cells* 17, 225–237.
 52. Cano-Castillo, U., and Barbosa-Pool, R. (2015). Chapter 2 : Reconstruction of PEM fuel cell

- electrodes with micro- and nano-structures. In *Micro & Nano-Engineering of Fuel Cells*, J. Xuan, ed., London, pp 145-158.
53. Rosado, G., Verde, Y., Valenzuela-Muñiz, A.M., Barbosa, R., Miki Yoshida, M., and Escobar, B. (2016). Catalytic activity of Pt-Ni nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* *41*, 23260–23271.
 54. Matamoros, L., and Brüggemann, D. (2007). Numerical study on PEMFC's geometrical parameters under different humidifying conditions. *J. Power Sources* *172*, 253–264.
 55. Rao, R.M., and Rengaswamy, R. (2005). A dynamic spherical agglomerate model for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). In *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, pp. 541–546.
 56. Torquato, S. (2005). Theory of random heterogeneous materials. In *Handbook of Materials Modeling* (Springer), pp. 1333–1357.
 57. Garnett, J.C.M. (1905). Colours in metal glasses, in metallic films and in metallic solutions.—II. *Proc. R. Soc. Lond. A* *76*, 370–373.
 58. Bruggeman, D.A.G. (1936). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. II. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten von Vielkristallen der nichtregulären Systeme. *Ann. Phys.* *417*, 645–672.
 59. Hazlett, R.D. (1995). Simulation of capillary-dominated displacements in microtomographic images of reservoir rocks. *Transp. porous media* *20*, 21–35.
 60. Baldwin, C.A., Sederman, A.J., Mantle, M.D., Alexander, P., and Gladden, L.F. (1996). Determination and characterization of the structure of a pore space from 3D volume images. *J. Colloid Interface Sci.* *181*, 79–92.
 61. Spanne, P., Thovert, J.F., Jacquin, C.J., Lindquist, W.B., Jones, K.W., and Adler, P.M. (1994). Synchrotron computed microtomography of porous media: topology and transports. *Phys. Rev. Lett.* *73*, 2001.
 62. Joshi, M.Y. (1975). *A class of stochastic models for porous media*. University of Kansas, New York.
 63. Quiblier, J.A. (1984). A new three-dimensional modeling technique for studying porous media. *J. Colloid Interface Sci.* *98*, 84–102.
 64. Hazlett, R.D. (1997). Statistical characterization and stochastic modeling of pore networks in relation to fluid flow. *Math. Geol.* *29*, 801–822.
 65. Kim, S.H., and Pitsch, H. (2009). Reconstruction and effective transport properties of the catalyst layer in PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* *156*, B673–B681.

66. Shojaeefafard, M.H., Molaeimanesh, G.R.P. review on microstructure reconstruction of PEM.pdf, M.H., Molaeimanesh, G.R.P. review on microstructure reconstruction of P. pd., Nazemian, M., and Moqaddari, M.R. (2016). A review on microstructure reconstruction of PEM fuel cells porous electrodes for pore scale simulation. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 20276–20293.
67. Wang, G., Mukherjee, P.P., and Wang, C.-Y. (2006). Direct numerical simulation (DNS) modeling of PEFC electrodes: Part I. Regular microstructure. *Electrochim. Acta* 51, 3139–3150.
68. Lange, K.J., Sui, P.-C., and Djilali, N. (2010). Pore scale simulation of transport and electrochemical reactions in reconstructed PEMFC catalyst layers. *J. Electrochem. Soc.* 157, B1434–B1442.
69. Mukherjee, P.P., Wang, C.-Y., and Kang, Q. (2009). Mesoscopic modeling of two-phase behavior and flooding phenomena in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* 54, 6861–6875.
70. Adler, P. (2013). *Porous media: geometry and transports*, Elsevier, New York.
71. Mukherjee, P.P., and Wang, C.-Y. (2006). Stochastic microstructure reconstruction and direct numerical simulation of the PEFC catalyst layer. *J. Electrochem. Soc.* 153, A840–A849.
72. Wu, W., and Jiang, F. (2014). Microstructure reconstruction and characterization of PEMFC electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 15894–15906.
73. Wu, W., and Jiang, F. (2013). Simulated annealing reconstruction and characterization of the three-dimensional microstructure of a LiCoO₂ lithium-ion battery cathode. *Mater. Charact.* 80, 62–68.
74. Salomov, U.R., Chiavazzo, E., and Asinari, P. (2014). Pore-scale modeling of fluid flow through gas diffusion and catalyst layers for high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) fuel cells. *Comput. Math. with Appl.* 67, 393–411.
75. Barbosa, R., Escobar, B., Cano, U., Pedicini, R., Ornelas, R., and Passalacqua, E. (2011). Stochastic reconstruction at two scales and experimental validation to determine the effective electrical resistivity of a PEMFC catalyst layer. *ECS Trans.* 41, 2061–2071.
76. Zamel, N., Becker, J., and Wiegmann, A. (2012). Estimating the thermal conductivity and diffusion coefficient of the microporous layer of polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* 207, 70–80.
77. Chen, L., Wu, G., Holby, E.F., Zelenay, P., Tao, W.-Q., and Kang, Q. (2015). Lattice Boltzmann Pore-Scale Investigation of Coupled Physical-electrochemical Processes in

