

MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN EL
CÁTODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE ALIMENTADAS POR ETANOL

JESÚS ANTONIO MESA ZORA

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2015

MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN EL
CÁTODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE ALIMENTADAS POR ETANOL

JESÚS ANTONIO MESA ZORA

Trabajo de grado para optar al
Título de Magíster en Ingeniería Química

Director:

Rubén Jesús Camargo Amado, Dr. Ing.

Co – Director:

William Hernando Lizcano, Dr.Sci.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2015

AGRADECIMIENTOS

A COLCIENCIAS por el patrocinio del presente trabajo de grado a través del proyecto: DESARROLLO DE MINICELDAS DE COMBUSTIBLE QUE OPERAN CON ETANOL

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	9
RESUMEN	10
1. INTRODUCCION	11
2. CELDAS DE COMBUSTIBLE	14
2.1 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	16
2.2 FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE	17
2.2.1 Transporte del combustible a la celda	18
2.2.2 Reacción electroquímica	19
2.2.3 Conducción iónica a través del electrolito y conducción de los electrones por el circuito externo.	21
2.2.4. Remoción de productos	22
2.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO POLIMÉRICO	23

(PEMFC)	
2.4 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO POLIMÉRICO ALIMENTADAS CON ETANOL	25
3. ESTADO DEL ARTE	27
4. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	36
5. JUSTIFICACIÓN	38
6. OBJETIVOS	39
7. MODELO MATEMÁTICO	40
7.1 MODELO CAPA DIFUSORA DE GAS	44
7.2 CAPA MICROPOROSA	48
7.3 CAPA CATALÍTICA	48
7.3.1 Caracterización macro-homogénea	50
7.3.2 Caracterización de aglomerados esféricos	51
7.3.2 Expresiones para ϵ_r , ϵ_{mem} y δ_{mem}	56
7.4 CONDICIONES DE FRONTERA Y RELACIONES MATEMÁTICAS DEL MODELO	60

8. SIMULACIÓN	67
9. VALIDACIÓN DEL MODELO	70
9.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ETANOL	76
9.2 EFECTO DE LA PRESIÓN Y DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN	77
10. CONCLUSIONES	81
11. REFERENCIAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una celda de combustible.	18
Figura 2. Representación esquemática de las rutas paralelas en la oxidación de etanol.	20
Figura 3. Estructura de un módulo de celdas de combustible (adaptado de Faghri et al. 2005)	24
Figura 4. Imagen ampliada de SEM de los aglomerados.	32
Figura 5. Esquema del cátodo de una celda de combustible PEM	40
Figura 6. Capa catalítica de una celda de combustible PEM	42
Figura 7. Caracterización macro-homogénea de la capa catalítica	51
Figura 8. Caracterización de aglomerados esféricos	52
Figura 9. Datos de polarización para el cátodo de la celda de combustible $T=65^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{RH}=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 2M.	71
Figura 10. Curva de polarización del cátodo. $T=65^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, $\text{RH}=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 2M	73
Figura 11. Perfil de concentración a lo largo del cátodo. $T=60^{\circ}\text{C}$, $P=2\text{atm}$, $\text{RH}=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M,	75

V_{cat}=0.7V.

Figura 12. Saturación de líquido a lo largo del cátodo. T=60°C, P=2atm, RH=0.8, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M, V_{cat} = 0.7 V. 75

Figura 13. Concentración de etanol en el cátodo a varias concentraciones de alimentación de etanol en el ánodo. T =60°C, P=2atm, RH=0.8, V_{cat} = 0.7 V. 76

Figura 14. Curva de polarización del cátodo. T=60°C, P= 2atm, RH=0.8 77

Figura 15. Concentración de oxígeno a lo largo del cátodo. T=60°C, RH=0.8, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M, V_{cat} = 0.7 V. 78

Figura 16. Curva de polarización del cátodo. T=30°C, RH=0.8, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M 78

Figura 17. Concentración de oxígeno a lo largo del cátodo. T=1atm, RH=0.8, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M, V_{cat} = 0.7 V. 79

Figura 18. Curva de polarización del cátodo. T=2atm, RH=0.8, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M 80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Diferentes tipos de celdas.	17
Tabla 2. Relaciones constitutivas	61
Tabla 3. Condiciones de frontera	62
Tabla 4. Parámetros de entrada de la celda de combustible	68
Tabla 5. Parámetros de diseño de la celda de combustible	68
Tabla 6. Parámetros del modelo para el caso base	72

RESUMEN

Las celdas de combustible alimentadas por alcohol, se perfilan como una alternativa importante para la generación de corriente en dispositivos portátiles. Si bien se publicaron un gran número de trabajos donde se estudian este tipo de sistemas; aún existen algunas limitaciones internas para que las celdas de combustible alimentadas por alcohol, se conviertan en una alternativa viable comercialmente.

Algunas de las limitaciones más importantes de este sistema y que se trata en este trabajo, es la permeación (crossover) del alcohol a través de la membrana combinada con los fenómenos de transferencia de masa, lo que genera inconvenientes en el desempeño de la celda, como el envenenamiento del cátodo, la generación de corrientes parasitarias, la pérdida de combustible debido al cruce de etanol, y efectos debido a las limitaciones de transferencia de masa y acumulación de líquido en los poros de los electrodos.

En el presente trabajo se plantea un modelo matemático unidimensional en estado estacionario para una celda de combustible de etanol, donde se considera el transporte de masa y carga en el sistema, el cruce de etanol a través de la membrana polimérica y la saturación de líquido en los poros de los electrodos. Por medio de este modelo, se realizan diferentes experimentos computacionales variando las condiciones de operación del sistema.

1. INTRODUCCIÓN

La principal fuente de energía a nivel mundial son los combustibles fósiles, tales como el carbón, el gas natural y el petróleo. Sin embargo, esta dependencia energética es insostenible debido a que los recursos energéticos fósiles son limitados, por lo tanto estos deberán ser sustituidos en algún momento a gran escala por otras fuentes de energía, además porque el consumo de estos combustibles, por causa de la demanda de energía, eleva la cuantía de los mismos; por ejemplo el precio del barril de petróleo subió de \$12/barril en 1999 a cerca de \$80/barril en agosto de 2006 y luego continuó en aumento hasta \$100/barril en agosto de 2014, Se estima que las reservas actuales del mismo pueden cubrir la producción durante 40 años (Tsoskounoglou, et al., 2008).

El consumo de combustibles fósiles también contribuye a la contaminación atmosférica, por la emisión de ciertos compuestos como el CO_2 , responsables de los efectos nocivos sobre la salud y el medio ambiente (Vasconcellos, Souza, Ávila, Araújo, Naoto, et al. 2011). En Colombia, la contaminación del aire se da por emisiones antrópicas de gases que son producidos principalmente por la demanda energética (termoeléctricas) y combustión (transporte), que repercuten en los centros urbanos, convirtiéndose en un importante problema de salud pública, por

la mortalidad prematura relacionada con problemas cardio-pulmonares y cáncer de pulmón, y en diferentes morbilidades de tipo respiratorio en niños menores de 5 años y en adultos. Se estima el costo anual promedio en salud pública en zonas urbanas en \$1,5 billones. Se calcula que ocurren 6.000 muertes anuales por esta causa (Conpes 3343, 2005).

Por otro lado, las poblaciones aisladas geográficamente: la Orinoquia, la Amazonia, el andén del Litoral Pacífico, regiones insulares, y otras localidades de difícil conexión al Sistema Interconectado Nacional (SIN), que corresponden al 66% del territorio nacional, son habitadas por cerca de 1.8 millones de personas, ubicadas en 1199 localidades (Conpes 3453, 2006). La cobertura del servicio de energía eléctrica es del 34% en estas áreas y el servicio depende en un 96% de plantas térmicas que utilizan combustibles fósiles y el restante utiliza recursos renovables. Siendo este servicio deficiente y costoso (Conpes 3453, 2006).

La tecnología de celdas de combustible no es sólo importante sino también necesaria, debido a que estas son sistemas que convierten la energía química en energía eléctrica, con una alta eficiencia, de manera silenciosa y amigable con el medio ambiente.

Existen varias alternativas energéticas, que pueden disminuir nuestra dependencia de los combustibles fósiles como lo son: la energía solar, la eólica, los biocombustibles, etc. Las celdas de combustible también se encuentran dentro de este grupo y se perfilan como una excelente alternativa para sustituir los motores

de combustión interna; reemplazándolos por celdas alimentadas con hidrógeno (Rhey, E., 2003).

Otro escenario, en el que se destacan las celdas de combustible son las aplicaciones en los sistemas portátiles (Toshiba., 2008), donde los avances en mini-celdas permitieron desarrollar dispositivos para alimentar celulares y computadoras portátiles, usando como combustible metanol. La ventaja de estas celdas, comparadas con las baterías de litio y las pilas alcalinas, es que no dependen de una instalación eléctrica domiciliaria para ser recargadas y poseen un menor impacto sobre el medio ambiente al terminar su vida útil.

En el Grupo de FisicoQuímica De Bio y Nanomateriales de la Universidad del Valle, se elaboraron varios trabajos en el área de modelos para celdas de combustible que funcionan con etanol y metanol (Rodríguez, A., 2009; Mosquera, M., 2009; Franco, O., 2009). Este trabajo de grado, servirá para comprender mejor los fenómenos al interior del cátodo en sistemas alimentados por etanol y dejará una base para mejorar y desarrollar celdas de combustible que operen con alcoholes como combustible.

2. CELDAS DE COMBUSTIBLE

Actualmente, como fuentes de energía, las baterías recargables de litio son utilizadas para alimentar sistemas portátiles, sin embargo, deben recibir la recarga de una fuente convencional, generalmente interconectada. Al culminar su ciclo útil, se degeneran y pasan a contaminar como residuo sólido. Por tanto, el desarrollo de sistemas alternativos de generación de energía amigables con el medio ambiente, como las celdas de combustible, es una necesidad urgente.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería, pero se diferencia de esta última en que está diseñada para permitir el reabastecimiento continuo de los reactivos consumidos; es decir, produce electricidad de una fuente externa de combustible y de oxígeno en contraposición a la capacidad limitada de almacenamiento de energía que posee una batería. Además, los electrodos en una batería reaccionan y cambian según su estado de carga; en cambio, en una celda de combustible, los electrodos son catalíticos y relativamente estables.

Entre estos sistemas, las que usan alcoholes como combustible, pueden operar a temperatura ambiente, ofrecen ventajas como la reducción sustancial de

emisiones de contaminantes ambientales por unidad de energía producida (Pan, Tang, Jiang & Liu, 2005). En contraste con las baterías recargables que requieren periodos de horas para reponerse, una celda de combustible de etanol directo, puede entrar en operación en pocos minutos mediante la sustitución de un cartucho de combustible. Se fabrican en forma de módulos, y no tienen partes móviles. Debido a esto, pueden ser fabricadas en serie, a un costo comparable al de las tecnologías existentes de conversión de energía, o incluso inferior. Su naturaleza modular, puede generar más potencia simplemente añadiendo más celdas (Barbir, 2005).

Sin embargo, se requieren mejorar aspectos relacionados con: i) el cruce del combustible líquido a través de la membrana electrolítica (Antolini, Gonzalez, 2011), ii) la lenta cinética anódica debida a la formación de intermediarios fuertemente adsorbidos que envenenan el catalizador (Blanco, Pierna, & Barroso, 2011), iii) el sistema de almacenamiento y distribución del combustible líquido (Zhao, Yang, Chen, & Wu, 2010), iv) materiales para las placas bipolares (Barbir, 2005), v) los sistemas periféricos para la alimentación del combustible (Sun, Liu, Liang, Zhu, & Cui, 2011) y vi) disminución de los costos de los materiales utilizados en los electrodos y el electrolito (Barbir, 2005).

Una celda de combustible consiste de un ánodo, un cátodo y un electrolito. En el ánodo ocurre la reacción de oxidación del combustible, en el cátodo se lleva a cabo la reducción del oxígeno, completando así la reacción de óxido-reducción. El

electrolito separa los dos electrodos y permite el paso de los protones, generados en el ánodo, hacia el cátodo. Los electrones, que se generan por la oxidación del combustible, van a través de un circuito externo hasta el cátodo donde reaccionan con el oxígeno produciendo agua.

Las celdas de combustible producen electricidad por conversión de la energía química, siendo este proceso más eficiente que aquel que ocurre en los motores de combustión interna. Además, poseen estabilidad, confiabilidad y operan de manera silenciosa con bajos niveles de emisión de NO_x, SO_x y material particulado, lo cual mejoraría la calidad de vida, principalmente, en centros urbanos densamente poblados (O'Hayre, R., 2006); como es el caso de algunas ciudades colombianas.

2.1 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Existen cinco tipos de celdas, las cuales se diferencian una de la otra por su electrolito:

- Celda de ácido fosfórico (PAFC).
- Celda de combustible de electrolito polimérico sólido (PEMFC).
- Celda de combustible alcalina (AFC).
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC).
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Todas las celdas se basan en los mismos principios electroquímicos, cada una opera en un diferente rango de temperatura, incorporan diferentes materiales en los electrodos y el electrolito; y a menudo, difieren en la tolerancia al monóxido de carbono presente en el combustible o cuando aparece como intermediario en la reacción anódica. En la Tabla 1 se muestran cada una de sus diferencias.

Tabla 1: Diferentes tipos de celdas.

	PEMFC	PAFC	AFC	MCF	SOFC
Electrolito	Membrana polimérica	H ₃ PO ₄ al 98 %	KOH al 30 %	Carbonato fundido	Itrio estabilizado con zirconio
Transporte de carga	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperatura de operación (°C)	80	200	60 - 220	650	600 - 1000
Combustible	H ₂ , metanol, etanol	H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₄	H ₂ , CH ₄ , CO

2.2 FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible, generalmente se construyen como estructuras planas muy delgadas. Los electrodos son altamente porosos, con el fin de incrementar la superficie de reacción y asegurar una buena entrada de los fluidos. El combustible es alimentado al ánodo y el oxígeno al cátodo mientras que el electrolito separa el combustible del oxidante.

Los procesos que ocurren en la celda de combustible, para que esta produzca electricidad, son generalmente cuatro y se muestran esquemáticamente en la Figura 1.

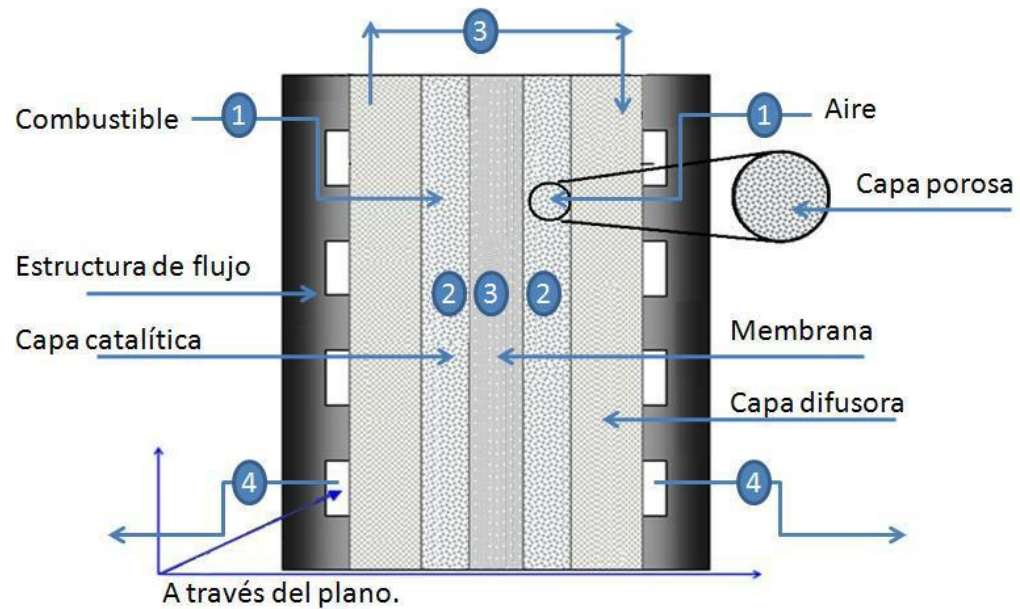


Figura 1. Esquema de una celda de combustible. 1) Transporte del combustible a la celda. 2) Reacción electroquímica. 3) Conducción iónica y electrónica. 4) Remoción de productos.