- C/Pt and Non-Precious Metal Cathode Catalyst Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochim. Acta* 158, 175–186.
78. Gao, Y., and Zhang, X. (2016). Geometrical structures of catalyst layer and their impact on oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cell. *Electrochim. Acta* 218, 101–109.
 79. Barman, S., and Bolin, D. (2018). A three-dimensional statistical model for imaged microstructures of porous polymer films. *J. Microsc.* 269, 247–258.
 80. Hinebaugh, J., Gostick, J., and Bazylak, A. (2017). Stochastic modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers—Part 2: A comprehensive substrate model with pore size distribution and heterogeneity effects. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 15872–15886.
 81. Shakerinejad, E., Kayhani, M.H., Nazari, M., and Tamayol, A. (2018). Increasing the performance of gas diffusion layer by insertion of small hydrophilic layer in proton-exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 2410–2428.
 82. Bostanabad, R., Zhang, Y., Li, X., Kearney, T., Brinson, L.C., Apley, D.W., Liu, W.K., and Chen, W. (2018). Computational microstructure characterization and reconstruction: Review of the state-of-the-art techniques. *Prog. Mater. Sci.* 95, 1-41.
 83. Ledesma-Alonso, R., Barbosa, R., and Ortegón, J. (2018). Effect of the image resolution on the statistical descriptors of heterogeneous media. *Phys. Rev. E* 97, 23304.
 84. Kirkpatrick, S., Gelatt, C.D., and Vecchi, M.P. (1983). Optimization by simulated annealing. *Science*. 220, 671–680.
 85. Torquato, S. (2013). *Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties*, Springer Science & Business Media, New York.
 86. Engelbrecht, A.P. (2007). *Computational intelligence: an introduction*, John Wiley & Sons, New York.
 87. Bochenek, B., and Pyrz, R. (2004). Reconstruction of random microstructures—a stochastic optimization problem. *Comput. Mater. Sci.* 31, 93–112.
 88. Weber, A.Z., Borup, R.L., Darling, R.M., Das, P.K., Dursch, T.J., Gu, W., Harvey, D., Kusoglu, A., Litster, S., and Mench, M.M. (2014). A critical review of modeling transport phenomena in polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 161, F1254–F1299.
 89. Pant, L.M., Mitra, S.K., and Secanell, M. (2013). A generalized mathematical model to study gas transport in PEMFC porous media. *Int. J. Heat Mass Transf.* 58, 70–79.
 90. Krishna, R., Wesselingh, J.A., and Taylor, R. (1995). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chem. Eng. J.* 57.
 91. Kerkhof, P.J.A.M. (1996). A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert

- membranes: the binary friction model. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* **64**, 319–343.
92. Agarwal, R.K., Yun, K.-Y., and Balakrishnan, R. (2002). Erratum: “Beyond Navier–Stokes: Burnett equations for flows in the continuum-transition regime”. *Phys. Fluids* **14**, 1818.
 93. Fick, A. (1855). Ueber Diffusion. *Ann. Phys.* **170**, 59–86.
 94. Maxwell, J.C. (1890). *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*. Niven WD ed. London.
 95. Mason, E.A., and Malinauskas, A.P. (1983). *Gas transport in porous media: the dusty-gas model*, Elsevier Science Ltd, Paris.
 96. Kerkhof, P.J.A.M. (1997). New light on some old problems: Revisiting the Stefan tube, Graham’s law, and the Bosanquet equation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 915–922.
 97. Otsu, N. (1979). A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE Trans. Syst. Man. Cybern.* **9**, 62–66.
 98. Rios Cano, A.M. (2019). *Reconstrucción de materiales estocásticos para aplicaciones de energía*. Tesis Maestría, UQROO, México.
 99. Chernoff, H., and Lehmann, E.L. (1954). The use of maximum likelihood estimates in χ^2 tests for goodness of fit. *Ann. Math. Stat.*, 579–586.
 100. Rodriguez, A., Barbosa, R., Rios, A., Ortegón, J., Escobar, B., Gayosso, B., and Couder, C. (2019). Effect of An Image Resolution Change on the Effective Transport Coefficient of Heterogeneous Materials. *Materials (Basel)*. **12**, 3757.
 101. Kadjo, A.-J., Brault, P., Caillard, A., Coutanceau, C., Garnier, J.-P., and Martemianov, S. (2007). Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation. *J. Power Sources* **172**, 613–622.
 102. Pérez Salcedo, K.Y. (2019). *Generación de energía sustentable mediante electrocatalizadores a partir del Sargassum sp. para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino*. Tesis Doctorado, CICY. México.
 103. Smits, F.M. (1958). Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell Syst. Tech. J.* **37**, 711–718.
 104. Nicolás, A.V. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis*. Buenos Aires, 75–76.
 105. Freire, T.J.P., and Gonzalez, E.R. (2001). Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* **503**, 57–68.
 106. Lange, K.J., Sui, P.-C., and Djilali, N. (2012). Determination of effective transport properties in a PEMFC catalyst layer using different reconstruction algorithms. *J. Power Sources* **208**, 354–365.

107. Ortegon, J., Ledesma-Alonso, R., Barbosa, R., Castillo, J.V., and Atoche, A.C. (2018). Material phase classification by means of Support Vector Machines. *Comput. Mater. Sci.* *148*, 336–342.
108. Shin, S., Liu, J., Akbar, A., and Um, S. (2019). Nanoscale transport characteristics and catalyst utilization of vertically aligned carbon nanotube catalyst layers for fuel cell applications: Comprehensive stochastic modeling of composite morphological structures. *J. Catal.* *377*, 465–479.
109. Mench, M.M. (2008). *Fuel cell engines*, John Wiley & Sons, New York.
110. O'hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W., and Prinz, F.B. (2016). *Fuel cell fundamentals*, John Wiley & Sons, New Jersey.
111. Pacheco, C., Barbosa, R., Rodriguez, A., Oskam, G., Ruiz-Gómez, M., and Escobar, B. (2020). Numerical Simulation to Determine the Effect of Topological Entropy on the Effective Transport Coefficient of Unidirectional Composites. *Crystals* *10*, 423.
112. Chhowalla, M., Teo, K.B.K., Ducati, C., Rupesinghe, N.L., Amaratunga, G.A.J., Ferrari, A.C., Roy, D., Robertson, J., and Milne, W.I. (2001). Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* *90*, 5308–5317.
113. Eikerling, M.H., Malek, K., and Wang, Q. (2008). Catalyst layer modeling: structure, properties and performance. In *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers* (Springer), pp. 381–446.
114. Welty, J., Rorrer, G.L., and Foster, D.G. (2020). *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*, John Wiley & Sons, New Jersey.
115. Pollard, Wg., and Present, R.D. (1948). On gaseous self-diffusion in long capillary tubes. *Phys. Rev.* *73*, 762.
116. Rabbani, A., Jamshidi, S., and Salehi, S. (2014). An automated simple algorithm for realistic pore network extraction from micro-tomography images. *J. Pet. Sci. Eng.* *123*, 164–171.
117. Escobar, B., Ortegon, J., Rodríguez, A., Oskam, G., Pacheco, C., Hernández, J., and Barbosa, R. (2020). Simulated annealing and finite volume method to study the microstructure isotropy effect on the effective transport coefficient of a 2D unidirectional composite. *Mater. Today Commun.* *24*, 101343.
118. Mu, D., Liu, Z.-S., Huang, C., and Djilali, N. (2008). Determination of the effective diffusion coefficient in porous media including Knudsen effects. *Microfluid. Nanofluidics* *4*, 257–260.