2.2.1. Transporte del combustible a la celda

Para que una celda produzca electricidad, debe ser alimentada continuamente con combustible y oxidante. Esta tarea puede ser bastante complicada. Cuando la celda opera a altas densidades de corriente la demanda de combustible es muy alta. Si los reactivos no se suministran apropiadamente, la eficiencia del sistema

disminuye, por ello una alimentación eficiente es necesaria y se puede conseguir usando canales de flujo y electrodos porosos. Los canales de flujo son ductos muy finos que llevan los fluidos hasta el electrodo; la forma, tamaño y patrones que tengan estos canales afectan significativamente el desempeño de la celda de combustible (O'Hayre, R., et al. 2006).

2.2.2 Reacción electroquímica

Una vez los reactivos llegan a los electrodos, estos reaccionan electroquímicamente. La corriente eléctrica generada por la celda se relaciona con la rapidez de la reacción. Reacciones electroquímicas rápidas se traducen en altas densidades de corriente generadas por la celda y viceversa. Los catalizadores son utilizados para incrementar la velocidad y la eficiencia de la reacción electroquímica. El desempeño de la celda de combustible depende, entre otros factores, de la selección adecuada del catalizador, del electrolito y el diseño adecuado de las zonas de reacción (O'Hayre, R., et al., 2006).

El platino es, hasta el momento, el mejor catalizador para adsorber y disociar moléculas orgánicas pequeñas (Camara, G.A., et al., 2004). En el caso de celdas de etanol, para el ánodo se utilizan materiales Pt-Ru (Camara, G.A., et al., 2004), Pt-Sn (Antolini, E., et al., 2006), o Pt-Rh (Lima, F.H.B., et al., 2008) soportados en carbono de alta área superficial y para el cátodo la superficie es platino (Lima, F.H.B., et al., 2008). Para el Pt-Ru se reportó que existe una fuerte actividad catalítica en la oxidación de etanol altamente ligado al contenido de rutenio

(Camara, G.A., et al., 2004). La reacción del etanol que se lleva a cabo en el ánodo tiene diferentes rutas de oxidación que generan diferentes tipos de subproductos además del dióxido de carbono como se puede observar en la Figura 2, Camara, G.A., et al., 2005 utilizando espectroscopia infrarroja in situ para estudiar estas rutas paralelas, reportaron que las diferentes reacciones de oxidación que generan dióxido de carbono, ácido acético y acetaldehído tienen una alta dependencia con la concentración de etanol.

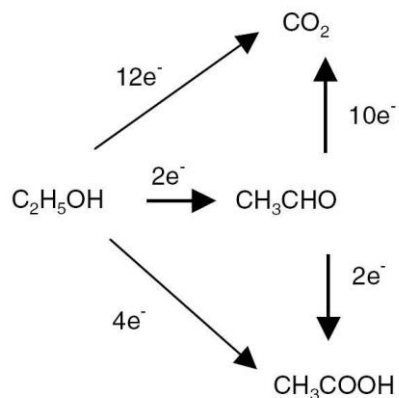
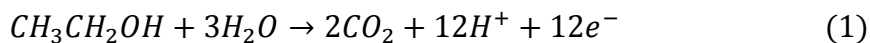


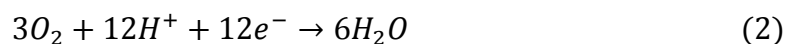
Figura 2. Representación esquemática de las rutas paralelas en la oxidación de etanol.

Las reacciones que se llevan a cabo en la celda de etanol directo (DEFC) son:

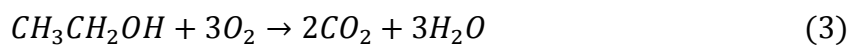
- Para el ánodo:



- Para el cátodo:



- Reacción global de la celda:



2.2.3. Conducción iónica a través del electrolito y conducción de los electrones por el circuito externo.

Las reacciones electroquímicas, producen o consumen iones y electrones. Los iones producidos en uno de los electrodos deben ser consumidos por el otro. Lo mismo sucede con los electrones. Para mantener el balance de carga, los electrones y los iones deben ser transportados desde el sitio que son generados al lugar donde son consumidos. El transporte de los electrones es relativamente fácil. Mientras exista un circuito conductor, los electrones fluirán de un electrodo al otro. Sin embargo, para los iones esta tarea suele ser un poco más difícil debido a su mayor tamaño. La membrana se utiliza para permitir el flujo de los iones. En muchos electrolitos, los mecanismos de movimiento de los iones ocurren por medio de saltos. Comparado con el transporte de electrones este proceso es mucho menos eficiente. Por lo tanto, el transporte iónico representa una pérdida significativa de potencial debido a la resistencia eléctrica del electrolito, reduciendo el desempeño de la celda. Para contrarrestar este efecto, se puede disminuir el espesor de las membranas en las celdas de combustible, para disminuir la distancia recorrida por los iones (O'Hayre, R., et al., 2006). Sin embargo, en el caso de las celdas que funcionan con alcoholes, los espesores finos permiten que cruce el combustible (crossover) del ánodo hacia el cátodo debido a la porosidad de las membranas de Nafion®. Este cruzamiento, causa pérdidas de potencial por

despolarización del cátodo y por conversión del combustible que cruza (Cruickshank, J., et al., 1998). La solución ideal al problema es utilizar membranas que sean menos permeables al metanol que a los protones hidratados. Hasta el momento, a pesar de los esfuerzos, el Nafion® sigue siendo el polímero más utilizado (Cruickshank, J., et al., 1998).

2.2.4. Remoción de productos

En las celdas de combustible, además de la corriente eléctrica, todas las reacciones generan algunas especies como productos. En el caso de la celda de hidrógeno, se producirá agua. Las celdas que trabajan con alcoholes u otros hidrocarburos, producen dióxido de carbono y agua. Si estos productos no son removidos de la celda, las especies se acumularán e impedirán que el combustible y el oxidante reaccionen. Afortunadamente, el mismo sistema que sirve para llevar los reactivos a la celda funciona para retirar los productos de ella. A menudo, la remoción de productos no es un problema significativo y se pasa por alto. Sin embargo, para algunos tipos de celdas como las PEMFC la inundación del cátodo debido al agua generada, es un gran problema, y la generación de dióxido de carbono en el ánodo de las celdas de alcohol, en ocasiones, bloquea la alimentación del combustible (O'Hayre, R., et al., 2006).

2.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO POLIMÉRICO (PEMFC)

Entre los diferentes tipos de celdas de combustible, la celda de membrana de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés), es una de las mejores candidatas como sistema alternativo de energía en el futuro, debido a que ofrece varias ventajas como: bajo peso, durabilidad, alta densidad de corriente y se ajusta rápidamente a la demanda de potencia.

Una PEMFC está compuesta principalmente por el ensamble del electrodo (MEA, membrane electrode assembly, por sus siglas en inglés) y los dispositivos periféricos.

La MEA está compuesta por la membrana de intercambio de protones que se encuentra entre los dos electrodos de la celda de combustible (el ánodo, donde el hidrógeno es oxidado; y el cátodo, donde el oxígeno es reducido); estos están compuestos por una capa difusora donde ocurre la transferencia de masa a lo largo de su longitud, compuesta de un material poroso de alta conductividad, altamente permeable a los gases, con gran área superficial y adecuadas características para el manejo de agua y la capa catalítica que es donde ocurren las reacciones de óxido-reducción.

Entre los dispositivos periféricos se pueden nombrar, la placa bipolar que se encuentra al lado del cátodo de la celda, mientras que el otro lado se encuentra al lado del ánodo del ensamble adyacente (Figura 3), es una estructura de placas conductoras y acanaladas que distribuye los gases hacia la membrana y proporciona los contactos eléctricos necesarios.

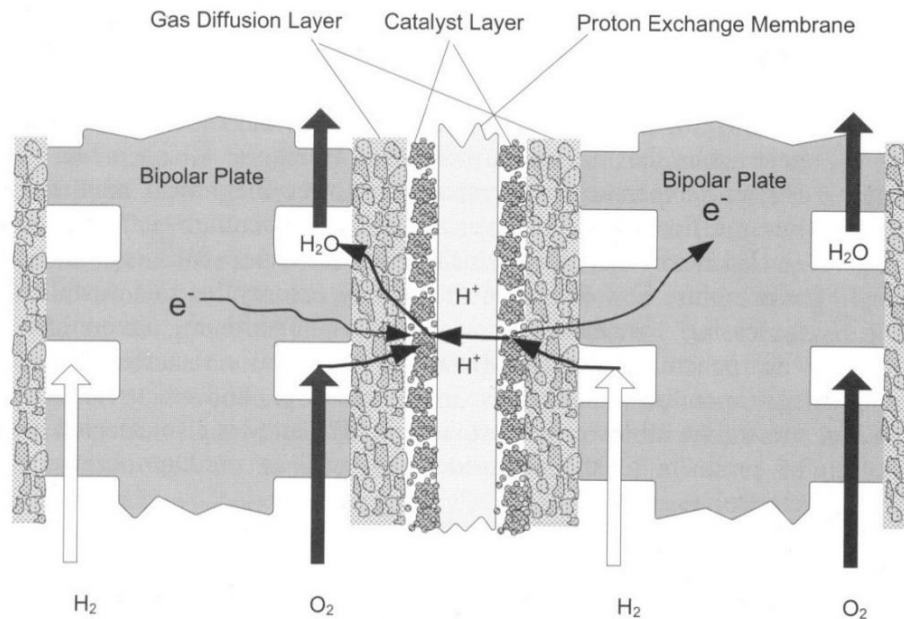


Figura 3. Estructura de un módulo de celdas de combustible (adaptado de Faghri et al. 2005)

En una celda de combustible de electrolito polimérico, en el lado del ánodo, el combustible que llega al ánodo se disocia, produciendo, entre otros, protones y electrones. Los protones son conducidos a través de la membrana hacia el cátodo, debido a que la membrana es un aislante eléctrico, los electrones están forzados a viajar por un circuito externo (produciendo energía). En el cátodo, las moléculas del oxígeno reaccionan con los electrones (conducidos a través del circuito externo) y protones para formar agua. Es importante mencionar que para que los protones puedan atravesar la membrana, esta debe estar convenientemente humidificada dado que la conductividad protónica de las membranas poliméricas

utilizadas en este tipo de celdas depende de la humedad de la membrana. Por lo tanto, es habitual humidificar los gases previamente al ingreso a la celda.

Además de hidrógeno puro, también se puede utilizar el hidrógeno contenido en otras moléculas de combustibles incluyendo el diésel, metanol, etanol y los hidruros químicos, el residuo producido por este tipo de combustibles además de agua es dióxido de carbono, entre otros.

2.4 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO POLIMÉRICO ALIMENTADAS CON ETANOL

Una celda de combustible de electrolito polimérico (PEMFC, por sus siglas en inglés: Proton Exchange Membrane Fuel Cell) es un dispositivo electroquímico de energía que convierte la energía química del combustible directamente en energía eléctrica con alta eficiencia (40-50%), de manera silenciosa y amigable con el medio ambiente, operan a bajas temperaturas (25-100 °C). Esta tecnología se está convirtiendo en una alternativa atractiva de conversión de energía al uso de otras tecnologías tanto a escala pequeña (por ejemplo, baterías), como a gran escala (por ejemplo, motores de ciclo termodinámico para los cuales su eficiencia está limitada por ciclos termodinámicos).

Las ventajas de las celdas de combustible alimentadas por etanol son evidentes sobre otros combustibles, por ejemplo, las celdas de combustible alimentadas por hidrógeno, a pesar de tener alta densidad energética, implica riesgos asociados

con el manejo, almacenamiento, transporte y distribución. Las celdas de combustible alimentadas por metanol, tienen la desventaja de que este combustible es tóxico, asociado a que no se produce en grandes cantidades.

Además, el etanol es un combustible que posee alta densidad energética (Metanol 6.1 kWh/kg, Etanol 8 kWh/kg, Gasolina 10kWh/kg), no es tóxico, existe tecnología para su producción a gran escala, menor costo de producción que otros combustibles, es renovable y genera menores emisiones de contaminantes, lo que lo hace ideal para aplicaciones en dispositivos portátiles.

Entre las desventajas de este tipo sistemas, se tienen, una lenta cinética de reducción de oxígeno en el cátodo, permeabilidad del alcohol a través de la membrana polimérica, y una lenta cinética anódica.

3. ESTADO DEL ARTE

La literatura reciente es abundante con una variedad de modelos de PEMFC. Modelos simplificados y complejos en términos de dimensionalidad y fenómenos fisicoquímicos se estudiaron, como, por ejemplo, en los trabajos sobre principios fundamentales en el modelado de PEMFC como los publicados por Springer et al. (1991), Bernardi et al. (1991), Bernardi et al. (1992) y trabajos más recientes como el de Madhusudana et al. (2007).

Un gran número de modelos matemáticos que describen el comportamiento de celdas de combustible fueron propuestos en la literatura durante las pasadas dos décadas (Madhusudana et al. 2007), inicialmente con sistemas H_2/O_2 y posteriormente con sistemas CH_3OH/O_2 y más recientemente con CH_3CH_2OH/O_2 .

Los primeros modelos propuestos fueron unidimensionales, en estado estacionario y consideraban tanto la transferencia de masa como la cinética constante. Posteriormente se estudiaron modelos complejos en términos dimensionales y fenómenos fisicoquímicos. Estos modelos fueron usados para una variedad de propósitos tales como, la predicción de curvas características de corriente - potencial, análisis de sensibilidad de parámetros, condiciones de operación, y la

predicción de perfiles de temperatura, presión y concentración al interior de la celda.

Una característica común en la mayoría de estos modelos es que la reacción o la capa de catalizador no se modelan en detalle. La capa catalítica donde ocurre la reacción se trata como una capa ultra-delgada, dejando de lado el transporte de gases reactantes y productos. Por lo tanto, la capa de catalizador se trata como una condición de contorno de fuente / sumidero para las ecuaciones de transporte en la capa de difusión de gas.

Contraria a esta suposición, el transporte de masa, incluso si la fase gaseosa no se considera asumiendo una capa ultra-delgada, la presencia de ionómero en la capa de reacción junto con el carbono y el catalizador hace que el transporte dentro de los poros del ionómero sea importante. Además, la capa de catalizador es la región en la que los diversos mecanismos que limitan pueden ocurrir y, por lo tanto, pueden tener una fuerte influencia en el rendimiento global de la celda.

Como los electrodos de difusión de gas (GDEs por sus siglas en inglés) son difíciles de caracterizar, una de las primeras suposiciones que se hicieron para ellos era modelar bajo el concepto de "aglomerados inundados", introducido por Giner y Hunter (1969), los autores consideraron una geometría cilíndrica de los aglomerados. Los resultados se presentaron para el electrodo de oxígeno alcalino. La caída de potencial se supone que sólo cambia en la dirección axial y la difusión de los gases disueltos se supone que ocurre en la dirección radial de los

aglomerados, estudiando el efecto del radio del aglomerado cilíndrico en la corriente generada y su distribución.

Modelamientos para los GDEs porosos con las mismas hipótesis se ampliaron para modelar el ánodo y cátodo de celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC por sus siglas en inglés) en detalle (Cutlip et al. 1991; Yang et al. 1990). Se tuvieron en cuenta varios fenómenos de transporte y procesos cinéticos que tienen lugar en los electrodos porosos. El modelo fue utilizado en el modo de simulación para el análisis predictivo y para el proceso de desarrollo electrodo.

Uno de los inconvenientes con el modelo anterior (aglomerados inundados) es que no tiene en cuenta la tortuosidad para el transporte en fase gas, suponiendo que los aglomerados se extienden completamente desde el lado de gas hacia el lado del electrolito. El modelo cilíndrico de “aglomerado inundado” fue modificado por Celiker et al. (1991) teniendo en cuenta la geometría esférica, donde se investigaron las predicciones del modelo, considerando la reducción catódica del oxígeno en un medio alcalino.

Posteriormente, muchos estudios realizados por diversos investigadores con la aproximación de “aglomerado esférico inundado” se presentaron para las celdas de combustible alcalinas (AFC, por sus siglas en inglés) (Al-Saleh et al. 1995; Perry et al. 1998) y PAFC (Perry et al. 1998; Choudhury, 2002; Maggio, 1999).