ANEXO 1 CÓDIGO SIMULATED ANNEALING

```
%% Simulated annealing
% entrada de datos
tic
clear all
clc
tic

A = imread ('Nombre_del_archivo_objetivo');% imagen objetivo
A= logical(A);%% si es unit8
% B= not(A);
B = imread ('Nombre_del_archivo_sustrato');%sustrato o imagen inicial (barras
o desorden)
B= logical(B);
b= B ; %guardado de la variable B inicial

%% impresión figuras
% figure(1)
% imshow(A)
% title('objetivo')
% figure(2)
% imshow(b)
% title('sustrato inicio')
% x=rand;

resolution = size(B,1);

%% FS2 para blancos y negros de la A

corr_fun_b_A = FS2_1(A);
corr_fun_n_A = FS2_0(A);
% Camino Lineal A
corr_flp_b_A = FLP_1(A);
corr_flp_n_A = FLP_0(A);

%% FS2 para blancos y negros de la B

corr_fun_b_B = FS2_1(B);
corr_fun_n_B = FS2_0(B);
%camino lineal
corr_flp_b_B = FLP_1(B);
corr_flp_n_B = FLP_0(B);

%% Calidad (función objetivo)
func_corr_2p_lp_size = length(A)/2;
solution_quality = 0;

solution_quality_SP2_W = corr_fun_b_B.fs2 - corr_fun_b_A.fs2;
solution_quality_SP2_W = solution_quality_SP2_W.^2;

solution_quality_SP2_B= corr_fun_n_B.fs2 - corr_fun_n_A.fs2;
solution_quality_SP2_B = solution_quality_SP2_B.^2;
```

```

solution_quality_FLP_W = corr_flp_b_B.FLP - corr_flp_b_A.FLP;
solution_quality_FLP_W = solution_quality_FLP_W.^2;

solution_quality_FLP_B = corr_flp_n_B.FLP - corr_flp_n_A.FLP;
solution_quality_FLP_B = solution_quality_FLP_B.^2;

pre_solution_quality = solution_quality + solution_quality_SP2_W +
solution_quality_SP2_B + solution_quality_FLP_W + solution_quality_FLP_B;
solution_quality = sum(pre_solution_quality);

err = 1/(2 * func_corr_2p_lp_size);
error = err * solution_quality ;
error1 = error;

%% SA datos:
minimun_temperature_factor = ceil(log(length(A)))*20;%aumentar la
multiplicación aumenta la precisión
temperature =0.001; %Variable
tinitial = temperature;
minimun_temperature = temperature *(0.1.^minimun_temperature_factor);
epsilon = 0.000001; %cambiar menor, depende de la muestra
alpha = 0.99;% menor
aout=[];
rout=[];
Xout=[];
Yout=[];
log = 10.^(1:5);

c = 0

while epsilon < error && temperature > minimun_temperature

    N_solution_quality = 0;
    x = rand;

    % Inicialización de array de validación de cluster infinito
    img = bwlabel(B,4);
    % Eitquetado de clusters
    maxVal = max(max(img));
    % Determinación del número de clusters
    random = randi(maxVal);
    % Se escoge un cluster aleatoriamente
    barImgx = img == random;
    % Se aísla el cluster
    [grad,barImgx] = gradiente(barImgx,resolution);
    % Función para identificar los bordes
    [aout,img] = add (grad,img);
    % Añadir pixel
    [rout,img] = remove(grad,img);

    %     figure(3)
    %     imshow (img)
    %     title('iteracion')
    %     %

```

```

%      pause (0.01)

%      if any (i)

corr_fun_b_img = FS2_1(img);
corr_fun_n_img = FS2_0(img);
%camino lineal
corr_flp_b_img = FLP_1(img);
corr_flp_n_img = FLP_0(img);

%      for p=0 : func_corr_2p_lp_size %sacar del for

N_solution_quality_SP2_W = corr_fun_b_img.fs2 - corr_fun_b_A.fs2;
N_solution_quality_SP2_W = N_solution_quality_SP2_W.^2;

N_solution_quality_SP2_B= corr_fun_n_img.fs2 - corr_fun_n_A.fs2;
N_solution_quality_SP2_B = N_solution_quality_SP2_B.^2;

N_solution_quality_FLP_W = corr_flp_b_img.FLP - corr_flp_b_A.FLP;
N_solution_quality_FLP_W = N_solution_quality_FLP_W.^2;

N_solution_quality_FLP_B = corr_flp_n_img.FLP - corr_flp_n_A.FLP;
N_solution_quality_FLP_B = N_solution_quality_FLP_B.^2;

N_pre_solution_quality = N_solution_quality + N_solution_quality_SP2_W +
N_solution_quality_SP2_B + N_solution_quality_FLP_W +
N_solution_quality_FLP_B;
N_solution_quality = sum(N_pre_solution_quality);

N_err = 1/(2 * func_corr_2p_lp_size);
new_error = N_err * N_solution_quality ;
delta = new_error-error;
%      disp (delta)
B = img;
if (delta<0)
    error=delta+error;

else
    probability = x;
    D_acceptance = (-delta/temperature);
    acceptance_probability = exp(D_acceptance);

    if(probability < acceptance_probability)
        error=delta+error;
    else
        [aout,img] = nadd(grad,img);
        % Añadir pixel

        [rout,img] = nremove(grad,img);

    end
B=img;

```

```
end
```

```
temperature = alpha*temperature;  
temp_hist(c+1,1)=temperature;
```

```
%% Impresión gráficas de temp y error SA.  
% figure(6)  
% plot(temp_hist,'--gs',...  
%       'LineWidth',2,...  
%       'MarkerSize',10,...  
%       'MarkerEdgeColor','b',...  
%       'MarkerFaceColor',[0.5,0.5,0.5])  
% title('Temperatura historica')  
% xlabel('iteración')  
% ylabel('Temperatura')  
%  
% graph_error(c+1,1)= error;  
% figure (7)  
%  
% plot (graph_error,'--gs',...  
%       'LineWidth',2,...  
%       'MarkerSize',10,...  
%       'MarkerEdgeColor','b',...  
%       'MarkerFaceColor',[0.5,0.5,0.5])  
% title('error historico')  
% xlabel('iteración')  
% ylabel('error')  
%  
c = c + 1
```

```
end
```

```
imwrite(A,'Original.png','mode','lossless')  
imwrite(b,'sustrato.png','mode','lossless')  
imwrite(img,'Reconstrucción.png','mode','lossless')
```

```
xlswrite('fs2_b_original',corr_fun_b_A.fs2)  
xlswrite('fs2_n_original',corr_fun_n_A.fs2)  
xlswrite('fs2_b_sustrato',corr_fun_b_B.fs2)  
xlswrite('fs2_n_sustrato',corr_fun_n_B.fs2)  
xlswrite('fs2_b_reconstruida',corr_fun_b_img.fs2)  
xlswrite('fs2_n_reconstruida',corr_fun_n_img.fs2)
```

```
xlswrite('flp_b_original',corr_flp_b_A.FLP)  
xlswrite('flp_n_original',corr_flp_b_A.FLP)  
xlswrite('flp_b_sustrato',corr_flp_b_B.FLP)  
xlswrite('flp_n_sustrato',corr_flp_b_B.FLP)  
xlswrite('flp_b_reconstruida',corr_flp_b_img.FLP)  
xlswrite('flp_n_reconstruida',corr_flp_b_img.FLP)
```

```
xlswrite('error_historico',graph_error)
```

```
xlswrite('temperatura',temp_hist)
```

```
save all;
```

```
toc
```