En el caso de las celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés), los investigadores estudiaron el efecto de varios fenómenos en la capa de catalizador basado en el modelo de “aglomerado inundado” (Perry et al. 1998; Lin et al. 2004; Siegel et al. 2003; Song et al. 2004; Wang, Eikerling et al. 2004; Wang, Song et al. 2004).

Perry et al. (1998) desarrollaron un modelo para el electrodo de difusión de gas que se puede utilizar como una herramienta de diagnóstico para el diseño de celdas de combustible, este es un modelo unidimensional para el transporte de masa en la zona donde la cinética de Tafel es válida. Los modelos presentados son generalmente válidos para cualquier GDE, ya sea con electrolito líquido (AFC y PAFC) o membrana de intercambio iónico (PEMFC). El modelo fue utilizado para estudiar los efectos de las limitaciones de transporte de masa en las curvas de polarización de la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Se usó resistencia de transferencia de masa despreciable en la fase de gas del modelo, y desarrollaron una función de evaluación del módulo de Thiele para el aglomerado. Estas relaciones, junto con las ecuaciones de transporte de iones se combinaron para desarrollar un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden, obteniendo soluciones asintóticas en diferentes condiciones limitantes. Los autores también demostraron que los resultados pueden ser utilizados como una herramienta de diagnóstico para analizar los datos de cátodo de una celda de combustible.

Siegel et al. (2003) propusieron un modelo bidimensional en estado estable para PEMFC basado en la geometría de aglomerado para la capa de catalizador. Los aglomerados se caracterizan por diámetro medio y una longitud característica. Basado en los resultados del modelo, se puso de relieve que el rendimiento de la celda de combustible es altamente dependiente de la estructura del catalizador. Wang et al. (2004) investigaron el transporte y la cinética de reacción en aglomerados esféricos de capa de catalizador en el cátodo. Se consideraron dos tipos de aglomerados esféricos: la primera consiste en una mezcla de carbono/catalizador y ionómero y el otro tipo consiste en partículas de carbono/catalizador con poros saturados de agua. El modelo se utilizó para estudiar la conversión de corriente, la distribución y la corriente reactante y utilización del catalizador. Sin embargo, la mayoría de estos modelos no tratan el agua líquida en la capa de catalizador. Además, estos modelos ignoran las otras capas en un electrodo.

Con la disponibilidad de instrumentos de microscopía avanzadas como microscopio electrónico de barrido (SEM) y microscopio electrónico de transmisión (TEM), los investigadores fueron capaces de estudiar la morfología de las nanoestructuras complejas tales como, electrodos de celdas de combustible PEM.

Middleman (2002) estudió la estructura de la MEA con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM-HR). En su investigación demostró que la capa de catalizador consiste en una distribución aleatoria de poros y partículas.

También se demostró, mediante un aumento mayor, que las partículas son aglomerados de partículas mucho más pequeñas recubiertas con una película de Nafión. En la Figura 4 se muestra que los aglomerados son aproximadamente de forma esférica y que a su vez están conformados por partículas más pequeñas. Lee et al. (1998) y Liu et al. (2003) también publicaron sus investigaciones sobre los electrodos de las PEMFC mediante SEM/TEM que corroboran el trabajo del Middleman. Por lo tanto, los aglomerados esféricos pueden ser tratados como una representación realista de la capa catalítica del cátodo en PEMFC para propósitos de modelado. Obteniéndose mejores resultados que con la aproximación macro-homogénea.

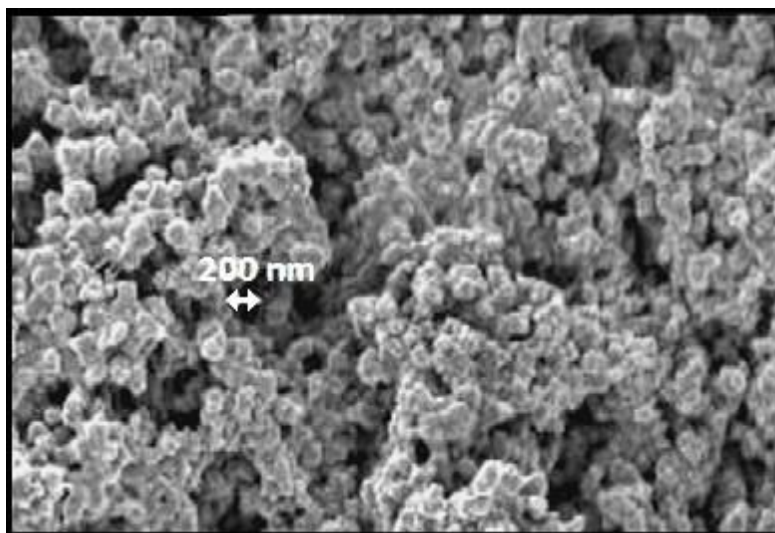


Figura 4. Imagen ampliada de SEM de los aglomerados. (Adaptado de Rao et al. (2007)).

Pasaogullari y Wang (2004), describen los modelos que gobiernan el transporte de agua en medios de difusión hidrofílicos e hidrofóbicos, obteniendo soluciones

analíticas unidimensionales. Ellos reportan que el transporte de agua en estado líquido a través de la capa difusora de gas (GDL, por sus siglas en inglés) está controlado por las fuerzas capilares resultantes del gradiente de saturación en el medio. Además, los autores también describieron el efecto de la inundación en el transporte de oxígeno y el rendimiento de la celda, y mostraron que las inundaciones disminuyen el rendimiento de la esta como resultado de la disminución de transporte de oxígeno y la cobertura de superficie del catalizador activo por el agua en estado líquido, pero dejan de lado el efecto del cruce de combustible a través de la membrana.

La permeación (crossover) del alcohol a través de la membrana, lo que genera inconvenientes en el cátodo de la celda, como su envenenamiento y la generación de corrientes parasitarias; sin considerar la pérdida de combustible debido al cruce.

Trabajos como el de Scott et al. (1997), evaluaron el desempeño de una celda de combustible alimentada con metanol de forma directa (DMFC, por sus siglas en inglés) y desarrollaron un modelo que describe el cruce de metanol de este sistema, además de calcular la curva de polarización. Las suposiciones del modelo desarrollado son temperatura constante, flujo-tapón, membrana bien hidratada, cinética de reacción descrita por la ecuación de Tafel y el sobrepotencial por cruce de combustible es directamente proporcional a la concentración de metanol presente en el cátodo. Pero carecen de un enfoque de

modelamiento que permita describir detalladamente el comportamiento de la PEMFC debido al cruce de combustible acoplado sumado a la inundación del cátodo por agua en estado líquido.

Jeng y Cheng (2002), desarrollaron un modelo unidimensional para el ánodo de una DMFC. Este modelo, considera el transporte de masa en todo el electrodo y la membrana polimérica; además, de involucrar los efectos de la cinética y las resistencias óhmicas que se generan en la capa catalítica de la celda. En el trabajo mencionado, se analiza la influencia de parámetros clave como el cruce de metanol y el desempeño del ánodo. Los autores encontraron que, a bajas densidades de corriente y altas concentraciones de metanol, el cruce afecta considerablemente el desempeño general de la celda, debido al envenenamiento que se presenta en el cátodo por la permeación del alcohol.

En el trabajo de Wang (2005), el agua en estado líquido se modela en todas las capas, incluyendo el colector. Sin embargo, la capa de catalizador no se caracteriza y se usa un enfoque macro-homogéneo, después muestran con datos experimentales que esto conduciría a una pobre predicción del comportamiento de celdas de combustible en determinados regímenes de funcionamiento.

Lin et al. (2004) modelaron el efecto del agua líquida presente en las capas de catalizador sobre la difusión de gases, además, caracterizaron la capa catalítica asumiendo una geometría cilíndrica. Su dominio del modelo consiste en la membrana, la capa de catalizador y la capa de difusión en el cátodo. Además, los

estudios experimentales demostraron que la capa de catalizador en la PEMFC se caracteriza mejor por aglomerados esféricos, produciendo respuestas matemáticas más cercanas a los datos experimentales.

4. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La eficiencia de una celda de combustible de etanol directo es afectada por el transporte del combustible a través de la membrana hacia el cátodo, así como también se ve fuertemente afectada por la saturación de líquido en la capa catalítica.

Con una revisión detallada de los modelos propuestos en la literatura, la primera observación que se puede tener es que la mayoría de estos no caracterizan el efecto del agua líquida ni del cruce de etanol a través de la membrana sobre el comportamiento de la celda, trabajos como el de Chang et al. (2006), el cual realiza un modelo detallado sobre el efecto de la saturación de agua en medios de difusión hidrofílicos e hidrofóbicos en el cátodo de celdas de combustible, utilizando el enfoque de modelamiento de dos fases, pero deja de lado el cruce de etanol que ocurre a través de la membrana.

En los modelos para celdas de combustible alimentadas por etanol desarrollados hasta el momento, se consideran un número importante de simplificaciones, probablemente debidas a la complejidad algebraica y numérica a la hora de resolverlos, obteniéndose modelos con debilidades que, aunque describen de

manera cualitativa el sistema, pueden solapar el efecto real de la combinación de todos los parámetros.

No existe un modelo que describa el sistema utilizando el método de aglomerados esféricos y teniendo en cuenta el cruce de etanol a través de la membrana y la saturación de líquido en los poros de catalizador.

Existen dos enfoques principales que se siguieron en el modelamiento de las PEMFC, uno es utilizar modelos de fenómenos transporte y de electroquímica detallados los cuales tienen lugar en el interior de la celda, el otro enfoque consiste en desarrollar modelos simplificados con las condiciones del reactor bien definidas para correlacionar la operación y el desempeño de la celda de combustible.

El enfoque propuesto en este trabajo es el primero, permitiendo obtener un modelo fenomenológico que permita realizar un análisis detallado y la posterior optimización de PEMFC, lo que permitirá predecir condiciones apropiadas de operación según los requerimientos energéticos.

5. JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de un modelo que involucre el transporte de agua líquida a través de todas las capas de cátodo (colector de gas, la capa de difusión de gas, la capa microporosa y la capa de catalizador) además que tenga en cuenta el cruce de etanol a través de la membrana y caracterice de la capa catalítica como aglomerados esféricos, en línea con la evidencia experimental (Lin et al. 2004), ayudará el desarrollo de esta tecnología ya que permitirá una descripción detallada de del comportamiento de estos sistemas a partir de las variables fisicoquímicas presentes en el modelo.

6. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Proponer un modelo matemático para evaluar la respuesta electroquímica del cátodo de una celda de etanol directo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar los fenómenos físicos, químicos y electroquímicos y realizar las aproximaciones necesarias para la apropiada formulación del modelo matemático.
- Proponer un modelo matemático y sus condiciones de frontera para la celda etanol considerando una estructura de aglomerados esféricos, el cruce de etanol a través de la membrana y la saturación de líquido en los poros del catalizador.

- Resolver el sistema de ecuaciones asociado a la formulación del modelo matemático propuesto.
- Determinar condiciones apropiadas para el funcionamiento eficiente de una celda de combustible alimentada con etanol.

7. MODELO MATEMÁTICO

La Figura 5 ilustra el cátodo de una celda de combustible con membrana de intercambio de protones que es modelado matemáticamente en este trabajo. El esquema muestra la capa bipolar en la parte superior, la capa difusora (papel Toray (TGP 120)), la capa microporosa y por último la capa catalítica. La placa bipolar consiste en canales rectos de sección transversal constante. El aire viaja a lo largo de los canales, se transporta a través de la capa de difusión y la capa microporosa y entra en la capa catalítica.

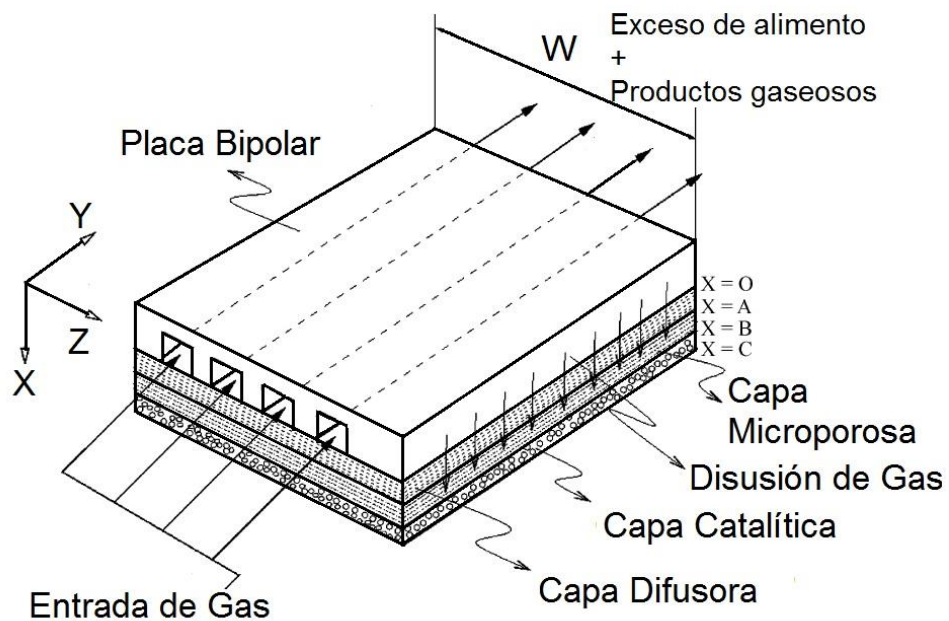
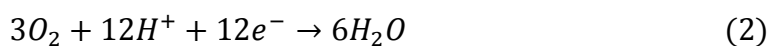


Figura 5. Esquema del cátodo de una celda de combustible PEM

Por lo general, los modelos de la capa catalítica de celdas de combustible se basan en la suposición de la estructura, ya sea macro-homogénea o de aglomerados inundados. En el presente trabajo, la capa de catalizador se modeló considerando la aproximación de estructura de aglomerado esférico inundado.

Para el caso de las celdas de combustible PEM, un aglomerado inundado es una mezcla uniforme que consta de nanopartículas de Pt soportado sobre carbono con el ionómero hidratado en los microporos. Por lo tanto, la capa de catalizador se compone de un conjunto de aglomerados inundados con el espacio libre para que el gas se difunda a través y llegue a la superficie de cada aglomerado inundado. Además, se supone que cada aglomerado esférico está recubierto con una fina película de ionómero. La Figura 6 muestra el esquema de la capa de catalizador y

una vista ampliada del aglomerado esférico. La Figura 6 también muestra la capa de membrana por debajo de la capa de catalizador. En la superficie del ionómero, el oxígeno presente en el gas se disuelve en el agua presente dentro de los poros de la ionómero. En la superficie se supone que existe un equilibrio entre la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa y la concentración disuelta en la fase de ionómero. El oxígeno disuelto se difunde a través de los poros de ionómero y llega a los sitios activos del catalizador, donde tiene lugar la siguiente reacción de reducción de oxígeno:



Los iones de hidrógeno producidos en la capa catalítica del ánodo viajan a través de la membrana y llegan a los sitios activos del catalizador dentro del cátodo a través de una red de microporos en el ionómero.