ANEXO 2 FUNCIONES DE CORRELACIÓN

Función de correlación de dos puntos (FS2)

```
%% Función dos puntos para buscar 1
function data = FS2_0 (trueMatrix)
randomMatrix = trueMatrix;
max_x = size(trueMatrix,1);
max_y = size(trueMatrix,1);
buscar = 0;
I_i = 0;
I_T = 0;
fs2 = ones(max_x, 1);
%%
for R2 = 0 : max_x - 1

    I_i = 0;
    I_T = 0;
    for j = 1 : max_y
        for i = 1: max_x - R2
            I_T = I_T + 1;
            if randomMatrix(i, j) == buscar && randomMatrix(i + R2, j) ==
buscar
                I_i = I_i + 1;
            end
        end
    end

    smdosX = I_i / I_T;
    srr = I_i;

    I_i = 0;
    I_T = 0;

    %%
    for i = 1 : max_y

        for j = 1: max_x - R2

            I_T = I_T + 1;

            if randomMatrix(i, j) == buscar && randomMatrix(i, j + R2) ==
buscar

                I_i = I_i + 1;
                % counter2(i, j) = I_i;

            end

        end

    end

end
end
```

```

    smdosY = I_i / I_T;
    sr = I_i;
    data.Radioszeros(R2+1, 1) = (sr+srr)/2;
    SDOS = (smdosX + smdosY)/2;
    data.fs2(R2+1, 1) = SDOS;
    R_N = R2*1.0/max_x;
end
end

```

Función de correlación de camino lineal (FLP)

```

%función de correlacion FLP para buscar ceros
function data = FLP_0(Matrix)
trueMatrix = not(Matrix);
matrixFLP = trueMatrix;
max_y = size(trueMatrix, 1);
max_x = size(trueMatrix, 2);

buscar = 0;
iteration = ones(max_x, 1);

for R2 = 0: max_x - 1

    I_i = 0;
    I_T = 0;

    for j = 1 : max_y
        position = 0;
        for i = 1: max_x - R2
            I_T = I_T + 1;
            position = i + R2;
            if matrixFLP(i, j) == buscar && matrixFLP(i, j) == buscar &&
sum(matrixFLP(i:position,j)) == R2 + 1

                I_i = I_i + 1;

            end
        end
    end
    smdosX = I_i / I_T;
    sr = I_i;
    I_i = 0;
    I_T = 0;

    for i = 1 : max_y
        position = 0;
        for j = 1: max_x - R2
            position = j + R2;
            I_T = I_T + 1;

            if matrixFLP(i, j) == buscar && matrixFLP(i, j) == buscar &&
sum(matrixFLP(i, j:position) ) == R2 + 1

                I_i = I_i + 1;

```

```
        end
    end
end

smdosY = I_i / I_T;
srr= I_i;
SDOS = (smdosX + smdosY)/2;
data.Radioszeros(R2+1, 1) = (sr+srr)/2;
data.FLP(R2+1, 1) = SDOS;
R_N = R2*1.0/max_x;
end
end
```

ANEXO 3 ENTROPÍA TOPOLÓGICA

Programa para poligonización de imágenes

```
% Abimael Rodríguez Sánchez

clear all
clc

for i=1:1:24
    volumen{1,i} = load(['volumen',num2str(i),'.txt']);
end
volumen1=0;
[a4,b4,c4]=find(volumen1==0);
%Ceros

for i=1:1:24

    figure
    figure1 = figure('Color',[1 1 1]);
    [a1,b1,c1]=find(volumen{1,i}==0);
    voronoi(a1,b1);
    axis off
    saveas(figure1,(['volumen',num2str(i),'_0.png']));
    MyImage = imread(['volumen',num2str(i),'_0.png']);
    a=MyImage(:, :, 1);
    % save( ['imagen',num2str(i),'_0.txt'],a, -ascii)

    %save 'imagen.txt' a -ascii
end

for i=1:1:24

    figure
    figure1 = figure('Color',[1 1 1]);
    [a1,b1,c1]=find(volumen{1,i}>0);
    voronoi(a1,b1);
    axis off
    saveas(figure1,(['volumen',num2str(i),'_1.png']));
    MyImage = imread(['volumen',num2str(i),'_0.png']);

end
```

Cálculo de entropía

```
% Abimael Rodríguez Sánchez

clear all
clc

z=1
for i=1:1:20
    cor{1,i} = load(['volumen',num2str(i),'.txt']);

    IC{1,i}=corr2(cor{1,1},cor{1,i});

    entropy_final1(z) = -sum(IC{1,i}.*log(IC{1,i})) ;

    z=z+1;

i
end

z=1
for i=1:1:24
    cor{1,i} = load(['volumen',num2str(i),'.txt']);

    IC{1,i}=corr2(cor{1,1},cor{1,i});

    entropy_final0(z) = -sum(IC{1,i}.*log(IC{1,i})) ;

    z=z+1;

i
end
entropy_final0=entropy_final0';
entropy_final1=entropy_final1';
```