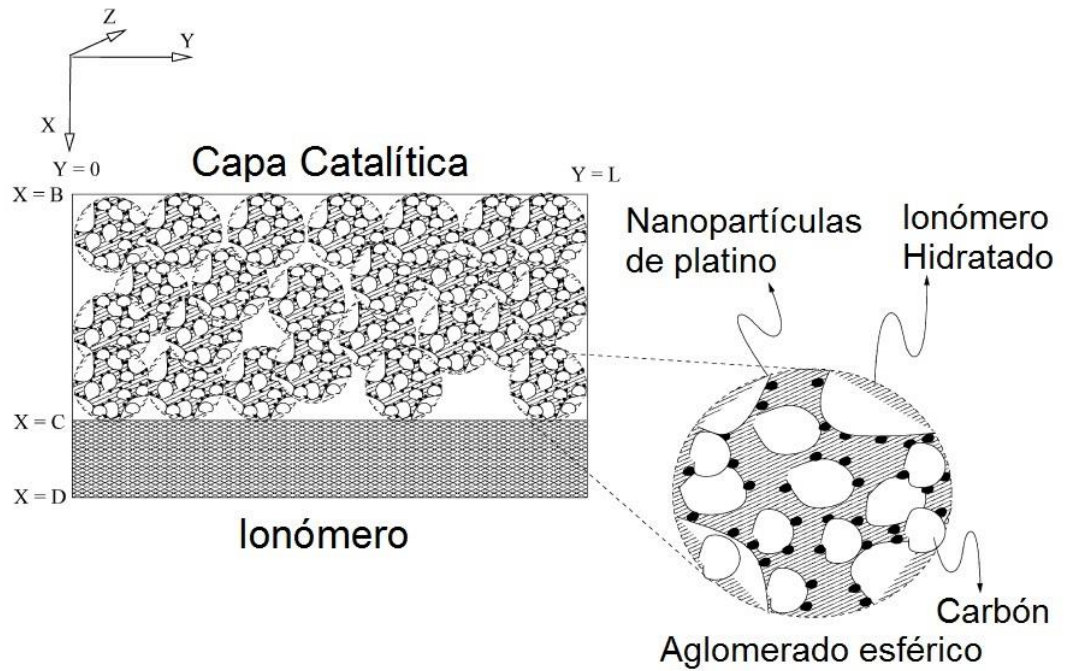


Figura 6. Capa catalítica de una celda de combustible PEM

Las ecuaciones del modelo detalladas para la capa difusora, la capa microporosa y la capa catalítica de la celda de combustible PEM se describen a continuación. Los siguientes supuestos se consideran para la formulación del modelo:

1. Se consideran condiciones isotérmicas en toda la región de interés.
2. Los gradientes de presión en la dirección X se consideran despreciables, por lo tanto, las velocidades en la dirección X son idénticamente cero.
3. Se asumen difusividades efectivas para el transporte difusivo en la fase gaseosa a través de la región porosa.
4. Se asume una cinética de reducción de oxígeno de tipo Butler –Volmer.
5. Las propiedades físicas del ionómero en la capa catalítica se asumen iguales a la de la membrana.

6. La caída de potencial en la fase sólida debido a la resistencia al transporte de electrones se considera despreciable.
7. Se asume que la mezcla gaseosa se comporta como un gas ideal.

A pesar de que algunos de los supuestos anteriores generalmente no son válidos para todos los casos, se consideraron por varias razones; El supuesto de condiciones isotérmicas se basa en el hecho de que los datos experimentales considerados para la validación del modelo provienen de pruebas de miniceldas relativamente pequeñas, con un área activa de 20 cm^2 . Meng y Wang (2004) investigaron los efectos del transporte de electrones a través de la capa de difusión de gas (GDL, por sus siglas en inglés) por primera vez. Ellos muestran que la distribución está determinada por dos factores: de suministro de oxígeno y de resistencia electrónica lateral en la capa difusora de gas. Con una tensión de celda alta, la resistencia electrónica lateral domina la distribución y en voltajes bajos de celda, la concentración de oxígeno juega un papel dominante en la determinación de la distribución. Sin embargo, los efectos de caída potenciales debidas al transporte de electrones se asumieron despreciables con el fin de evitar un modelo más complejo y no desviarse del objetivo principal de este trabajo.

7.1 MODELO CAPA DIFUSORA DE GAS

Debido a que se asume que la caída de presión es despreciable, se puede asumir que el transporte de especies está gobernado solamente por difusión debido a los gradientes de concentración. Por otra parte, con el fin de simplificar los cálculos, el

transporte difusivo se define mediante la ley de Fick con una difusividad efectiva en lugar de utilizar ecuaciones de Stefan-Maxwell. Estudios numéricos demostraron que la fórmula de Fick con un coeficiente de difusión efectivo conduce prácticamente a los mismos resultados que aquellos resultados obtenidos con ecuaciones de Stefan-Maxwell (Kulikovsky, A.A., 2003, Stockie, J.M., 2003). En la ausencia de cualquier reacción en la capa de difusión, ecuaciones de conservación de las especies se pueden escribir como:

$$-\nabla \cdot (-D_{i,effd} \nabla C_{i,d}) - R_w = 0 \quad (4)$$

donde, $D_{i,effd}$ es la difusividad efectiva y $C_{i,d}$ es la concentración de la especie i en la capa difusora, R_w es la transferencia interfacial de agua entre el líquido y el vapor definida como (He, w., et al., 2000):

$$\frac{R_w}{(p_w - p_w^{sat})\epsilon_k} = k_c \frac{1-s}{RT_{cell}} y_w q + k_v \frac{s\rho_w}{M_w} (1-q) \quad (5)$$

donde, k_c y k_v son las constantes de velocidad de condensación y evaporación, respectivamente; ϵ_k es la fracción vacía; s es la saturación de líquido (fracción de volumen vacío ocupado por el agua líquida); y_w y p_w son la fracción molar y la presión parcial del vapor de agua, respectivamente; y p_w^{sat} es la presión de vapor de agua a las condiciones determinadas. El parámetro q es una función de conmutación definida por:

$$q = \frac{1.0 + (|p_w - p_w^{sat}|)/(p_w - p_w^{sat})}{2} \quad (6)$$

Por lo tanto, si $p_w \geq p_w^{sat}$ entonces $q = 1$, entonces la transferencia interfacial de agua será un proceso de condensación. Por otro lado, si $p_w < p_w^{sat}$, entonces $q = 0$ y la transferencia interfacial de agua será un proceso de evaporación.

Las difusividades efectivas de las especies en regiones porosas están relacionadas con las difusividades en regiones gaseosas por la ecuación:

$$D_{i,eff} = \epsilon_k^{3/2} (1 - s)^{3/2} D_{im} \quad (7)$$

donde, ϵ_k es la porosidad en la región k , s es la saturación de agua líquida y D_{im} es la difusividad de la especie i en la mezcla, que puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$D_{im} = (1 - y_i) \left(\sum_{j=1; j \neq i}^N \frac{y_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (8)$$

Los coeficientes de difusión binarios pueden ser estimados usando por la fórmula de Chapman-Enskog (Bird R.B., et al., 1960).

En las regiones porosas, (capa difusora, capa microporosa y capa catalítica), el agua líquida es conducida por fuerzas capilares. La ley de Darcy puede ser usada para describir el flujo de agua líquida:

$$\mathbf{u}_l = -\frac{K_w(s)}{\mu_w} \nabla(P_l) \quad (9)$$

donde, $\mathbf{u}_l$ es el vector de velocidad de agua líquida; $K_w(s)$ es la permeabilidad del agua líquida en la región porosa, y P_l es la presión de agua líquida.

Por lo tanto, el flux molar de agua líquida puede ser escrito como:

$$\mathbf{N}_w = \frac{\rho_w}{M_w} \mathbf{u}_l \quad (10)$$

donde, ρ_w , M_w y μ_w son la densidad, peso molecular, y viscosidad del agua líquida, respectivamente.

La presión capilar (P_c) se define como la diferencia entre la presión total de gas (P_g) y la presión del agua líquida (P_l):

$$P_c = P_g - P_l \quad (11)$$

Entonces, la ecuación (10) puede ser escrita como:

$$\mathbf{N}_w = -\frac{\rho_w}{M_w} \frac{K_w(s)}{\mu_w} \nabla(P_g - P_c) \quad (12)$$

Puesto que los gradientes de presión en fase gaseosa se asumen despreciables dentro de las regiones porosas, la ecuación anterior se reduce a:

$$N_w = -\frac{\rho_w}{M_w} \frac{K_w(s)}{\mu_w} \nabla(-P_c) \quad (13)$$

$$= -\frac{\rho_w}{M_w} \frac{K_w(s)}{\mu_w} \left(-\frac{dP_c}{ds} \right) \nabla(s) \quad (14)$$

Tanto la presión capilar (P_c) como la permeabilidad ($K_w(s)$) son funciones de la saturación de agua líquida (s). Muchas expresiones empíricas están disponibles para describir la dependencia de P_c y $K_w(s)$ con la saturación de líquido (He W., et al., 2000, Berning T., et al., 2003). Con el fin de reducir los parámetros de ajuste del modelo, $(-dP_c/ds)$ es considerado constante y se asume que $K_w(s)$ es una función lineal de la saturación s , es decir, $K_w(s) = K_{w0}s$, donde K_{w0} es la permeabilidad del agua líquida a 100% de saturación (Lin G., et al., 2004).

Escribiendo la ecuación de conservación para el agua líquida en la ausencia de reacción química, da como resultado:

$$-\nabla \cdot N_w + R_w = 0 \quad (15)$$

7.2 CAPA MICROPOROSA

Para fines de modelado, la capa microporosa es similar a la capa de difusión. La única diferencia está en los parámetros físicos, tales como, la fracción de huecos, estructura del poro y el espesor de la capa. Por lo tanto, basado en las mismas hipótesis consideradas para la formulación de conservación de especies de la

capa de difusión, las ecuaciones de conservación de especies en fase gaseosa y el agua líquida dentro de la capa microporosa se pueden escribir como:

$$-\nabla \cdot (-D_{i,effm} \nabla C_{i,m}) - R_w = 0 \quad (16)$$

$$-\nabla \cdot N_w + R_w = 0 \quad (17)$$

donde, $D_{i,effm}$ es la difusividad efectiva y $C_{i,m}$ es la concentración de las especies i en la capa microporosa.

7.3 CAPA CATALÍTICA

Basado en las mismas consideraciones que para la capa difusora y la capa microporosa, la ecuación de conservación en la capa catalítica para las especies i en la fase gaseosa pueden ser escritas como:

$$-\nabla \cdot (-D_{i,effr} \nabla C_{i,r}) + R_i - R_w = 0 \quad (18)$$

donde, $D_{i,effr}$ es la difusividad efectiva y $C_{i,r}$ es la concentración de las especies i en la capa catalítica; R_i representa el consumo de oxígeno o la producción de agua por unidad de volumen de la capa catalítica. Similar a la capa difusora y a la capa microporosa, R_w es aplicable únicamente al balance de vapor de agua.

Para definir la velocidad de reducción de oxígeno se usa la ecuación de Butler-Volmer:

$$R_{O_2} = -\frac{a_a i_a}{n_e F} = -\frac{a_a i_0}{n_e F} \frac{C_{O_2,mem}}{C_{O_2}^s} \exp\left(-\frac{\alpha \eta_r F}{RT_{cell}}\right) \quad (19)$$

donde, $C_{O_2,mem}$ es la concentración de oxígeno disuelto en el ionómero adyacente al sitio catalítico; $C_{O_2}^s$ es la concentración de saturación de oxígeno en el ionómero. El sobrepotencial local (η_r) está definido por la siguiente expresión:

$$\eta_r = \Delta\phi(s, r) - \Delta\phi_e(s, r) = [\phi_s - \phi_r] - [\phi_{e,s} - \phi_{e,r}] \quad (20)$$

donde, ϕ_s es el potencial en la fase sólida y ϕ_r es el potencial del ionómero adyacente al sitio catalítico. El subíndice e denota condiciones de equilibrio. Si el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) es tomado como el electrodo de referencia, entonces el potencial de fase sólida $\phi_s = V_{cat}$ y $\Delta\phi_e(s, r) = V_{oc}$, donde V_{cat} es el potencial del cátodo medido a SHE, y V_{oc} es el potencial de circuito abierto medido a SHE. Entonces, el sobrepotencial local (η_r) y el potencial del ionómero (ϕ_r) están relacionados con la siguiente ecuación:

$$\eta_r = V_{cat} - \phi_r - V_{oc} \quad (21)$$

7.3.1 Caracterización macro-homogénea

Típicamente, las capas de catalizador en celdas de combustible PEM se preparan mediante la síntesis de una mezcla uniforme de carbono recubierto con nanopartículas de platino y de ionómero que se disuelven en un disolvente. Esta mezcla uniforme se llama tinta de catalizador. Una fina capa de tinta catalítica se

recubre sobre a la membrana y se seca. El disolvente se evapora durante el secado, dejando una capa delgada de recubrimiento de catalizador que es por lo general de $10 - 50 \mu m$ de espesor. La caracterización macro-homogénea asume que cualquier volumen de control dentro de la capa de catalizador consiste en una mezcla porosa uniforme de platino soportado sobre carbono y ionómero. Esto se representa esquemáticamente en la Figura 7. Modelos basados en la estructura macro-homogénea asumen que la concentración de oxígeno en la fase de ionómero es uniforme en toda la mezcla. Por lo tanto, $C_{O_2,mem}$ en la ecuación (19) es igual a la concentración de oxígeno dentro del ionómero en la superficie, es decir:

$$C_{O_2,mem} = \frac{RT_{cell}}{H_{O_2,mem}} C_{O_2,r} \quad (22)$$

donde, $C_{O_2,r}$ es la concentración de oxígeno en los espacios vacíos dentro del volumen de control; $H_{O_2,mem}$ es la constante de Henry para el oxígeno entre la membrana y el aire. Esta suposición ignora completamente el hecho de que la concentración de oxígeno disminuye desde la superficie a los sitios activos del catalizador debido a la difusión y la reacción.

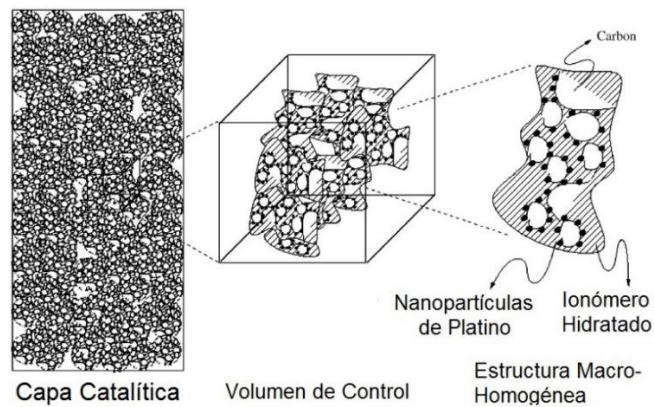


Figura 7. Caracterización macro-homogénea de la capa catalítica

7.3.2 Caracterización de aglomerados esféricos

La caracterización de aglomerados esféricos asume que las partículas de catalizador forman aglomerados que son de forma esférica. La Figura 8 muestra un aglomerado esférico aislado. Una fina capa de ionómero también se supone en la parte superior del aglomerado (Middleman E., 2002, Lee S.J., et al., 1998, Liu F., et al., 2003). Una ventaja con esta caracterización es que el agua producida en los sitios de reacción puede ser convenientemente acomodada. Una aproximación simple es asumir que el agua producida en los sitios de reacción difunde hacia la superficie del aglomerado formando una capa fina que luego participa en procesos de evaporación o condensación. El espesor de la capa de agua puede estar relacionado con la acumulación local y podría variar a través de la capa de reacción.

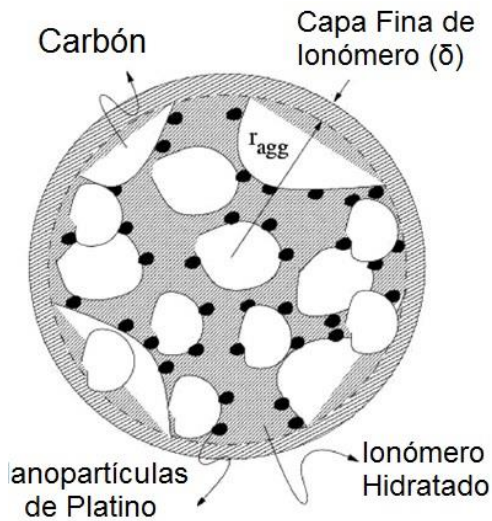


Figura 8. Caracterización de aglomerados esféricos

Usando la caracterización de aglomerado esférico, una forma de determinar la tasa volumétrica de consumo de oxígeno dentro de la capa de catalizador es escribir ecuaciones de balance de especies dentro de un aglomerado esférico y resolver para el $C_{O_2,mem}$ como una función del radio del aglomerado. Posteriormente, la tasa volumétrica de consumo de oxígeno se puede calcular basado en el flujo a partir del perfil de concentración de oxígeno en el interior del ionómero o aglomerado esférico y la densidad del número de aglomerados esféricos dentro de la capa de catalizador. Sin embargo, este método es muy intensivo computacionalmente (Rao R., et al., 2006), ya que requiere la solución de las ecuaciones de balance de las especies dentro de un aglomerado esférico para cada volumen de control dentro de la capa de catalizador. Con el fin de reducir el tiempo para los cálculos, se adoptó el método del cálculo del módulo de Thiele y del factor de efectividad. Por otra parte, también se asume un perfil lineal

para la concentración de oxígeno disuelto dentro de la película de ionómero. A pesar de que el supuesto de perfil lineal introduce alguna inexactitud para el cálculo del flujo, este método particular, se adoptó anteriormente (Lin G., et al., 2004, Sun W., et al., 2005) y demostró ser una buena aproximación para las predicciones. El consumo de oxígeno dentro de la capa de catalizador se puede escribir como:

$$R_{O_2} = -\zeta k_{rxn} C_{O_2}|_{ns} \quad (23)$$

donde, k_{rxn} es la constante de velocidad dada por:

$$k_{rxn} = \frac{a_a i_0}{n_e F C_{O_2}^s} \exp\left(-\frac{\alpha \eta_r F}{RT}\right) \quad (24)$$

y ζ es el factor de efectividad para una geometría esférica descrito por:

$$\zeta = \frac{3}{\psi^2} (\psi \coth(\psi) - 1) \quad (25)$$

El módulo de Thiele (ψ) en la ecuación anterior está dado por:

$$\psi = r_{agg} \sqrt{\frac{k_{rxn}}{D_{O_2,mem}^{eff}}} \quad (26)$$

donde, r_{agg} es el radio del aglomerado; $D_{O_2,mem}^{eff}$ es la difusividad efectiva del oxígeno en el ionómero dentro del aglomerado esférico.

La concentración de oxígeno en la interfase del aglomerado esférico y el ionómero ($C_{O_2}|_{ns}$) está dada por (Rao, R.M., et al., 2007):

$$C_{O_2}|_{ns} = \frac{RT_{cell}/H_{O_2,mem}C_{O_2,r}}{1 + \frac{\delta_{mem}}{a_1 D_{O_2,mem}} \zeta k_{rxn}} \quad (27)$$

donde δ_{mem} es el espesor de la capa de ionómero; $D_{O_2,mem}$ es la difusividad del oxígeno en la capa de ionómero; a_1 es el área superficial del aglomerado por unidad de volumen de la capa catalítica y está dado por:

$$a_1 = \frac{3}{r_{agg} + \delta_{mem}} \left(1 - \frac{\beta}{\pi}\right) (1 - \epsilon_r) \quad (28)$$

En la ecuación anterior, 2β es el ángulo cubierto por partículas o membrana que se requiere para el flujo de electrones y protones en el aglomerado esférico. La relación β/π es la fracción de área de superficie disponible para el transporte de los componentes gaseosos y agua líquida. Con el fin de reducir el número de parámetros de ajuste en el modelo, β fue tratado como cero en este estudio. La resistencia adicional debido al agua puede ser acomodada en la ecuación (27), que resulta en (Rao, R.M., et al., 2007):

$$C_{O_2}|_{ns} = \frac{RT_{cell}/H_{O_2,mem}C_{O_2,r}}{1 + \left(\frac{\delta_{mem}}{a_1 D_{O_2,mem}} + \frac{\delta_w}{a_1 D_{O_2,w}} \frac{H_{O_2,w}}{H_{O_2,mem}} \right) \zeta k_{rxn}} \quad (29)$$

donde, δ_w es el espesor de la capa de agua; $D_{O_2,w}$ es la difusividad del oxígeno en agua líquida; $H_{O_2,w}$ es la constante de Henry entre agua líquida y aire. El espesor de la capa de agua está dado por:

$$\delta_w \approx \frac{\epsilon_r S_r}{a_1} \quad (30)$$

Por la estequiometría de la reacción, la cantidad de agua producida en el cátodo es dos veces la cantidad de oxígeno consumida, entonces, la ecuación de conservación para el agua líquida puede ser escrita como:

$$-\nabla \cdot \mathbf{N}_w - 2R_{O_2} + R_w = 0 \quad (31)$$

Los iones de hidrógeno producidos en el ánodo pasan a través de la membrana y llegan a los sitios catalíticos activos en el cátodo. Escribiendo la ecuación de conservación de carga en un elemento de la capa catalítica:

$$-\nabla \cdot \mathbf{j}_r + n_e F R_{O_2} = 0 \quad (32)$$

donde, $\mathbf{j}_r$ es la densidad de corriente local en la capa catalítica del cátodo. Para describir el transporte de los iones de hidrógeno en la red formada por el ionómero, se considera la ley de Ohm corregida con una conductividad efectiva y un gradiente de potencial del ionómero. Entonces, la densidad de corriente local puede ser escrita como:

$$j_r = -\kappa_{eff} \nabla \phi_r \quad (33)$$

donde, κ_{eff} es la conductividad efectiva del ionómero en la capa catalítica la cual está relacionada con la fracción de volumen ocupada por el ionómero en la capa catalítica (ϵ_{mem}) y la conductividad del ionómero (κ_{mem}) por (Lin, G., et al., 2004):

$$\kappa_{eff} = \epsilon_{mem}^{3/2} \kappa_{mem} \quad (34)$$

Sustituyendo la ley de Ohm en la ecuación (32):

$$\epsilon_{mem}^{3/2} \kappa_{mem} \nabla^2 \phi_r + n_e F R_{O_2} = 0 \quad (35)$$

La densidad de corriente de la celda (i_{cell}) puede ser calculada por integración del flux de iones de hidrógeno en la interfaz de la capa catalítica del cátodo y la membrana:

$$i_{cell} = \frac{1}{w_{cell} L} \int_{y=0}^{y=L} \left[-\epsilon_{mem}^{3/2} \kappa_{mem} \frac{\partial \phi_r}{\partial x} \Big|_{x=c} \right] w_{cell} dy \quad (36)$$

7.3.2 Expresiones para ϵ_r , ϵ_{mem} y δ_{mem}

La caracterización de aglomerados esféricos puede ser usada para derivar las expresiones para ϵ_r , ϵ_{mem} y δ_{mem} como función de los parámetros físicos y experimentales de la capa catalítica, tales como espesor (t_{RL}), área (a_{RL}) fracción en peso del platino sobre el carbón (f_{pt}), carga de catalizador (m_{pt}) y fracción en

peso del ionómero (f_{mem}). La fracción de volumen ocupada por los poros en la capa catalítica se define mediante la siguiente ecuación:

$$\epsilon_r = \frac{v_V}{v_{RL}} = 1 - \frac{v_s}{v_{RL}} \quad (37a)$$

$$\epsilon_r = 1 - \frac{v_s}{v_{RL}} \quad (37b)$$

El volumen de los sólidos en la capa catalítica puede ser definido como la suma total de los volúmenes de carbón, platino y ionómero, entonces:

$$v_s = v_C + v_{pt} + v_{mem} \quad (38)$$

Escribiendo los volúmenes de carbón, platino y ionómero en términos de sus masas y densidad:

$$v_s = \frac{w_C}{\rho_C} + \frac{w_{pt}}{\rho_{pt}} + \frac{w_{mem}}{\rho_{mem}} \quad (39)$$

Las siguientes definiciones son usadas para las fracciones másicas de platino y ionómero:

$$f_{pt} = \frac{w_{pt}}{w_{pt} + w_C} \quad (40)$$

$$f_{mem} = \frac{w_{mem}}{w_{pt} + w_C + w_{mem}} \quad (41)$$

Resolviendo las ecuaciones (40) y (41) para w_c y w_{mem} , respectivamente, y sustituyendo en la ecuación (39):

$$v_s \frac{f_{pt}}{w_{pt}} = \frac{f_{pt}}{\rho_{pt}} + \frac{1 - f_{pt}}{\rho_c} + \frac{f_{mem}}{(1 - f_{mem})\rho_{mem}} \quad (42)$$

El volumen de la capa catalítica (v_{RL}) en la ecuación (37b) es el producto del área de la sección transversal (a_{RL}) y el espesor (t_{RL}). Sustituyendo v_s y v_{RL} en la ecuación (37b):

$$\epsilon_r = 1 - \frac{1}{f_{pt}} \left[\frac{f_{pt}}{\rho_{pt}} + \frac{1 - f_{pt}}{\rho_c} + \frac{f_{mem}}{(1 - f_{mem})\rho_{mem}} \right] \frac{w_{pt}}{a_{RL} t_{RL}} \quad (43a)$$

$$\epsilon_r = 1 - \frac{1}{f_{pt}} \left[\frac{f_{pt}}{\rho_{pt}} + \frac{1 - f_{pt}}{\rho_c} + \frac{f_{mem}}{(1 - f_{mem})\rho_{mem}} \right] \frac{m_{pt}}{t_{RL}} \quad (43b)$$

La fracción de volumen ocupada por el ionómero en la capa catalítica está dada por:

$$\epsilon_{mem} = \frac{v_{mem}}{v_{RL}} \quad (44a)$$

$$\epsilon_{mem} = \frac{1}{v_{RL}} \frac{w_{mem}}{\rho_{mem}} \quad (44b)$$

Resolviendo para w_{mem} la ecuación (41) y luego sustituyendo en la ecuación (44b) y utilizando la ecuación (40):

$$\epsilon_{mem} = \frac{1}{v_{RL}\rho_{mem}} \frac{f_{mem}}{1 - f_{mem}} \frac{w_{pt}}{f_{pt}} \quad (45a)$$

$$\epsilon_{mem} = \frac{1}{t_{RL}\rho_{mem}} \frac{f_{mem}}{1 - f_{mem}} \frac{m_{pt}}{f_{pt}} \quad (45b)$$

Realizando un balance de masa para el Nafion:

$$N_{agg}v_{\delta} + N_{agg}v_{agg} \frac{v_{mem}}{v_s} = v_{mem} \quad (46)$$

Donde N_{agg} es el número de aglomerados esféricos en la capa catalítica y v_{δ} es el volumen de ionómero que rodea el aglomerado esférico.

$$v_{\delta} = \frac{4}{3}\pi \left[(r_{agg} + \delta_{men})^3 - r_{agg}^3 \right] \quad (47a)$$

$$v_{\delta} = \frac{4}{3}\pi (3r_{agg}^2\delta_{men} + 3r_{agg}\delta_{men}^2 + \delta_{men}^3) \quad (47b)$$

Como el espesor de ionómero que rodea el aglomerado es relativamente pequeño, se desprecian los términos de orden superior para δ_{men} :

$$v_{\delta} \approx 4\pi r_{agg}^2 \delta_{men} \quad (48a)$$

$$v_{\delta} = A_{agg} \delta_{men} \quad (48b)$$

Despejando v_{RL} la ecuación (37b) y sustituyendo en la ecuación (44a):

$$\frac{v_{mem}}{v_s} = \frac{\epsilon_{mem}}{1 - \epsilon_r} \quad (49)$$

Sustituyendo las ecuaciones (48b), (49) y (44a) en la ecuación (46):

$$N_{agg} A_{agg} \delta_{men} + N_{agg} v_{agg} \frac{\epsilon_{mem}}{1 - \epsilon_r} = v_{RL} \epsilon_{mem} \quad (50)$$

7.4 CONDICIONES DE FRONTERA Y RELACIONES MATEMÁTICAS DEL MODELO

Las relaciones constitutivas y otras relaciones que definen los parámetros involucrados en el modelamiento se muestran en la Tabla 2. Las condiciones de frontera para las diferentes secciones del cátodo están dadas en la Tabla 3.

El gas que entra al cátodo se supone que es una mezcla de aire y vapor de agua sin saturación de agua líquida (CF1). En los límites entre los canales de flujo de gas y la capa difusora, la capa difusora y la capa microporosa, la capa microporosa y la capa catalítica, se impuso la condición de continuidad de las variables y la continuidad de flujo. Las condiciones de frontera 2 y 3 sugieren que la saturación de agua líquida es continua entre los canales de flujo de gas y la capa difusora y que el flujo de agua líquida es igual.

Tabla 2. Relaciones constitutivas

Parámetro	Expresión	Referencia
$D_{i,eff}$	$\epsilon_k^{3/2}(1-s)^{3/2}D_{im}$	
$K_w(s)$	$K_{w0} s$	
a_a	$\frac{m_{pt}a_{pt}}{t_{RL}}$	
$C_{O_2}^s$	$\frac{1.0}{H_{O_2,mem}}$	
$H_{O_2,mem}$	$1.33 \exp\left(-\frac{666.0}{T_{cell}}\right)$	
$H_{O_2,w}$	$5.08 \exp\left(-\frac{498.0}{T_{cell}}\right)$	
$D_{O_2,mem}$	$3.1 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{666.0}{T_{cell}}\right)$	
$D_{O_2,mem}^{eff}$	$\epsilon_{mem}^{3/2} D_{O_2,mem}$	
κ_{mem}	$100.0(0.005139\lambda_w - 0.00326)\exp\left[1268.0\left(\frac{1}{303.0} - \frac{1}{T_{cell}}\right)\right]$ $0.043 + 17.81a_w - 39.85a_w^2 + 36.0a_w^3 \mid 0 < a_w \leq 1$	
λ_w	$14.0 + 1.4(a_w - 1) \mid 1 \leq a_w \leq 3$ $16.8 \mid a_w > 3$	
a_w	$\frac{p_{w,r}}{p_w^{sat}}$	
p_w^{sat}	$\frac{1.02}{1000} T^{-4.9283} 10^{(23.5518 - 2937.8/T)}$	
ρ_{mem}	$\frac{1980 + 32.4\lambda_w}{1 + 0.0648\lambda_w}$	

Tabla 3. Condiciones de frontera

Número	Localización	Condición de frontera	comentario
Canales de flujo de gas			
CF1	$Y = 0$	$C_i = C_{i0}, s_{gc} = 0$	$i = O_2, N_2, H_2O, etOH$
Capa difusora			
CF2	$X = 0, \forall Y$	$C_{i,d} = C_{i,gc}, s_{gc} = K_1 s_d$	Continuidad en la superficie
CF3	$X = A, \forall Y$	$-D_{i,effm} \frac{\partial C_{i,m}}{\partial x} = -D_{i,effd} \frac{\partial C_{i,d}}{\partial x}, N_{w,m} _x = N_{w,d} _x$	Continuidad del flux en la dirección X
Capa microporosa			
CF4	$X = A, \forall Y$	$C_{i,d} = C_{i,m}, s_d = K_2 s_m$	Continuidad en la superficie
CF5	$X = B, \forall Y$	$-D_{i,effm} \frac{\partial C_{i,m}}{\partial x} = -D_{i,effr} \frac{\partial C_{i,r}}{\partial x}, N_{w,m} _x = N_{w,r} _x$	Continuidad del flux en la dirección X
Capa catalítica			
CF6	$X = B, \forall Y$	$C_{i,r} = C_{i,m}, s_m = K_3 s_r, -\epsilon_{mem}^{3/2} \kappa_{mem} \frac{\partial \phi_r}{\partial x} = 0$	Continuidad en la superficie en la dirección X, flux de iones $H^+ = 0$
CF7	$X = C, \forall Y$	$-D_{i,effr} \frac{\partial C_{i,r}}{\partial x} = 0, N_{w,r} _x = 0, \phi_r = 0$	Condición de flux igual a cero

Las condiciones de frontera para la saturación de agua líquida (s) necesitan una discusión detallada en este contexto. Se consideró la saturación de entrada del gas como la condición de frontera para esta ecuación. Las ecuaciones de

conservación de agua líquida en la capa de difusión de gas (GDL), capa microporosa (MPL) y la capa catalítica (CL) son de segundo orden en x .

Las condiciones de frontera obvias y bien aceptadas son las de continuidad de flujo en la interfaz formada por la capa catalítica y la capa microporosa (CL/MPL) y la interfaz formada entre la capa microporosa y la capa difusora de gas (MPL/GDL). Se asume condición de flujo igual a cero en la interfaz entre la membrana y la capa catalítica. Se requieren tres condiciones de frontera adicionales, cada una en la interfaz canales de flujo de aire /GDL, en la interfaz GDL/MPL y en la interfaz MPL/CL.

Una revisión de la literatura publicada refleja las diferentes condiciones de contorno adoptadas por diferentes autores. Pasaogullari y Wang (2004) consideran la capa catalítica como una capa ultra fina y por lo tanto se supone que la reacción de reducción de oxígeno tiene lugar en la interfaz de la PEM y la capa difusora. Por lo tanto, sólo se utiliza la continuidad de flujo como una condición de frontera en esta interfaz. En su trabajo, asumen la saturación de líquido en la interfaz entre los canales de flujo y la capa difusora de gas como cero. En el trabajo de He, w., et Al. (2000), el flujo de agua líquida en la interfaz canales de flujo/GDL se consideró igual a cero en la entrada. Los autores también consideraron la capa catalítica como una capa ultra fina, por lo tanto, la condición de continuidad de flujo es suficiente para la interfaz membrana/GDL. En el trabajo de Lin, G. et al. (2004), el transporte de agua líquida en el canal de flujo de gas no

se considera en su modelo unidimensional. La saturación de agua líquida se considera igual en la entrada y a lo largo del canal. En este modelo, el agua líquida en la capa de reacción fue modelada. La ecuación de conservación de agua líquida en la GDL y en la CL es de segundo orden con respecto al parámetro s .

En el posterior trabajo de Lin, G. et al. (2006), se consideraron las mismas condiciones de contorno mencionadas anteriormente. La condición de frontera que pueden ser utilizadas en estas interfaces son las relaciones de saturación de líquido, que son funciones complicadas de las propiedades de la superficie y las condiciones de operación. Una de las discusiones más amplias sobre la saturación de líquido interfacial está dada por Meng, H. (2005). Los autores expresaron la saturación interfacial en la interfaz entre los canales de flujo y la capa difusora de gas como una función de la velocidad del gas en el canal, el ángulo de contacto y la densidad de corriente local.

La transferencia interfacial del agua líquida a la fase vapor se considera en el presente modelo, por lo tanto, una parte del agua líquida se transfiere a la fase de vapor a medida que fluye a través de la capa de reacción, la capa microporosa y la capa de difusión en el canal de flujo. Mientras la presión de saturación no sobrepase la presión de operación, el agua líquida que se transfiere a la fase de vapor permanece en esta fase. Por lo tanto, es poco probable que afecte la saturación en la interfaz. Así que:

$$X = 0, \forall Y \quad S_{gc} = f_1(S_d, \theta, u_y) \quad (51)$$

Se requieren pruebas experimentales detalladas para determinar una función de este tipo para un sistema particular. Un procedimiento detallado se puede encontrar en el trabajo de Zhang, F.Y. et al. (2006). En este modelo, por simplicidad, se asume una relación lineal entre S_{gc} y S_d .

$$X = 0, \forall Y \quad S_{gc} = K_1 S_d \quad (52)$$

donde K_1 es una constante. Esta constante es siempre menor que 1 y podría ser utilizada en cualquiera de los lados de la ecuación para mantener la saturación s (que es una fracción de volumen) menor a 1. Del mismo modo la saturación en la interfaz GDL / MPL dependerá de la humectabilidad de las superficies de ambas. Así que:

$$X = A, \forall Y \quad S_{bs} = f_2(S_m, \theta_1, \theta_2) \quad (53)$$

donde θ_1 y θ_2 son los ángulos de contacto de sustrato y la capa de difusión, respectivamente. Si el medio es hidrófilo, $\theta < 90^\circ$ mientras que, para un medio hidrófobo, $\theta > 90^\circ$. La velocidad del gas en el medio poroso puede afectar también a la saturación de la interfaz. En el presente trabajo, la velocidad de la fase gas se consideró insignificante. En ausencia de cualquier dato experimental, y por simplicidad, aquí también se da una relación lineal entre S_d y S_m :

$$X = A, \forall Y \quad S_{bs} = K_2 S_m \quad (54)$$

Donde K_2 es una constante. Por razones similares, una de las condiciones de frontera en la interfase MPL / CL se toma como:

$$X = B, \forall Y \quad S_d = K_3 S_r \quad (55)$$

Donde K_3 es una constante. En este contexto, se puede mencionar que como dP_c/ds se considera constante en este estudio, la dependencia de P_c en la saturación de líquido a diferentes ángulos de contacto no fue modelada de forma explícita. La dependencia más bien se supone constante en este rango de operación y para las mojabilidades superficiales dadas. Aunque el modelo no tiene en cuenta el efecto de variar la hidrofobicidad de la saturación interfacial, el uso de diferentes valores constantes para diferentes capas mejora la capacidad predictiva del modelo de manera significativa.

8. SIMULACIÓN

El modelo propuesto en la sección anterior puede ser resultado de diferentes formas. Un método es resolver las ecuaciones del modelo considerando el voltaje del cátodo, parámetros de diseño y otros parámetros del modelo como entradas y predecir la corriente de la celda o la densidad de corriente. El segundo método es considerar la corriente de la celda como parámetro de entrada junto con los parámetros de diseño y predecir el voltaje del cátodo. Si estudiamos las ecuaciones del modelo cuidadosamente, podemos ver que el voltaje aparece dentro de un término exponencial. Por lo tanto, puede ser menos costoso computacionalmente resolver el modelo usando el primer método, es decir, tratar el voltaje como una entrada y predecir la densidad de corriente.

El modelo para el cátodo en estado estacionario se puede utilizar para estudiar el efecto de varias entradas y parámetros de diseño (Tabla 4 y Tabla 5) en las curvas corriente-potencial y de concentración de especies.

Tabla 4. Parámetros de entrada de la celda de combustible

Parámetro	Valor	Unidades
P_{cat}	≈ 1.0	<i>atm</i>
F_{air}	0.2, 1.5, 2.0	<i>l/min</i>
V_{cat}	0.95 – 0.25	<i>V</i>
T_{cell}	338.15	<i>K</i>
T_{air}	343.15	<i>K</i>
RH_{air}	100.0	%

Tabla 5. Parámetros de diseño de la celda de combustible

Parámetro	Valor	Unidades
w_{ch}	0.002	<i>m</i>
h_{ch}	0.002	<i>m</i>
L	0.07	<i>m</i>
t_{GDL}	350.0×10^{-6}	<i>m</i>
t_{MPL}	450.0×10^{-6}	<i>m</i>
t_{RL}	45.0×10^{-6}	<i>m</i>
n_{ch}	8	
w_{cell}	0.03	<i>m</i>
m_{pt}	0.2	<i>mg Pt cm⁻²RL⁻¹</i>
a_{pt}	20	<i>mg Pt cm⁻²RL⁻¹</i>
f_{pt}	0.20	
f_{mem}	0.25	
ϵ_{bs}	0.70	
ϵ_d	0.50	

Se pueden considerar los parámetros de entrada, tales como, presión de alimentación de aire en el cátodo, humedad del aire de entrada al cátodo, la temperatura del aire de entrada, y la concentración de la alimentación de etanol al cátodo. Adicionalmente se podría estudiar el efecto de los parámetros de diseño tales como dimensiones de la celda, carga de catalizador (m_{pt}), fracción en peso de platino sobre carbono (f_{pt}), y la fracción de peso de ionómero en el interior de la capa de catalizador (f_{mem}).

Por otra parte, el modelo de estado estacionario puede ser usado para estudiar la distribución espacial de la presión parcial o la concentración de las especies, la saturación de agua líquida, y el potencial de fase ionómero dentro de diferentes regiones del cátodo.

El modelo matemático fue resuelto utilizando el método de diferencias finitas centradas exactas de segundo orden utilizando un ordenador y la plataforma Matlab[®] para su resolución.

9. VALIDACIÓN DEL MODELO

Se usaron datos experimentales de curvas corriente – potencial de una celda de combustible para validar el modelo de estado estacionario suministradas por Suresh, N.S. et al. (2011) (Figura 9).

La geometría de la celda de combustible PEM es similar a la ilustrada en la Fig. 5. La celda consta de ocho canales rectos en la placa de grafito y una MEA efectiva de unos 20 cm², ésta se hace funcionar a 65 °C. El diseño y otros parámetros de entrada asociados con los datos experimentales se dan en las Tablas 4 y 5. La curva corriente – potencial de la celda se generan en el rango de tensión de 0-10 A. El cátodo medido contra el electrodo de hidrógeno estándar (SHE) se registró para cada corriente de funcionamiento. Los datos de polarización en estado estacionario se muestran en la Figura 9.

En el modelamiento matemático, varios supuestos se introdujeron para escribir las ecuaciones del modelo. La validez de las hipótesis se verifica mediante la comparación de la simulación correspondiente con los datos experimentales. Los siguientes supuestos de modelado fueron probados: (i) el transporte

regulado por la difusión es mayor dentro de las regiones porosas (capa de difusión, la capa microporosa y capa de catalizador), (ii) el transporte de masa es gobernado simultáneamente por convección y difusión de Knudsen, (iii) la capa de catalizador del cátodo puede caracterizarse utilizando una estructura de aglomerado esférico, con y sin efectos agua líquida.

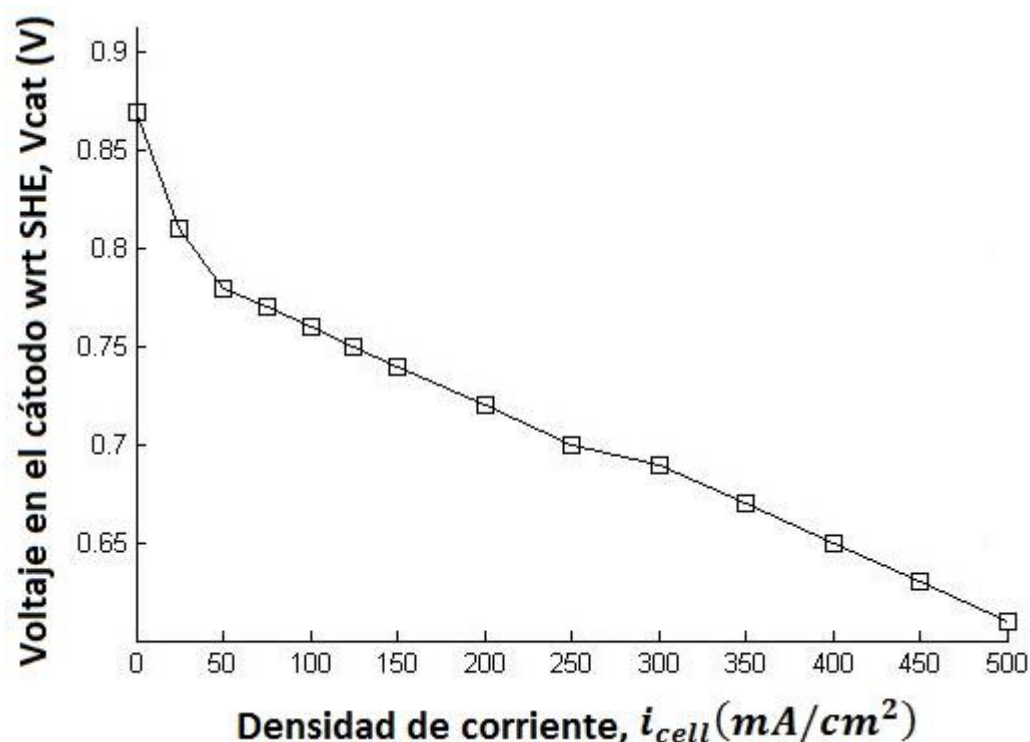


Figura 9. Datos de polarización para el cátodo de la celda de combustible T=65°C, P = 1 atm, RH=0.8, conc. alimentación etanol en el ánodo 2M (Adaptada de Suresh, N.S. et al. (2011))

Se utilizó la curva experimental de corriente potencial en estado estacionario (Figura 9) correspondiente a una concentración de alimentación de etanol de 2M para comparar y afinar las predicciones del modelo. Los parámetros del modelo

utilizados para la predicción de la curva de polarización en estado estacionario se enumeran en la Tabla 6.

Para la obtención de los resultados de la simulación se empleó la herramienta MATLAB, la cual permitió variar el potencial en el contorno externo de la capa difusora del ánodo y recibir la respuesta de la corriente.

Tabla 6. Parámetros del modelo

Parámetro	Valores del caso base (valor final)	Unidades	Referencia
Constantes del modelo			
F	96485.3	$C\ g^{-1}$	
n_e	12		
R	8.314	$J\ g^{-1}\ mol^{-1}/K$	
ρ_c	1.8×10^3	$kg\ m^{-3}$	
ρ_{pt}	21.45×10^3	$kg\ m^{-3}$	
ρ_w	983.21	$kg\ m^{-3}$	
Parámetros del modelo			
r_{agg}	1×10^{-7}	m	Middleman, E. (2002)
i_0	3.72×10^{-5} (3.84×10^{-3}), $V_{cell} \geq 0.79\ V$	$Am^{-2}Pt^{-1}$	Parthasarathy, A. et al. (1992)
	1.1×10^{-2} (3.2×10^{-1}), $V_{cell} < 0.79\ V$	$Am^{-2}Pt^{-1}$	Parámetro de ajuste
α	1.0, $V_{cell} \geq 0.79\ V$	s^{-1}	Parthasarathy, A. et al. (1992)
	0.625, $V_{cell} < 0.79\ V$		
k_c	100.0	s^{-1}	T. las capas Lin et al. (2004)
k_v	100.0	$atm^{-1}s^{-1}$	T. las capas Lin et al. (2004)
K_{w0}	7×10^{-15}	m^2	CL Lin. et al. (2004)
	7×10^{-13}	m^2	MPL Lin et al. (2004)
	7×10^{-13} (1×10^{-10})	m^2	DL. (Par. de ajuste)
K_1	1.0		
K_2	1.0		
K_3	1.0		
$(-dP_c/ds)$	113.68	$N\ m^{-2}$	CL Lin. et al. (2004)
	56.84	$N\ m^{-2}$	MPL Lin et al. (2004)
	56.84 (28.42)	$N\ m^{-2}$	DL. (Par. de ajuste)

Como resultado de la simulación, al comparar los datos calculados con los datos experimentales se pudo demostrar que el modelo se ajusta razonablemente a los

datos experimentales como se muestra en la Figura 10, con un error relativo máximo de 3.28% y un error promedio de 1.10%, con $R^2 = 0.9871$. Se puede observar que cuando la capa de catalizador se caracteriza con aglomerados esféricos y el transporte en las regiones porosas esféricas se asumen por difusión global, las predicciones del modelo coinciden con los datos experimentales. El modelo macrohomogéneo asume que, dentro de un pequeño volumen de control en la capa de catalizador, la concentración disuelta de oxígeno es uniforme en toda la mezcla homogénea de ionómero y platino soportado en carbono. Sin embargo, en el modelo basado en aglomerados esféricos, la concentración disuelta disminuye desde la superficie del ionómero a los sitios activos del catalizador. La Tabla 6 muestra algunos de los parámetros del modelo que se utilizaron como parámetros de ajuste. Los valores finales de los parámetros de ajuste se muestran entre paréntesis en la tabla.

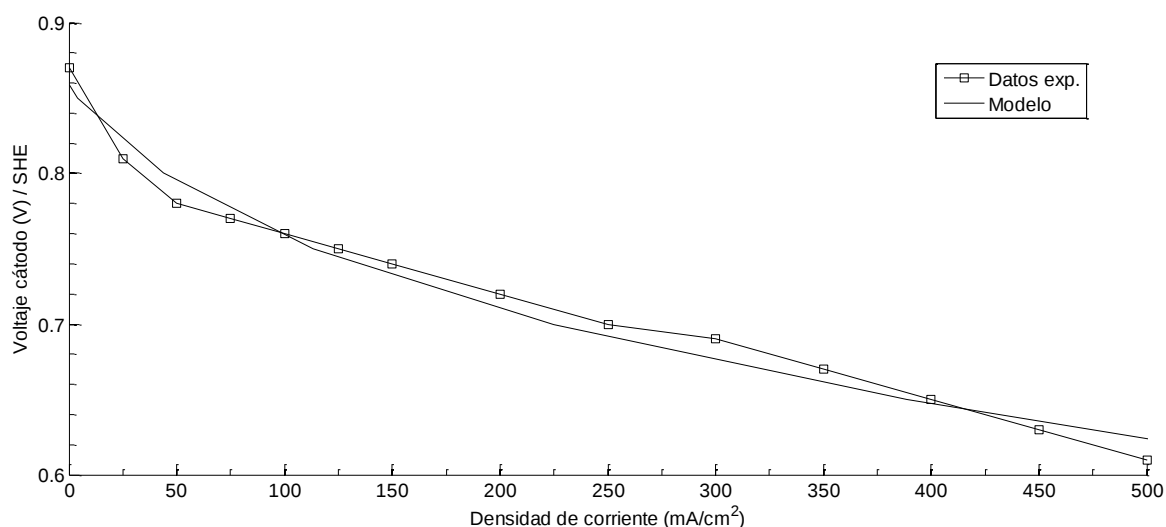


Figura 10. Curva de polarización del cátodo. $T=65^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $RH=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 2M

Los resultados de la simulación predicen razonablemente el comportamiento del cátodo, no se ajustan razonablemente en las zonas de sobrepotencial de activación y de sobrepotencial por transferencia de masa con mayor precisión debido a la inclusión de la expresión para la oxidación del etanol procedente del ánodo por crossover en el cátodo. A bajas densidades de corriente el potencial de circuito abierto disminuye como consecuencia de la oxidación de etanol en la superficie del cátodo, afectando los valores de potencial-corriente en la zona de activación. Cuando las densidades de corriente son altas el sobrepotencial de transferencia de masa cuenta con una contribución representativa del efecto de cruce de etanol, que es la que está asociada a la notable disminución del desempeño de este tipo de dispositivos Rodríguez, A. (2009), Heysiattalab, S. et al. (2011).

La Figura 11 se presenta el perfil de concentración de las especies y el perfil de saturación a lo largo del cátodo, la Figura 12 se muestra el perfil de saturación en las capas del cátodo. Aunque existe un gradiente de concentración, la difusividad del etanol en agua es muy baja donde se puede apreciar un rápido descenso de la concentración a lo largo de la capa microporosa. También se presume que la magnitud de la velocidad generada por el gradiente de presión es pequeña, siendo el transporte de masa por difusión la contribución que domina en este fenómeno. Por lo anterior, el lento transporte de masa afecta de esta forma la generación de corriente debido a la ausencia de reactivo sobre la superficie activa del catalizador.

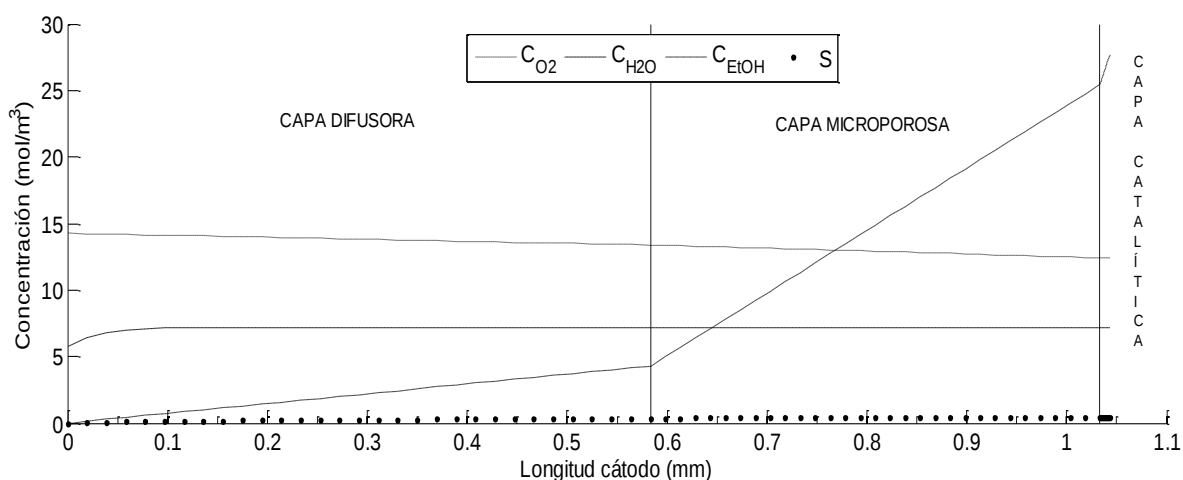


Figura 11. Perfil de concentración a lo largo del cátodo. $T=60^{\circ}\text{C}$, $P=2\text{atm}$, $RH=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M, $V_{\text{cat}}=0.7\text{V}$.

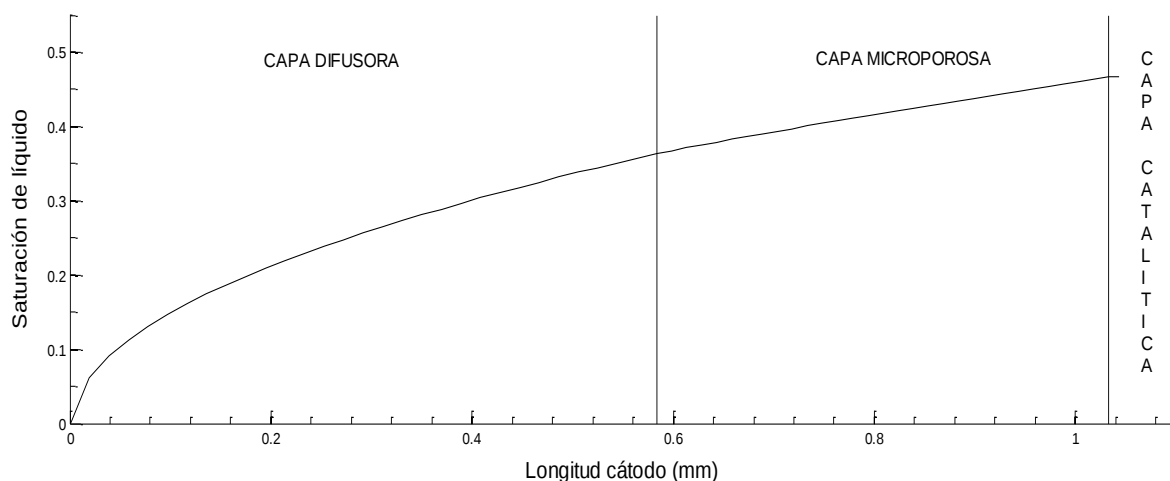


Figura 12. Saturación de líquido a lo largo del cátodo. $T=60^{\circ}\text{C}$, $P=2\text{atm}$, $RH=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M, $V_{\text{cat}} = 0.7 \text{ V}$.

9.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ETANOL

Se encontró que, a mayor concentración de etanol en el alimento, la cantidad de combustible que cruza a través de la membrana es mayor (Figura 13), y el efecto de las corrientes parasitarias debidas a la oxidación de etanol en el catalizador del cátodo se vuelve más representativa (Andreadis, G. M. (2009)), lo que disminuye el desempeño global de la celda por el envenenamiento del catalizador en el cátodo (Figura 14). Demostrando que, es de crucial importancia disminuir el crossover de etanol hacia el cátodo, de modo que se cuente con dispositivos que puedan suministrar una mayor potencia a mayores cantidades de combustible alimentado.

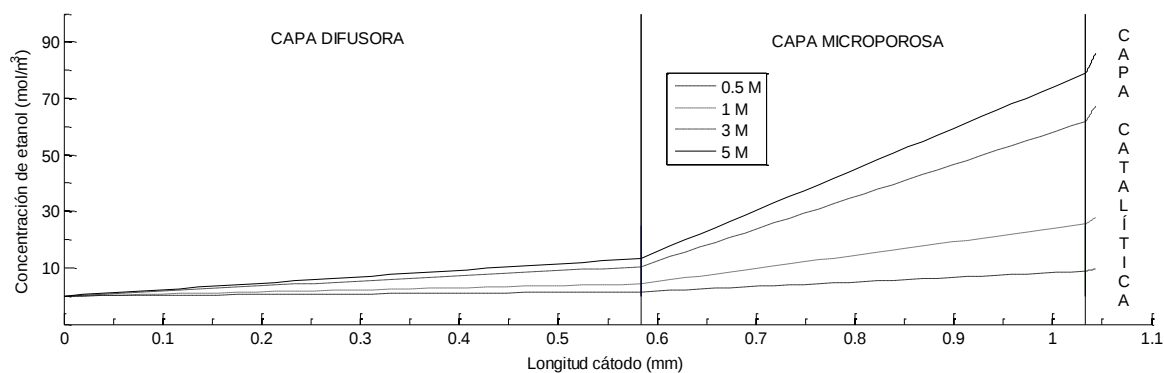


Figura 13. Concentración de etanol en el cátodo a varias concentraciones de alimentación de etanol en el ánodo. $T = 60^{\circ}\text{C}$, $P = 2\text{atm}$, $RH = 0.8$, $V_{\text{cat}} = 0.7\text{ V}$.

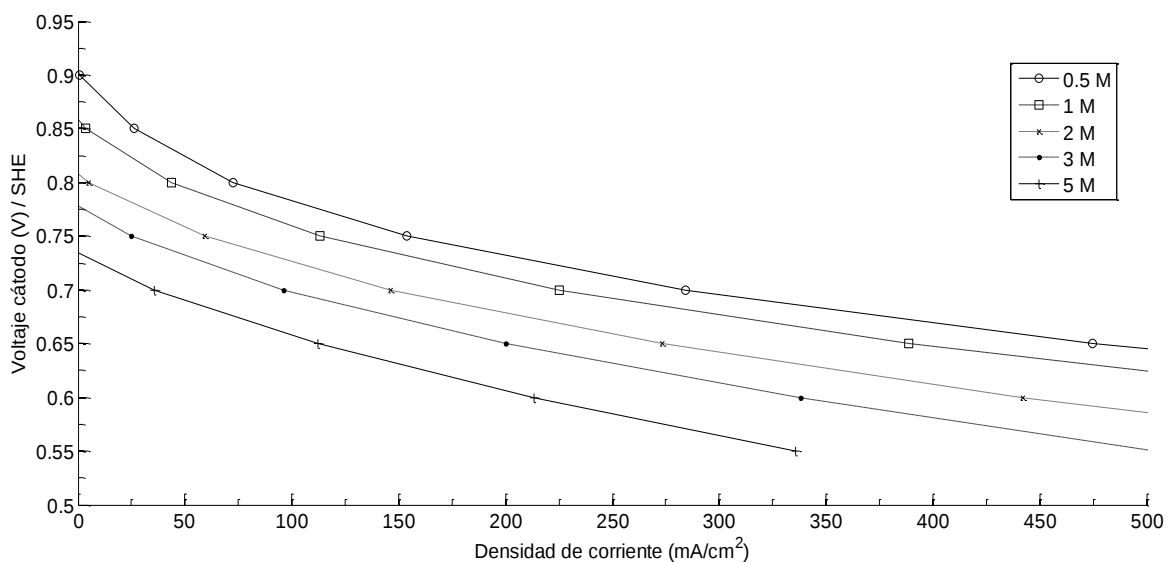


Figura 14. Curva de polarización del cátodo. $P = 60^{\circ}\text{C}$, $P = 2\text{atm}$, $RH = 0.8$

9.2 EFECTO DE LA PRESIÓN Y DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN

La Figura 15 muestra la concentración de oxígeno en el cátodo de la celda de combustible a diferentes presiones de alimentación de aire, como se puede ver, a mayor presión de operación, la concentración de oxígeno es mayor lo que implica mayor cantidad de reactivo disponible para la reacción, por otra parte, a medida que aumenta la presión, la cantidad de agua líquida condensada en la superficie catalítica es mayor, lo que implica un menor número de sitios activos y limitaciones difusionales lo que lleva a una disminución de la eficiencia en el cátodo (Figura 16).

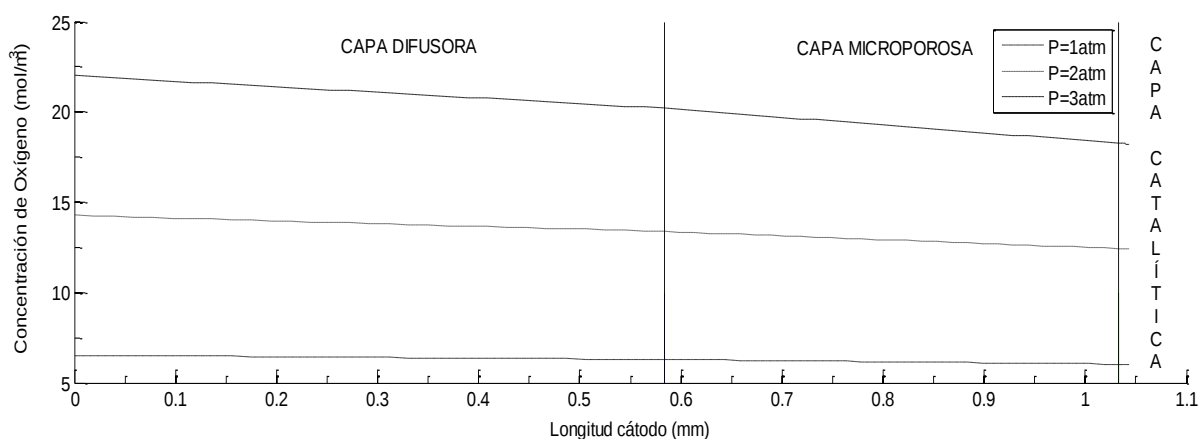


Figura 15. Concentración de oxígeno a lo largo del cátodo. $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M, $V_{\text{cat}} = 0.7 \text{ V}$.

La Figura 17 muestra la concentración de oxígeno a diferentes temperaturas de operación, como es de esperarse, esta concentración de oxígeno disminuye a

medida que aumenta la temperatura, esto debido a la vaporización de agua líquida y etanol proveniente de del crossover a través de la membrana.

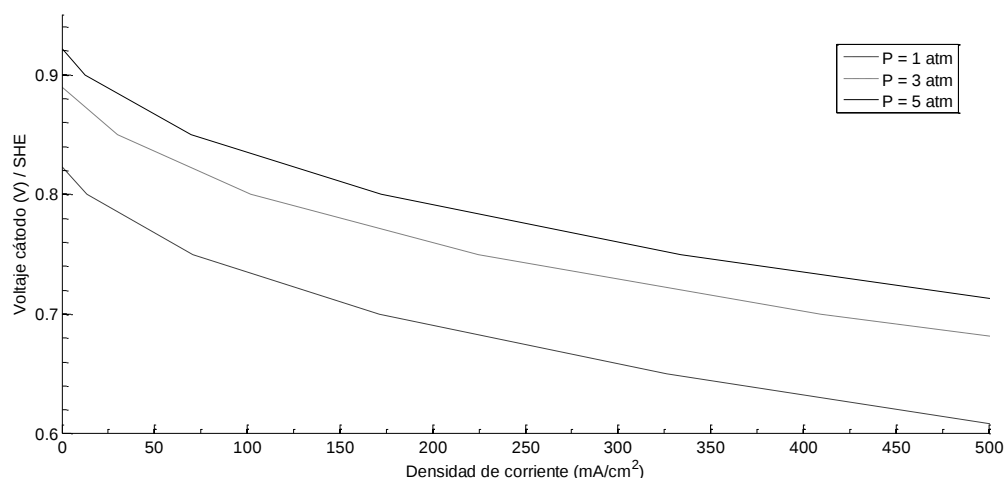


Figura 16. Curva de polarización del cátodo. $P=30^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M

El efecto que tiene la temperatura sobre el desempeño de la celda es considerable, como se puede ver en la Figura 18, cuanto mayor es la temperatura menor será la corriente generada por el sistema. Esto se puede explicar por diferentes razones, la primera es que el incremento en la temperatura favorece la cinética de degradación de etanol en el cátodo, ya que a bajas densidades de corriente se presenta un aumento en el potencial de circuito abierto, y al parecer una disminución en el sobrepotencial de activación. Desde el punto de vista de la transferencia de masa, difusividad se vuelve mayor, lo que representa una cantidad más grande de etanol disponible sobre la superficie de activación del

catalizador anódico y una disminución en las pérdidas asociadas al sobrepotencial por transferencia de masa.

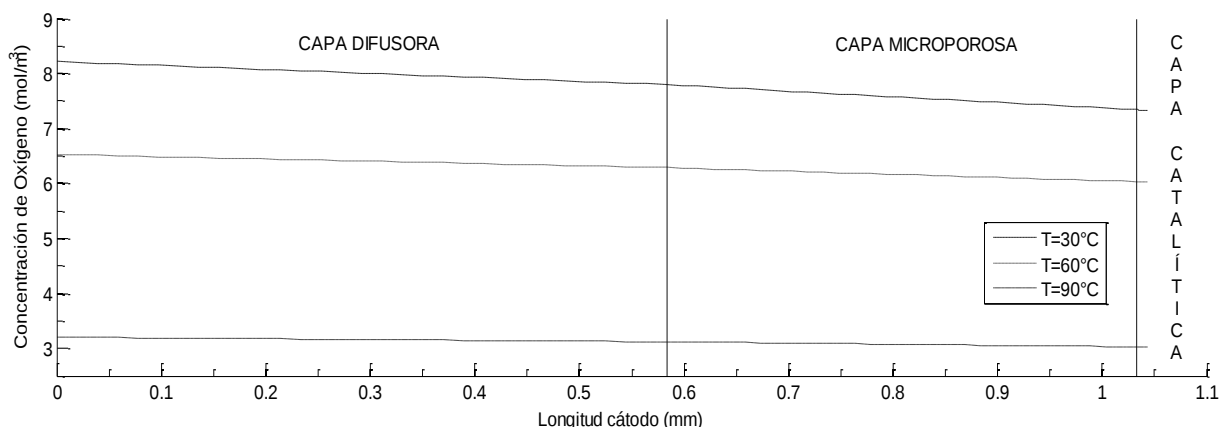


Figura 17. Concentración de oxígeno a lo largo del cátodo. $P=1\text{atm}$, $RH=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M, $V_{\text{cat}} = 0.7\text{ V}$.

Por otro lado, al disminuir la temperatura de operación buscando una mayor concentración de oxígeno en el alimento, se llega a que una disminución excesiva de temperatura no implica un aumento drástico en la eficiencia de operación, esto debido a que la cinética de reacción de oxígeno disminuye por efecto de la temperatura, adicionalmente la cantidad de material en estado líquido aumenta en la capa catalítica, disminuyendo la eficiencia de operación.

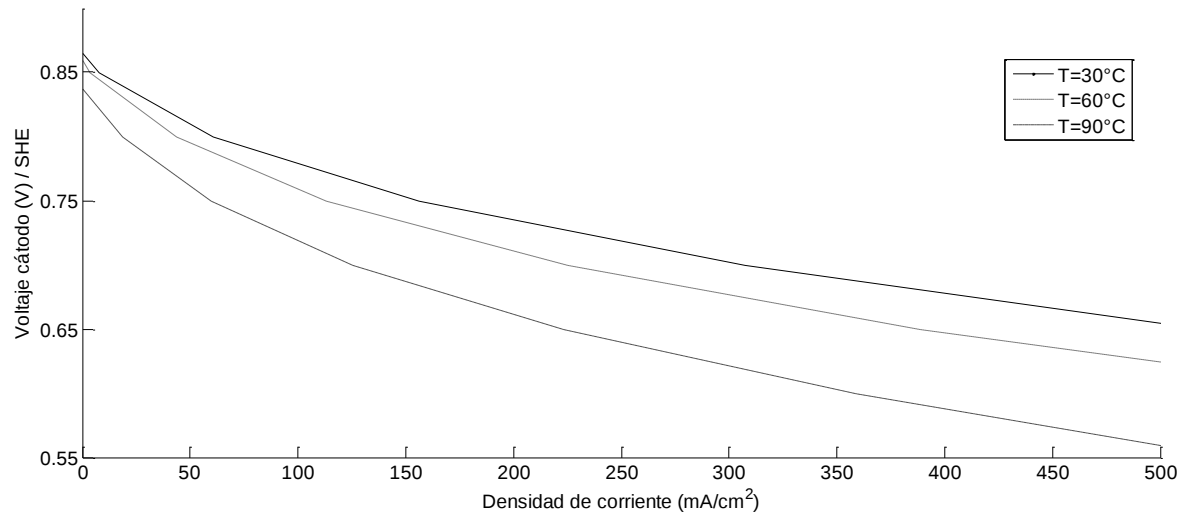


Figura 18. Curva de polarización del cátodo. $P=2\text{atm}$, $RH=0.8$, conc. alimentación etanol en el ánodo 1M

10. CONCLUSIONES

- El modelo propuesto donde se consideró una caracterización de la capa catalítica como aglomerado esférico, la saturación de líquido y el cruce de etanol a través de la membrana, fue capaz de describir satisfactoriamente el comportamiento fenomenológico que ocurre en el interior de un cátodo de una celda de combustible alimentada por etanol
- Las suposiciones hechas en el modelo, las ecuaciones auxiliares y los modelos cinéticos de las diferentes reacciones electródicas mostraron ser apropiados, lo que permitió obtener buen ajuste entre los datos obtenidos en la simulación con respecto a datos reportados en la literatura.
- La capacidad de humectación de las diferentes capas juega un papel muy importante para conseguir el mejor rendimiento de una celda de combustible PEMFC alimentada por etanol.
- Se comprobó que el cruce de etanol a través de la membrana (crossover), afecta de manera significativa la eficiencia de la celda de combustible debido a una mayor saturación de líquido y a la oxidación de etanol en la capa catalítica en el cátodo.

- El modelo predice que el crossover disminuye la eficiencia de la reducción de oxígeno, debido a que los sitios activos de catalizador en el cátodo se envenenan con la presencia de etanol proveniente desde el ánodo por crossover.
- A medida que se aumenta la presión de operación la eficiencia de operación del cátodo aumenta, esto debido a un aumento en la concentración de oxígeno en la superficie catalítica.
- El modelo predice que un aumento en la temperatura disminuye la eficiencia de reducción de oxígeno en el cátodo, esto debido al aumento de la cinética de oxidación de etanol en el cátodo.
- Se sugiere para futuros estudios un enfoque de correlación de las condiciones experimentales para modelar parámetros. Usando estas correlaciones, es posible llevar a cabo estudios de optimización de múltiples parámetros para la optimización del funcionamiento de celdas de combustible.
- Mejoras en el modelo propuesto en el presente trabajo pueden conducir a la utilización de dichos modelos para el diseño de los materiales de construcción de las celdas de combustible que generen un mejor rendimiento.

11. REFERENCIAS

Al-Saleh, M.A., Gultekin, S., Rahman, S.U., Al-Zakri, A. (1995). Modified flooded spherical agglomerate model for gas-diffusion electrodes in alkaline fuel cells, J. Power Sources 55 33–39.

Andreadis, G. M., Podias, A. K. M, Tsiakaras, P. E. (2009). A Model-Based Parametric Analysis of a Direct Ethanol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance, Journal of Power Sources, vol. 194, pp. 397-407.

Antolini, E., Colmati, F., Gonzalez, E. R., (2006). Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts. Electrochemistry Communications, Vol. 9, 3, pp. 398-404.

Antolini E, Gonzalez E.R. (2011) Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. Catal Today 160:28-38

Barbir, F. (2005). PEM Fuel Cells: Theory and Practice. Frano *Barbir*. Academic Press, Technology & Engineering.

Bernardi, D.M., Verbrugge, M.W. (1991). Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE J.* 37 (8) 1151–1163.

Bernardi, D.M., Verbrugge, M.W. (1992). A mathematical model of a solidpolymer-electrolyte fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 139 (9) 2477–2491.

Berning, T., Djilali, N.A. (2003). 3D multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 150 (12) A1589–A1598.

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (1960). *Transport Phenomena*, JohnWiley & Sons Inc, New York.

Blanco, T.C., Pierna, A.R., Barroso, J. (2011) Co-catalytic effect of Rh and Ru for the ethanol electro-oxidation in amorphous microparticulated alloys. *Phys. Status Solidi (c)* Volume 8, Issue 11-12, pages 3187–3190

Camara, G.A., Lima, R.B., Iwasita, T., (2004). Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, 8, pp. 812-815.

Camara, G.A., Iwasita, T., (2005). Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 578, 2, pp. 315-321.

Celiker, H., Al-saleh, M.A., Gultekin, S., Al-Zakri, S. (1991). A mathematical model for the performance of raney metal gas diffusion electrodes, J. Electrochem. Soc. 138 (6) 1671–1681.

Chang, M-H., Chen, F., Teng, H-S. (2006). Effects of two-phase transport in the cathode gas diffusion layer on the performance of a PEMFC, J. Power Sources 160 268 –276.

Choudhury, S.R., Deshmukh, M.B., Rengaswamy, R. (2002). A two-dimensional steady-state model for phosphoric acid fuel cells (PAFC), J. Power Sources 112 137–152.

Cruickshank, J., Scott, K., (1998). The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, Vol. 70, 1, pp. 40-47.

Cutlip, M.B., Yang, S.C., Stonehart, P. (1991). Simulation and optimization of porous gas-diffusion electrodes used in hydrogen/oxygen phosphoric acid fuel cells. II. Development of a detailed anode model, Electrochim. Acta 36 (3/4) 547–553.

Faghri, A. (2006). Unresolved Issues in Fuel Cell Modeling. Heat Transfer Engineering, 27 1 – 3.

Faghri, A., Guo, Z. (2005). Challenges and Opportunities of Thermal Management Issues Related to Fuel Cell Technology and Modeling. *International Journal of Heat Mass Transfer* 48 3891 – 3920.

Faghri, A., Zhang, Y. (2006). *Transport Phenomena in Multiphase Systems*. Elsevier Inc. 4 238 – 303.

Franco, O., (2009). Modelamiento y simulación de la respuesta electroquímica en el ánodo de una celda de etanol directo. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Santiago de Cali: Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Giner, J., Hunter, C. (1969). The mechanism of operation of the Teflon-bonded gas diffusion electrode: a mathematical model, *J. Electrochem. Soc.* 116 (8) 1124–1130.

He, W., Yi, J.S., Nguyen, T.V. (2000). Two-phase flow model of the cathode of PEM fuel cells using interdigitated flow fields, *AIChE J.* 46 (10) 2053–2064.

Heysiattalab, S., Mohsen, S., Safari, M., Keikha, M.M. (2011). Investigation of Key Parameters influence on Performance of Direct Ethanol Fuel Cell, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 17, pp. 727-729.

Jeng, K., Chen, C. (2002). Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode. *J. Power Sources* 112 367-375.

Kulikovsky, A.A. (2003). Quasi-3D modeling of water transport in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 150 (11) A1432–A1439.

Lee, S.J., Mukerjee, S., McBreen, J., Rho, Y.W., Kho, Y.T., Lee, T.H. (1998). Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC cathodes, *Electrochim. Acta* 43 (24) 3693–3701.

Lima, F.H.B., Profeti, D., Lizcano-Valbuena, W.H., Ticianelli, E.A., Gonzalez, E.R., (2008). Carbon dispersed Pt-Rh nanoparticles for ethanol electrooxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 617, 2, pp. 121-129.

Lin, G., He, W., Nguyen, T.V. (2004). Modeling liquid water effects in the gas diffusion and catalyst layers of the cathode of a PEM fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 151 (12) A1999–A2006.

Lin, G., Nguyen, T.V. (2006). A two-dimensional two-phase model of a PEM fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2) A372–A382.

Liu, F., Yi, B., Xing, D., Yu, J., Hou, Z., Fu, Y. (2003). Development of novel selfhumidifying composite membranes for fuel cells, *J. Power Sources* 124 81–89.

Maggio, G. (1999). Modelling of phosphoric acid fuel cell cathode behaviour, J. Appl. Electrochem. 29 171–176.

Meng, H., Wang, C.Y. (2004). Electron transport in polymer electrolyte fuel cells, J. Electrochem. Soc. 151 A358–A367.

Meng, H., Wang, C.Y. (2005). Model of two-phase flow and flooding dynamics in polymer electrolyte fuel cells, J. Electrochem. Soc. 152 A1733–A1741.

Middleman, E. (2002). Improved PEM fuel cell electrodes by controlled selfassembly, Fuel Cells Bull. 9 – 12.

Mosquera, M., Lizcano-Valbuena, W. H., (2009). Modeling of the anode side of a direct methanol fuel cell with analytical solutions. Electrochimica Acta, Vol. 54, 4, pp. 1233-1239.

O'Hayre, R., Won-Cha, S., Collela W., Prinz F.B., (2006). Fuel cell fundamentals. New York: John Wiley & Sons.

Pan, M., Tang, H., Jiang, S., Liu, Z. (2005). Fabrication and Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells by Self-Assembly of Pt Nanoparticles. Journal of the Electrochemical Society 152 (6): A1081-A1088.

Parthasarathy, A., Srinivasan, S., Appleby, A.J. (1992). Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface—a microelectrode investigation, *J. Electrochem. Soc.* 139 (9) 2530–2537.

Pasaogullari, U., Wang, C.-Y. (2004). Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (3) A399–A406.

Pasaogullari, U., Wang, C.-Y. (2004). Two-phase transport and the role of microporous layer in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta.* 49 4359-4369.

Perry, M.L., Newman, J., Cairns, E.J. (1998). Mass transport in gas-diffusion electrodes: a diagnostic tool for fuel-cell cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1) 5.

Rao R.M, Bhattacharyya, D., Rengaswamy, R., Choudhury, S.R. (2007). A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode, *J. Power Sources* 173 375–393.

Rao, R., Madhusudana, R., Rengaswamy. (2006). Dynamic characteristics of spherical agglomerate for study of cathode catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), *J. Power Sources* 158 110–123.

República de Colombia. Consejo Nacional de Política Económica y Social (Conpes 3453). (2006). Esquema de Gestión para la Prestación del Servicio de Energía

Eléctrica en las Zonas No Interconectadas. Bogotá, D.C: Departamento Nacional de Planeación.

República de Colombia. Consejo Nacional de Política Económica y Social (Conpes 3343). (2005). Lineamientos y Estrategias de Desarrollo Sostenible para los Sectores de Agua, Ambiente y Desarrollo Territorial. Bogotá, D.C: Departamento Nacional de Planeación.

Rhey, E., (2003). Fuel Cells: Driving the hydrogen economy. PC Magazine, Vol. 22, 12, pp. 92-94.

Rodríguez, A., (2009). Estimación de parámetros para una celda de combustible de etanol directo. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Santiago de Cali: Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Scott, K., Taama, W., Cruickshank, J. (1997). Performance and modeling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell. J. Power Sources 65 159-171.

Siegel, N.P., Ellis, M.W., Nelson, D.J., von Spakovsky, M.R. (2003). Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry, J. Power Sources 115 81–89.

Song, D., Wang, Q., Liu, Z., Navessin, T., Holdcroft, S. (2004). Numerical study of PEM fuel cell cathode with non-uniform catalyst layer, Electrochim. Acta 50 731–737.

Springer, T.E., Zawodzinski, T.A., Gottesfeld, S. (1991). Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem. Soc.* 138 (8) 2334–2342.

Stockie, J.M., Promislow, K., Wetton, B.R. (2003). A finite volume method for multicomponent gas transport in a porous fuel cell electrode, *Int. J. Numer. Meth. Fluids* 41 (6) 577–599.

Sun, L., Liu, C., Liang, J., Zhu, X., & Cui, T. (2011). A self-pumping and selfbreathing micro direct methanol fuel cell with polymer bipolar plates. *Journal of Power Sources*, 196(18), 7533-7540.

Sun, W., Peppley, B.A., Karan, K. (2005). An improved two-dimensional cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters, *Electrochim. Acta* 50 3359–3374.

Suresh, N.S., Jayanti, S. (2011). Cross-over and performance modeling of liquid-feed Polymer Electrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells, *Int J Hydrogen Energ.* 36 14648-14658

Toshiba., (2008). Frequently asked questions about Toshiba fuel cell technology. Tokyo: Toshiba.

Tsokounoglou, M., Ayerides, G., Tritopoulou, E. (2008): The end of cheap oil: Current status and prospects. *Energy Policy*, 36, 3797-3806.

Vasconcellos, P.C., Souza, D.Z., Ávila, S.G., Araújo, M.P., Naoto, E., Nascimento, K.H., Cavalcante, F.S., Dos Santos, M., Smichowski, P.; Behrentz, E., (2011). Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ at urban and biomass burning sites in São Paulo State, Brazil. *Atmospheric Environment* 45, 5770-5777.

Wang, Q., Eikerling, M., Song, D., Liu, Z. (2004). Structure and performance of different types of agglomerates in cathode catalyst layers of PEM fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 573 61–69.

Wang, Q., Song, D., Navessin, T., Holdcroft, S., Liu, Z. (2004). A mathematical model and optimization of the cathode catalyst layer structure in PEM fuel cells, *Electrochim. Acta* 50 725–730.

Wang, Y., Wang, C. (2005). Transient analysis of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* 50 1307–1315.

Yang, S.C., Cutlip, M.B., Stonehart, P. (1990). Simulation and optimization of porous gas-diffusion electrodes used in hydrogen/oxygen phosphoric acid fuel cells. I. Application of cathode model simulation and optimization of PAFC cathode development, *Electrochim. Acta* 35 (5) 869–878.

Zhang, F.Y., Yang, X.G., Wang, C.Y. (2006). Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2) A225–A232.

Zhao, T. S., Yang, W. W., Chen, R., & Wu, Q. X. (2010). Towards operating direct methanol fuel cells with highly concentrated fuel. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3451-3462.